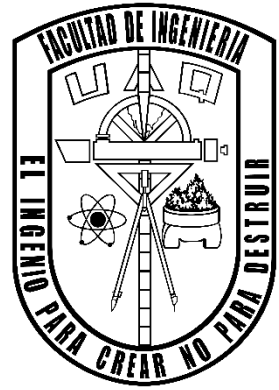


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**



EVALUACIÓN DE MATERIALES FOTOACTIVOS PARA SU APLICACIÓN EN  
VENTANAS INTELIGENTES OBTENIDAS A PARTIR DE SISTEMAS HÍBRIDOS  
DE SÍNTESIS (PLD-SPUTTERING)

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

Presenta

**M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez**

Dirigido por

**Dra. Karen Esquivel Escalante**

Codirigido por

**Dr. Luis Escobar Alarcón**

Santiago de Querétaro, Qro.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de  
Información



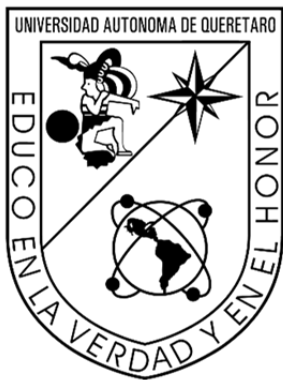
Producción fotoelectroquímica de hidrógeno  
empleando TiO<sub>2</sub>-Pt como catalizador a través de un  
electrolizador tipo PEM.

**por**

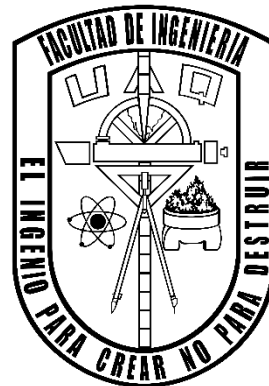
Luis Alejandro Martínez Chávez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

**Clave RI:** IGMAC-230237x-0619-1219



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA**



**TESIS**

**EVALUACIÓN DE MATERIALES FOTOACTIVOS PARA SU APLICACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES OBTENIDAS A PARTIR DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE SÍNTESIS (PLD-SPUTTERING)**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

Presenta

M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez

Dirigido por

Dra. Karen Esquivel Escalante

**Dra. Karen Esquivel Escalante**

Presidente

**Dr. Luis Escobar Alarcón**

Secretario

**Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo**

Vocal

**Dr. José Alonso López Miranda**

Suplente

**Dra. Arely Cárdenas Robles**

Suplente

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

2022

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) en específico a la División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DIPFI), por la formación que me fue proporcionada.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por las facilidades otorgadas para realizar los experimentos necesarios en el desarrollo de esta investigación

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico (beca) para la obtención del grado.

A la Dra. Karen Esquivel Escalante y al Dr. Luis Escobar Alarcón, por el tiempo invertido en mi formación y el apoyo otorgado durante esta etapa y sobre todo por aceptar el reto de dirigir este proyecto de investigación. Les agradezco infinitamente por formarme como doctor y compartir su conocimiento y experiencia. Por ser un modelo de investigador.

Al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo por permitirme aprender y resolver mis inquietudes sobre la difracción de rayos X y estado sólido, por el tiempo y el espacio brindado durante mi formación.

Al Dr. José Alonso López Miranda por la oportunidad de trabajar con él, por resolver mis dudas y sobre todo por la paciencia de explicarme el mundo cuántico a través de la simulación de materiales.

A la Dra. Arely Cárdenas Robles por apoyarme en la última etapa del proyecto, por el espacio en su laboratorio y explicarme detalladamente cada inquietud sobre los procesos electroquímicos.

En especial agradecer a mis amigos y familia quienes estuvieron presentes desde la licenciatura y hasta este punto, que no imaginábamos pero por fin se logró.



## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	11
ABSTRACT .....	12
CAPÍTULO I .....	13
INTRODUCCIÓN GENERAL AL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN .....	13
INTRODUCCIÓN .....	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	16
JUSTIFICACIÓN .....	17
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....	19
Semiconductores .....	19
Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	21
Dióxido de Titanio como fotocatalizador y su modificación .....	23
Métodos de síntesis físicos .....	25
Depósito por láser pulsado .....	26
Pulverización catódica con magnetron .....	28
OBJETIVOS .....	30
Objetivo general .....	30
Objetivos específicos .....	30
CAPÍTULO II .....	31
Películas delgadas de Au-Ag/TiO <sub>2</sub> formadas utilizando un sistema híbrido ablación láser / sputtering. ....	31
MATERIALES Y MÉTODOS .....	32
Obtención del Ti en forma de película delgada mediante la técnica de sputtering asistido por magnetron. ....	32
Modificación de la película de Ti mediante ablación láser .....	32



CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA .....	34
Instrumentación.....	34
Experimentos fotoelectrocatalíticos .....	34
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	37
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
Difracción de Rayos X (XRD).....	38
Espectroscopía Raman .....	40
Espectroscopía UV-Vis.....	43
Perfilometría .....	46
Espectroscopía de Fotoluminiscencia .....	47
Experimentos Fotoelectroquímicos .....	48
Experimentos Fotocatalíticos .....	52
CONCLUSIONES DEL CAPITULO II.....	58
CAPÍTULO III .....	59
Películas delgadas de Bi/TiO <sub>2</sub> formadas utilizando un sistema de ablación láser por haces cruzados. ....	59
MATERIALES Y MÉTODOS.....	60
Formación de las películas de TiO <sub>2</sub> modificadas con nanopartículas de bismuto por ablación láser.....	60
CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA.....	62
Instrumentación.....	62
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	63
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	63
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	65
Difracción de Rayos X (DRX).....	68
Espectroscopía Raman .....	69



Espectroscopía UV-Vis.....	72
Espectroscopia de Fotoluminiscencia .....	74
CONCLUSIONES DEL CAPITULO III.....	80
CONCLUSIONES GENERALES .....	81
PERSPECTIVAS .....	82
REFERENCIAS .....	83
ANEXOS .....	95
ANEXO I. Determinación del tamaño de cristalito por el método de Williamson-Hall. .....	95
ANEXO II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	96
ANEXO III. Determinación del espesor y el índice de refracción por el método de Goodman. ....	97
ANEXO IV. Gráficos de Tauc de los materiales multicapa Bi/TiO <sub>2</sub> . ....	98
ANEXO IV. Gráficos de XPS. ....	99



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del modelo de bandas para un metal (Au), un semiconductor (TiO <sub>2</sub> ) y un aislante (SiO <sub>2</sub> ).....	19
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> . (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita. ...	21
Figura 3. Diagrama del modelo de bandas del TiO <sub>2</sub> en su fase anatasa y rutilo. .	22
Figura 4. Esquema del proceso fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> su fase cristalina anatasa, en el que se ilustran los procesos que llevan a la creación de pares electrón-hueco los cuales producen especies reactivas. ....	23
Figura 5. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser.....	27
Figura 6. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por magnetron sputtering.....	28
Figura 7. Películas delgadas obtenidas M1= Au/TiO <sub>2</sub> , M2= Ag/TiO <sub>2</sub> y M3= Au-Ag/TiO <sub>2</sub> .....	33
Figura 8. Ensamble de los electrodos y su montaje en la celda fotoelectroquímica. ....	35
Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de Ag (a) y Au (b) .....	37
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> modificadas con a) Au, b) Ag y c) AuAg. ....	38
Figura 11. Gráficos W–H de las películas delgadas modificadas con (a) Au, (b) Ag y (c) Au-Ag.....	39
Figura 12. Espectros Raman para las películas delgadas modificadas con oro (Au) y plata (Ag).....	40
Figura 13. Ampliación del modo vibracional a 144 cm <sup>-1</sup> (Eg). ....	41
Figura 14. Ampliación del modo vibracional a 515 cm <sup>-1</sup> (Eg) para la película modificada con a) plata (Ag) b) oro (Au) y c) oro y plata (Au-Ag). ....	42
Figura 15. Espectros de absorbancia para las películas delgadas con Au y Ag...	43
Figura 16. Espectro de transmitancia para las películas delgadas con Au y Ag...	44
Figura 17. Gráficos de Tauc para películas delgadas modificadas con a) oro (Au) y b) plata (Ag).....	45





Figura 18. Espesor medido por perfilometría de una de las películas depositadas. .....	46
Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de películas de TiO <sub>2</sub> con nanopartículas de Ag, Au y Au-Ag. ....	47
Figura 20. Voltamperogramas de los fotoánodos de TiO <sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, en presencia y ausencia de luz UV; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino. ....	48
Figura 21. Voltamperogramas lineales de los fotoánodos de TiO <sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, con Luz, sin Luz y en modo switch; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino. ....	50
Figura 22. Espectro de absorbancia del colorante verde de malaquita. ....	52
Figura 23. Espectros de absorbancia del colorante verde de malaquita usando los fotoánodos con Au, Ag y Au-Ag en procesos Electroquímicos (23a, 23c y 23e) y Fotoelectroquímicos (23b, 23d y 23f) a diferentes tiempos de reacción. ....	53
Figura 24. Comparación de la decoloración de la solución de colorante verde malaquita a pH = 1 por los fotoánodos en las pruebas EC y FEC. ....	54
Figura 25. Sistema de Ablación Láser por haces cruzados. ....	60
Figura 26. Esquema de la configuración multicapa preparada de TiO <sub>2</sub> -Bi .....	61
Figura 27. Micrografías de las multicapas para cada posición de sustrato. Preparadas utilizando: 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2. ....	64
Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser. ....	65
Figura 29. Distribución de tamaño de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser. ....	66
Figura 30. Difractogramas de las películas delgadas modificadas con Bi utilizando 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2. ....	68
Figura 31. Espectros Raman de las multicapas Bi/TiO <sub>2</sub> en las posiciones del sustrato (a) S1 y (b) S2. ....	70



Figura 32. Espectros Raman de (a) multicapa preparados usando 300 pulsos en Bi para la posición del substrato S2, (b) y (c) su deconvolución en dos regiones diferentes. ....	71
Figura 33. Espectros de transmitancia de las multicapas de Bi/TiO <sub>2</sub> para la posición del substrato (a) S1 y (b) S2. ....	72
Figura 34 Espectros de fotoluminiscencia para películas delgadas de TiO <sub>2</sub> /Bi/TiO <sub>2</sub> . ..	74
Figura 35. Perfil de concentración en profundidad de la muestra preparada usando 200 pulsos de Bi en la posición S1. ....	75
Figura 36. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S1. ....	76
Figura 37. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S2. ....	78
Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de la región de energía de enlace correspondiente a Bi4f para las películas delgadas con a) 30, b) 100 y c) 200 pulsos de bismuto en la posición S1, y con d) 30, e) 100 y f) 200 pulsos de bismuto en la posición S2. ....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de depósito mediante ablación láser para la modificación con oro y plata. ....	33
Tabla 2. Valores de la constante de velocidad ( $K_{Obs}$ ) para los diferentes fotoánodos aplicados a los procesos EC y FEC. ....	56
Tabla 3. Propiedades ópticas calculadas para las multicapas Bi/TiO <sub>2</sub> depositadas en ambas posiciones de substratos. ....	73





UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## RESUMEN

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor ampliamente utilizado, estudiado y sintetizado haciendo uso de diferentes metodologías. Mediante la modificación de este material puede ser usado en fotocatalisis, tratamiento de aguas, baterías, etc. En el presente trabajo de investigación, se muestra el procedimiento experimental y los resultados de la obtención de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con metales.

Se utilizó un sistema híbrido que combina ablación láser con pulverización catódica (PLD-Sputtering) para obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas, individual y simultáneamente, con Au y Ag. Para investigar el efecto de la incorporación del metal en  $\text{TiO}_2$  y su efecto en la actividad fotocatalítica, se utilizó un colorante como modelo de estudio. Las películas formadas se caracterizaron mediante las espectroscopías UV-Vis, fotoluminiscencia y Raman, así como por difracción de rayos X por haz paralelo. Los resultados mostraron que se obtuvieron películas con nanopartículas de Au y Ag, con un tamaño de cristalito promedio de 18 nm. Los resultados de las pruebas fotocatalíticas usando luz ultravioleta (UV) y aplicando un voltaje eléctrico de 4.8 V mostraron que después de 1 h, se logró una decoloración de hasta el 80% del verde malaquita.

Una configuración de ablación láser por haces cruzados fue usada para preparar películas delgadas de Bi/ $\text{TiO}_2$  en dos sustratos ubicados en diferentes posiciones. Las nanoestructuras de Bi se depositaron intercalándose con las capas de  $\text{TiO}_2$ , lo cual se hizo ablacionando de manera alternada los blancos de  $\text{TiO}_2$  y Bi. Con el propósito de obtener nanoestructuras de bismuto con diferente tamaño y forma se varió el número de pulsos (30, 100, 200 y 300) para formar cada capa de Bi. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró que, con un menor número de pulsos, se obtuvieron nanopartículas (NPs) casi esféricas. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) reveló que las capas de  $\text{TiO}_2$  no se vieron afectadas debido a la presencia de bismuto. La espectroscopía Raman mostró los modos vibracionales característicos de la fase de rutilo del  $\text{TiO}_2$ . La Espectroscopía Ultravioleta-Visible revela que no se presentan cambios sustanciales en los espectros de transmitancia indicando propiedades ópticas similares de los diferentes depósitos. Finalmente, los espectros de emisión de fotoluminiscencia indican que la posición del sustrato en la cámara de depósito afecta la estructura electrónica del material.

**Palabras clave:** Semiconductores, Pulverización Catódica, Ablación Láser, Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )



## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is widely used, studied, and synthesized semiconductor material using different methodologies. By a modification of the  $\text{TiO}_2$ , it can be applied in different applications such as photocatalysis, water treatment, batteries, etc. In this research work, the procedure and results of obtaining metal modified  $\text{TiO}_2$  thin films are shown.

A hybrid system that combines laser ablation with magnetron sputtering (PLD-Sputtering) was used to deposit  $\text{TiO}_2$  thin films modified, individually and simultaneously, with Au and Ag. To investigate the effect of the metal incorporation in titanium and its impact on the photocatalytic activity, a dye was used as a study model. The deposited films were characterized by UV-Vis, photoluminescence, and Raman spectroscopies, as well as by parallel beam X-ray diffraction. The results showed that films with Au and Ag nanoparticles were obtained, with an average crystallite size of 18 nm. The photocatalytic test results using UV-Vis showed that, after 1 h of applying a 4.8 V electric voltage, a discoloration of up to 80% of malachite green (MG) was achieved, using ultraviolet (UV) light.

A crossed beam pulsed laser deposition configuration was used to prepare nanocomposites Bi/ $\text{TiO}_2$  thin films on two substrates located in different positions. The Bi nanostructures were deposited by intercalating with the  $\text{TiO}_2$  layers, this was done by alternately ablating the  $\text{TiO}_2$  and Bi targets. In order to obtain bismuth nanostructures with different sizes and shapes, a different number of pulses was used (30, 100, 200 and 300) to form each Bi layer. Transmission Electron Microscopy (TEM) showed that at lower number of pulses, nearly spherical nanoparticles (NPs) were obtained. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) revealed that the  $\text{TiO}_2$  layers were not affected due to the bismuth presence. Raman Spectroscopy showed vibrational features characteristic of the rutile phase for the titania layer. The Ultraviolet-Visible Spectroscopy reveals that no substantial changes are presented in the transmittance spectra indicating similar optical properties of the different deposits. Finally, the photoluminescence emission spectra indicate that the substrate position in the deposition chamber affects the electronic structure of the material.

**Keywords:** Semiconductors, Magnetron Sputtering; Laser Ablation; Thin films; Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ ).



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN GENERAL AL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua y el aire causada por las diversas actividades antropogénicas y se ha convertido en una preocupación global por provocar problemas ambientales, sociales, económicos y de salud, entre otros [1]. Un tipo de contaminantes que ha comenzado a causar preocupación en los últimos años son los denominados contaminantes emergentes (CE). Entre los contaminantes emergentes se encuentran los fármacos, pesticidas, productos de cuidado personal, y colorantes, entre otros [2], [3]. Una alternativa para la eliminación de este tipo de contaminantes de las aguas residuales, son los denominados procesos de oxidación avanzada (POA) [4]. Los POA se definen como aquellos procesos que involucran la generación del radical hidroxilo para el tratamiento de aguas residuales. Entre los POA se encuentra la fotocatalisis utilizando semiconductores donde el radical hidroxilo se genera por procesos fotoquímicos y ha demostrado una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Los POA presentan algunas ventajas sobre las tecnologías convencionales para la eliminación de CE, entre las que se pueden mencionar su amplia gama de aplicabilidad, alta velocidad y en algunos casos la mineralización completa de los contaminantes, esto es, su conversión a  $\text{CO}_2$  y agua como productos finales, siendo inocuos al medio ambiente [5].

Durante la última década hay una tendencia en aumento sobre el interés y el desarrollo de proyectos de investigación que proponen nuevos métodos de síntesis o la modificación de procesos actuales para la obtención de distintos tipos de materiales, entre ellos los semiconductores [6]–[8], con el propósito de que estos tengan propiedades que los hagan más eficientes en diferentes procesos como la fotocatalisis, generación de energía y paneles solares, entre otros [9]. Una vertiente de las investigaciones se centra en que estos materiales aprovechen recursos naturales como la luz del sol para producir una reacción y convertirla en energía o en un producto que pueda ser aprovechado en procesos posteriores, además se han realizado estudios buscando incrementar la separación de cargas para disminuir la tasa de recombinación, así como para reducir la energía de banda prohibida del semiconductor [10].



La forma en la que estos materiales son preparados puede variar sus propiedades dependiendo de la técnica que se emplea [11]. Existen procesos químicos y físicos mediante los cuales es posible obtener semiconductores en forma de nanopartículas, materiales nanoestructurados o en forma de películas delgadas. Independientemente del proceso, es posible favorecer la obtención de estos materiales de diferentes maneras con el propósito de modificar sus propiedades fisicoquímicas. En particular los materiales semiconductores en forma de película delgada, han logrado destacar en distintas aplicaciones como celdas solares, baterías, fotocatalisis y como sensores de gas, gracias a sus propiedades ópticas y electrónicas, la cristalinidad que poseen, su tamaño de partícula y área superficial [12]–[18].

Uno de los procesos que se destaca por su versatilidad para la obtención de semiconductores en forma de películas delgadas es utilizando métodos basados en plasmas, estos procesos consisten en técnicas físicas que requieren cámaras bajo condiciones de alto vacío en las cuáles se produce un plasma, y se pueden formar materiales desde nanómetros hasta micras de tamaño, que poseen propiedades que pueden ser distintas a sus atributos en forma macroscópica o de bulto [19], [20]. Este tipo materiales en forma de película delgada están siendo estudiados para su aplicación potencial en dispositivos tecnológicos, como las ventanas inteligentes, las cuales pueden definirse como una película delgada formada sobre un substrato, normalmente vidrio, que tiene la capacidad de modificar sus propiedades superficiales, ópticas y electrónicas en cuanto recibe un estímulo energético [21].





## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen diferentes materiales semiconductores que son utilizados en una amplia gama de aplicaciones y son de gran interés por sus propiedades, tales como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que es utilizado en fotocatalisis, baterías, paneles solares, y como sensores de gas, entre otros [22], [23].

El proceso fotocatalítico para la generación del par electrón-hueco, consiste en electrones de la banda de valencia ( $B_v$ ) que interactúan con fotones de longitudes de onda correspondientes al espectro ultravioleta y cercano al espectro visible (300-800 nm), y como consecuencia saltan a la banda de conducción ( $B_c$ ), generando un hueco en la banda de valencia. Uno de los inconvenientes de trabajar con  $\text{TiO}_2$  se debe a la rápida recombinación del par electrón-hueco, el cual tiene un tiempo de vida muy corto (del orden de ns), lo cual promueve la recombinación de cargas e impide que los electrones y los huecos generados participen en reacciones de oxidación y reducción, por lo que su eficiencia es muy baja [24], [25].

Además, debido al valor de su banda prohibida ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  no pueden usarse con luz solar, ya que únicamente pueden excitarse con luz ultravioleta ( $\lambda = 100\text{-}400 \text{ nm}$ ) y esta representa un 3% de la radiación solar, por lo que para poder activarlo con luz solar se requiere disminuir el valor de su banda prohibida, con el objetivo de generar la separación de cargas en sus bandas energéticas y que subsecuentemente los portadores de carga participen en reacciones oxidación y reducción, lo que sería ideal debido a que la luz solar no tiene costo [26]. El valor de su banda prohibida limita el uso del  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones como fotocatalisis solar y celdas fotovoltaicas [23], [27]. Un inconveniente más se presenta en la forma en la que es empleado, generalmente se obtienen estos materiales en forma de polvos que al ser usados en procesos de fotocatalisis, suspendidos en una solución, se requiere un proceso extra para la recuperación del material, el cual no siempre se recupera en su totalidad, lo que representa una pérdida constante de material que termina representando una desventaja de su uso [28], [29].



## JUSTIFICACIÓN

Entre los procesos para modificar las propiedades de los semiconductores se han propuesto la incorporación de impurezas, la mezcla de fases, el dopado con metales y no-metales; Algunos de estos procesos se pueden lograr mediante el acoplamiento de técnicas de síntesis y el desarrollo de nuevos métodos de obtención de materiales, lo que ha abierto un área de oportunidad en la cual los semiconductores pueden ser obtenidos en diferentes formas y por distintos métodos, modificando en consecuencia sus propiedades fisicoquímicas [30]–[32]. Cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con algún metal noble o de transición, este puede ampliar la respuesta del material en el espectro Visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Asimismo se promueve una mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, debido a que la relación entre la separación de cargas y la velocidad de recombinación disminuyen [33]. Algunos metales, como el platino, oro y plata funcionan como trampas de electrones generando estados virtuales energéticos en las bandas de valencia y conducción, evitando el efecto de recombinación del par electrón-hueco [34], [35].

En términos generales, el  $\text{TiO}_2$  es principalmente usado en forma de polvo, sin embargo, el uso de polvo podría tener asociados algunos problemas, entre los que se pueden mencionar: la recuperación del material en forma de polvo de la solución en que se utiliza, la aglomeración de partículas finas suspendidas en la solución, además, requiere ser irradiado con luz de longitudes de onda cuya energía sea mayor o igual al valor de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  y un problema adicional es la longitud de recombinación del par electrón-hueco, la cual en  $\text{TiO}_2$  es de 10-100 nm, lo que impone una restricción adicional al tamaño útil de las partículas de polvo [36]–[38]. Lo que ha llevado a explorar el uso del  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada.

El  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada es transparente para la luz visible, y es aplicado en procesos de fotocátalisis en distintas superficies como concreto, vidrios o ventanas para el tratamiento de agua y purificación del aire [39], [40]. El uso de este tipo de materiales en forma de películas delgadas resuelve algunos de los problemas mencionados anteriormente, al estar adherida a un sustrato no existe el problema de su recuperación de la solución tratada, no existe el problema de



aglomeración, las películas delgadas se pueden fabricar con espesores típicamente desde decenas hasta centenas de nm de manera controlada, adicionalmente, se reduce la dispersión de luz y se incrementa su transmisión a través de la solución al no haber partículas suspendidas, una ventaja importante es que la cantidad de material utilizado es sustancialmente menor, típicamente se utilizan masas del orden de decenas a centenas de microgramo, esto significa al menos dos órdenes de magnitud menores a las cantidades utilizadas en el caso de polvos en el que las masas son del orden de miligramos [26]. Una de las ventajas de tener el  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre un sustrato, es que puede ser utilizado como electrodo en procesos de fotoelectrocatalisis [22], [41].

En los últimos años los procesos físicos de formación de materiales utilizando plasmas han mostrado excelentes resultados en la obtención y modificación de semiconductores en forma de películas delgadas [28], [30], [31], [42]–[44]. Es importante mencionar que las técnicas que utilizan plasmas permiten la formación de materiales que usualmente no se formarían bajo condiciones experimentales comunes, pues en estos casos se usan condiciones extremas de presión y temperatura lo cual favorece la obtención de fases metaestables de los materiales, mismas que serían difíciles o imposibles de obtener mediante otras técnicas [45]. El uso de plasmas con especies de alta energía cinética permite la obtención de películas delgadas de alta densidad y buena adherencia al sustrato, adicionalmente esta característica del plasma permite crecer películas delgadas con estructura cristalina, aun en sustrato a baja temperatura evitando la necesidad de tratamientos térmicos post-depósito. Los materiales a partir de  $\text{TiO}_2$  obtenidos utilizando estas técnicas muestran un mayor eficiencia en procesos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, como la degradación de compuestos orgánicos debido a la modificación de sus propiedades ópticas y electrónicas, además promueven su potencial aplicación en dispositivos como ventanas inteligentes [40], [46].



# FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

## Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo al modelo de teoría de bandas en conductores, aislantes y semiconductores [47], [48]. Los semiconductores se encuentran, entre los conductores y los aislantes, ya que dependiendo de las condiciones (temperatura, presión, campos magnéticos, entre otros) pueden comportarse como un conductor o un aislante [3],[4]. Los semiconductores están caracterizados por la denominada banda prohibida ( $E_g$ ) que es la brecha energética que separa la banda de valencia de la banda de conducción [26], [47]. La mayoría de los semiconductores tiene un valor de banda prohibida en un rango de energía de 0.1 a aproximadamente 6 eV, donde los fotones con suficiente energía pueden promover electrones de las bandas de valencia llenas, a las bandas de conducción vacías (Figura 1) [51].

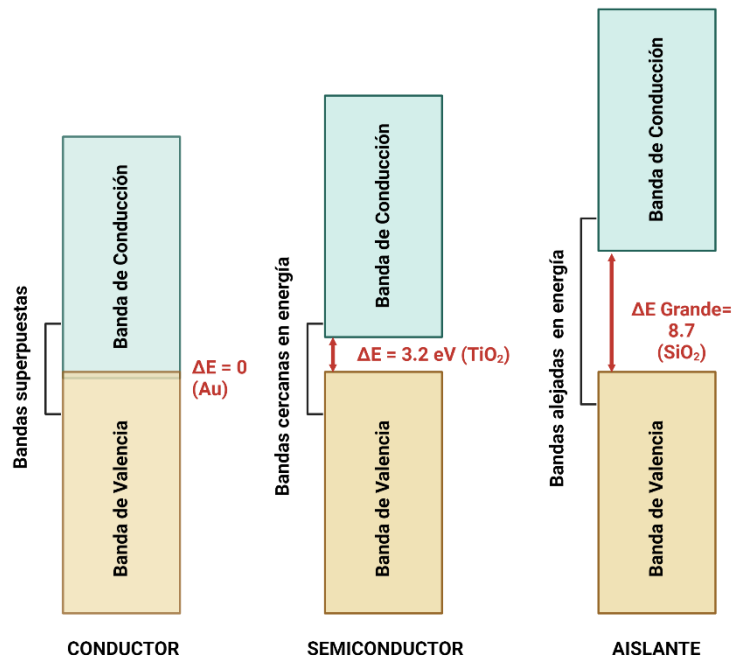


Figura 1. Diagrama del modelo de bandas para un metal (Au), un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) y un aislante ( $\text{SiO}_2$ ).

La interacción de un campo de radiación electromagnética con los electrones de la banda de valencia de un semiconductor produce un par electrón-hueco, esta separación de cargas es una propiedad que distingue a los semiconductores, sobre los aislantes y conductores [52]. La atracción entre el electrón y el hueco hace que su movimiento esté correlacionado y el par electrón-hueco resultante es conocido como excitón [53]. Además de la producción de excitones, la interacción de la luz con el semiconductor puede producir diferentes efectos que pueden ser ampliamente estudiados, parte de la radiación que recibe puede absorberse o dispersarse, mientras que el resto puede transmitirse a través de la muestra. Algunas de las ondas electromagnéticas absorbidas pueden disiparse como calor o volver a emitirse a una frecuencia diferente produciendo por ejemplo un efecto de fotoluminiscencia, mientras que la dispersión inelástica de la luz se conoce como dispersión Raman. Por otra parte, la cantidad de radiación que absorbe un material se denomina absorbancia y la fracción o porcentaje de radiación incidente que atraviesa una muestra para ciertas longitudes de onda se denomina transmitancia [54]. Como resultado, los espectros ópticos de los semiconductores proporcionan una rica fuente de información sobre sus propiedades electrónicas [55].

Una de las razones por las que este tipo de materiales son tan útiles en diferentes aplicaciones, se debe a que sus propiedades eléctricas pueden modificarse significativamente mediante la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas u otros tipos de defectos [56], [57]. La capacidad para controlar los defectos o impurezas en un material semiconductor a menudo determina si se puede utilizar en distintos campos de estudio como celdas solares, catálisis o tratamiento de aguas [22], [46]. Para controlar la cantidad y la naturaleza de los elementos que modifican al semiconductor, normalmente se necesitan procesos controlados para obtener el material semiconductor, luego las impurezas se pueden añadir ya sea durante el proceso de síntesis o en un proceso posterior. Existe una extensa literatura dedicada al estudio de la incorporación de impurezas en semiconductores [28], [58]–[60].

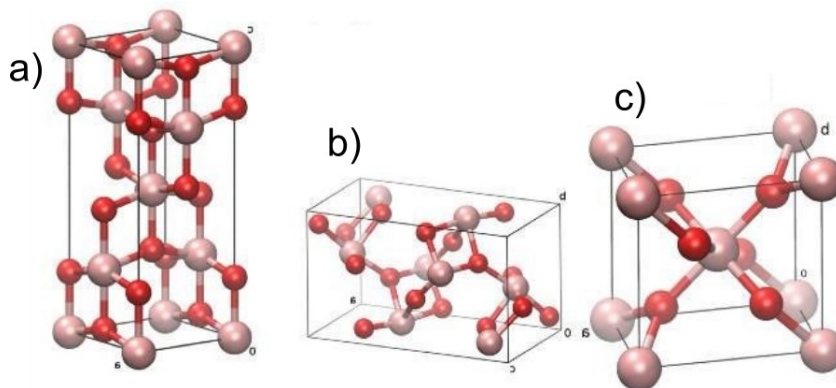


## ***Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)***

Uno de los semiconductores más comunes es el TiO<sub>2</sub>, el cuál ha sido ampliamente estudiado y usado para la degradación de compuestos orgánicos debido a sus propiedades físicas y químicas, como su área superficial, tamaño y distribución de partícula, porosidad, valor de banda prohibida y sus fases cristalinas [61], [62].

El TiO<sub>2</sub>, es un semiconductor activo solo bajo irradiación UV, ya que debido al valor de su banda prohibida solo puede absorber longitudes de onda menores a aproximadamente 400 nm, además, es anfótero y estable químicamente [63]. Además, es un material ampliamente investigado por sus propiedades físicas, ópticas y electrónicas [64]. Es utilizado en electrónica, sensado de gases, pigmento en productos cosméticos y en la industria de la cerámica como recubrimiento antimicrobiano [65].

El dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 2a-c), siendo el rutilo la fase cristalina estable [23]. La estructura cristalina de la fase anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> corresponde al sistema tetragonal, mientras que la fase brookita de TiO<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina ortorrómbica [66].



*Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>. (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita.*

El TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador se usa principalmente en la fase cristalina anatasa, debido a que al tener una mayor energía de brecha prohibida puede reducir el proceso de recombinación del par electrón-hueco favoreciendo un mayor grado de hidroxilación superficial que producirá más radicales hidroxilo y, en consecuencia, la degradación de más moléculas orgánicas. Cuando este material es irradiado con

fotones que tienen una longitud de onda en el rango UV cercano, produce pares electrón-hueco en sus bandas energéticas, permitiéndole participar en reacciones Redox [67], [66]. El  $\text{TiO}_2$  tiene un valor de banda prohibida de 3.2 eV (387 nm) para la fase anatasa y 3.0 eV (413 nm) para la fase rutilo (Figura 3) [68].

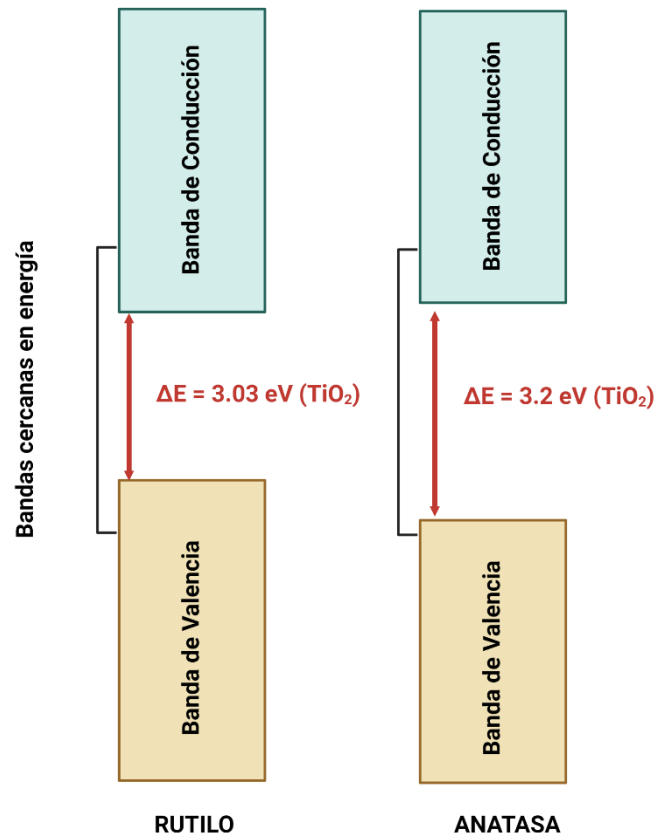
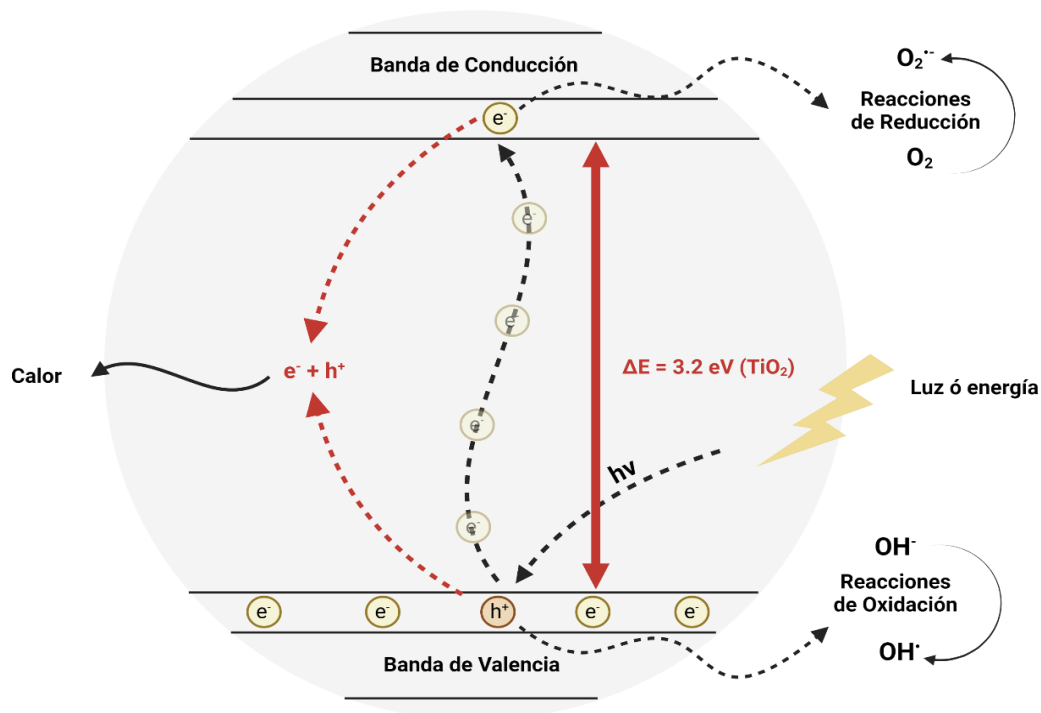


Figura 3. Diagrama del modelo de bandas del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa y rutilo.

## ***Dióxido de Titanio como fotocatalizador y su modificación***

Debido a sus propiedades, el  $\text{TiO}_2$  es usado principalmente para degradar moléculas orgánicas en efluentes acuosos [69]. El mecanismo principal del proceso fotocatalítico, consiste en pasar de moléculas orgánicas complejas a moléculas simples como dióxido de carbono y agua, es decir, su mineralización [70], [71]. El mecanismo de acción es el que se representa en la Figura 4.

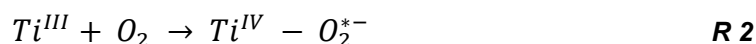


*Figura 4. Esquema del proceso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  su fase cristalina anatasa, en el que se ilustran los procesos que llevan a la creación de pares electrón-hueco los cuales producen especies reactivas.*

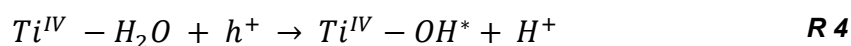
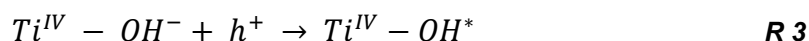
Cuando el  $\text{TiO}_2$  es iluminado con luz de longitud de onda con una energía igual o mayor que su brecha prohibida, se promueven electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un electrón ( $e^-$ ) en la  $B_C$  y dejando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la  $B_V$  (Figura 4). Si el electrón y el hueco migran a la superficie del  $\text{TiO}_2$  sin recombinarse, podrán producir reacciones redox con los compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador [26].



Los electrones reducen los átomos de  $Ti^{IV}$  a  $Ti^{III}$  (**R1**), el cual es nuevamente transformado a  $Ti^{IV}$  si hay aceptores electrónicos (como el oxígeno) disponibles en la superficie (**R2**), produciendo radicales superóxido ( $O_2^{*-}$ ), las reacciones correspondientes se muestran a continuación:



Por el otro lado, el hueco, cargado positivamente, puede combinarse con el electrón de un ion hidroxilo ( $OH^-$ ) y formar radicales hidroxilos ( $OH^*$ ) (**R3**), los huecos también pueden oxidar compuestos orgánicos ( $C_{org}$ ) directamente o a través de la oxidación del agua produciendo radicales hidroxilos ( $OH^*$ ) (**R4-R5**), los cuales pueden reaccionar con los compuestos orgánicos, como se muestra en las siguientes reacciones [72]:



De manera general, el mecanismo de fotocatalisis del  $TiO_2$  se basa en las reacciones que ocurren en la superficie bajo irradiación de luz UV cuyo resultado es la generación de agentes oxidantes y radicales reductores que, por distintas rutas de reacción, son capaces de degradar materia orgánica. Entre los compuestos que pueden ser degradados por el  $TiO_2$  se encuentran aniones inorgánicos, metales pesados, alcanos, alquenos, hidrocarburos alifáticos, aromáticos, compuestos fenólicos, surfactantes, herbicidas y pesticidas, colorantes textiles, microorganismos y toxinas biológicas [72].

A pesar de que la fase cristalina anatasa del  $TiO_2$  exhibe actividad fotocatalítica bajo iluminación de luz en el rango UV cercano, su eficiencia está limitada debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco, ya que solo puede absorber longitudes de onda menores a 387 nm [73]. Los intentos por extender la actividad



fotocatalítica del óxido de titanio hacia el espectro visible se han hecho sustituyendo el  $Ti^{IV}$  en la red cristalina mediante la incorporación de iones metálicos, tales como  $Au^{+1}$ ,  $Au^{+3}$ ,  $Ag^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , entre otros [31], [74]–[78]. Estos metales se incorporan a la estructura del óxido de titanio como impurezas produciendo estados virtuales en las bandas energéticas del óxido de titanio, lo que conlleva a que éste tenga la capacidad de absorber luz en la región visible, además se busca promover la separación de los portadores disminuyendo los procesos de recombinación electrón-hueco [33]. La eficiencia relativa del ion metálico depende si su desempeño electrónico es como mediador en la transferencia de cargas o como estado virtual de recombinación. La capacidad de estos iones pueden funcionar como una trampa de electrones dependiendo de su concentración, su nivel de energía y su distribución entre las partículas [23].

### **Métodos de síntesis físicos**

Los métodos para preparar películas delgadas se clasifican en métodos físicos y métodos químicos denominados depósito físico en fase vapor (PVD, *physical vapor deposition*) y depósito químico en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [79]. El PVD consiste en pasar un material de la fase sólida a la fase gaseosa (vapor) para, posteriormente, condensar el vapor sobre el sustrato, a este proceso se le conoce como “depósito de la película”. Una película delgada puede definirse de manera general como una estructura que tiene una de sus dimensiones muy pequeña en comparación con las otras dos. En la práctica, se consideran películas delgadas aquellos materiales que tienen espesores desde unos cuantos nanómetros hasta algunas micras [80].

Existen diversas maneras para generar el vapor, la más común y simple es calentar el sólido para fundirlo y más adelante evaporarlo, esta es la denominada evaporación térmica. Otra forma es sublimar el sólido directamente a la fase vapor, mediante su bombardeo con partículas energéticas como iones o electrones, en este caso los iones desprenden átomos y/o iones del material sólido llegando incluso a formar un plasma, el siguiente estado de la materia después del gas. Un ejemplo de este tipo de técnica es la denominada pulverización catódica (*sputtering*) en la que se



bombardea el material fuente (llamado “blanco”) con iones energéticos, típicamente de argón, desprendiéndose partículas del blanco como resultado de la colisión, que se depositan sobre el sustrato para formar la película delgada. Otra de las técnicas de PVD de desarrollo se basa en el uso de luz láser de muy alta intensidad para pasar un sólido al estado de vapor mediante la denominada ablación láser; en este caso se hacen incidir pulsos láser de alta potencia sobre el sólido que, como resultado de la interacción, producen un plasma altamente energético utilizado para formar la película delgada [26], [31].

Las técnicas más comunes de PVD son pulverización catódica, ablación láser y depósito por arco al vacío [14]. Un factor esencial en la producción de nanomateriales mediante métodos PVD es explorar las condiciones óptimas para mejorar la calidad del material obtenido y la reproducibilidad de la técnica [81].

### ***Depósito por láser pulsado***

El depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés pulsed laser deposition) es una técnica física para la formación de películas delgadas por plasmas, utiliza láseres pulsados (ns-fs) de alta potencia (del orden de  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) que irradia el blanco para formar nanomateriales con dimensiones que van desde los nm a algunas micras; Tiene varias aplicaciones en la producción de nanopartículas metálicas, cerámicas, recubrimientos para vidrios y polímeros. Además, ha generado intereses científicos para obtener diferentes estructuras con aplicaciones en ingeniería, química, biología y medicina [82].

Un esquema experimental para depositar películas delgadas por ablación láser se muestra en la Figura 5. El blanco y el sustrato se colocan dentro de una cámara de alto vacío en un arreglo geométrico adecuado. El haz láser se enfoca sobre el blanco mediante una lente, haciéndolo pasar por una ventana transparente a la longitud de onda del láser utilizado montada en la cámara. Así se producirá un plasma que se propaga perpendicular a la superficie del blanco y que posteriormente se condensa sobre el sustrato para formar la película delgada.



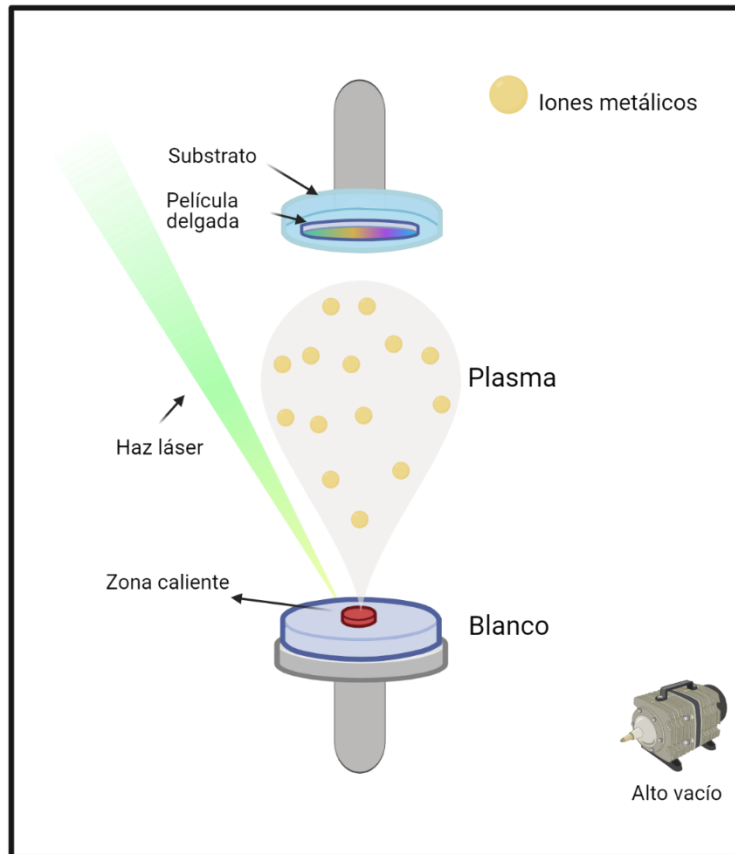
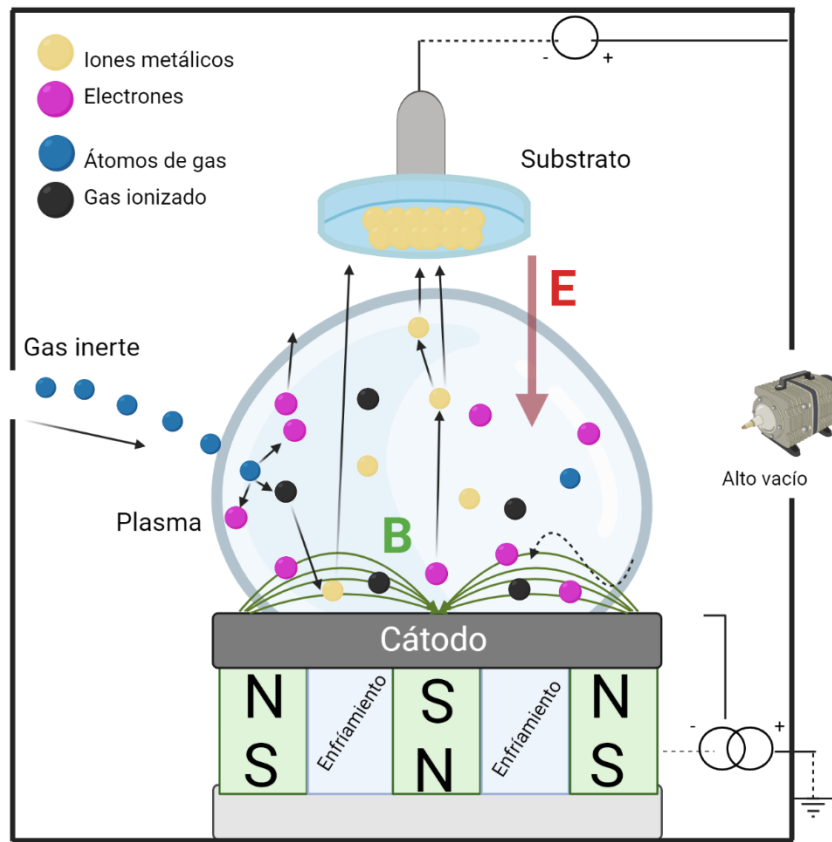


Figura 5. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser.

Cuando un haz de radiación láser incide sobre la superficie del blanco, los electrones presentes en la superficie son excitados por fotones [83]. Como resultado de esta interacción inicialmente se funde el blanco, luego se vaporiza y finalmente el gas se ioniza para producir una mezcla de iones y electrones, resultando un plasma que puede tener tiempos de vida del orden de microsegundos y que posee altas densidades y energías. Consecuentemente, se genera una alta presión durante el proceso de vaporización, también llamada presión de retroceso, que empuja el plasma hacia el sustrato, formando un depósito sobre este [84]. El plasma formado por ablación láser involucra iones que pueden tener energías desde algunos eV hasta valores del orden los keV [26].

## ***Pulverización catódica con magnetrón***

Una de las configuraciones de pulverización catódica más usada es en la que se usa un magnetrón (magnetron sputtering), en la cual se aplica un campo magnético cerca del blanco para concentrar los electrones en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual los iones pulverizan el blanco [13], [85]. El diagrama que ejemplifica la técnica de pulverización catódica con magnetrón se muestra en la Figura 6.



*Figura 6. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por magnetron sputtering.*

El proceso consiste en una descarga eléctrica entre el sustrato y el blanco (ánodo y cátodo) en presencia de un gas noble y un campo magnético (B); Éste último obliga a los electrones a seguir una trayectoria en espiral, y como consecuencia, se produce una colisión entre los electrones y los átomos de gas noble, provocando que los átomos de gas se ionicen para formar un plasma. La presencia de un campo eléctrico (E) obliga a los iones del gas a acelerarse, lo que provoca un bombardeo

del blanco (cátodo), y las partículas que finalmente se liberan se condensan en la superficie del substrato (ánodo) para formar una película delgada del material deseado [20], [86].



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



**FACULTAD**  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## **HIPOTESIS**

El acoplamiento de dos técnicas físicas utilizadas para la formación de depósitos utilizando métodos basados en plasmas (PLD-Sputtering), permitirá modificar las propiedades ópticas de materiales cristalinos fotoactivos en forma de películas delgadas durante su obtención y posterior modificación con partículas metálicas, para su evaluación en procesos fotocatalíticos y su potencial aplicación en ventanas inteligentes.

## **OBJETIVOS**

### ***Objetivo general***

Obtener utilizando las técnicas PLD-Sputtering materiales en forma de película delgada de un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) cristalino, modificado con metales (Au, Ag, Bi) para su potencial uso como ventanas inteligentes.

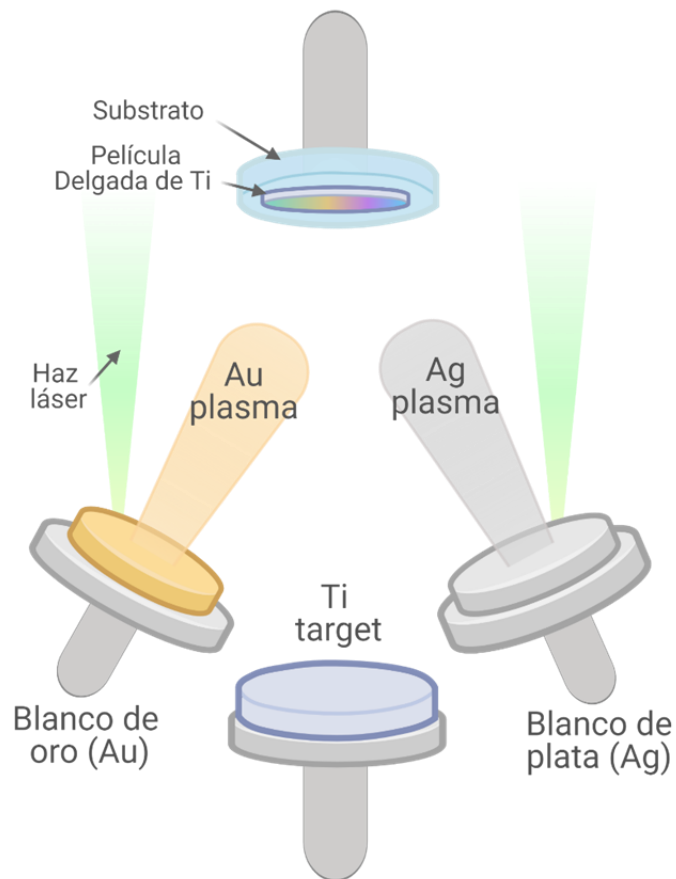
### ***Objetivos específicos***

1. Obtener una serie de películas delgadas mediante las técnicas de Pulverización Catódica y Ablación láser.
2. Modificar las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los depósitos incorporando nanopartículas metálicas ( $M = \text{Au}, \text{Ag}$  y  $\text{Bi}$ ).
3. Caracterizar los materiales para obtener información acerca de sus propiedades fisicoquímicas haciendo uso de diferentes técnicas (Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía Raman, Espectroscopía de Fotoluminiscencia y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).
4. Formar fotoelectrodos para su uso en la celda electroquímica y caracterizarlos utilizando técnicas electroquímicas para determinar sus propiedades.



## CAPÍTULO II

**Películas delgadas de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> formadas utilizando un sistema híbrido ablación láser / sputtering.**





## MATERIALES Y MÉTODOS

Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con Au y Ag se obtuvieron haciendo uso de un sistema híbrido Ablación Láser-Sputtering, siguiendo como base la metodología previamente reportada por [28], [87]. El experimento consistió en la formación de una película delgada de titanio (Ti) mediante la técnica sputtering, y su posterior modificación con nanopartículas metálicas de Au y Ag, haciendo uso de la técnica de ablación láser. Este proceso se realizó para formar 3 películas delgadas, titanio modificado con oro ( $\text{Au/TiO}_2$ ), titanio modificado con plata ( $\text{Ag/TiO}_2$ ) y titanio modificado con oro y plata ( $\text{Au-Ag/TiO}_2$ ). Una vez formadas las películas delgadas, se sometieron a un tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  por 2 horas para promover la obtención de  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa [88].

### ***Obtención del Ti en forma de película delgada mediante la técnica de sputtering asistido por magnetron.***

El proceso de obtención de la película delgada de Ti se llevó a cabo por la técnica de sputtering asistido por magnetron. El blanco usado como cátodo para el depósito fue un blanco de Titanio (Ti) de alta pureza (99.99%, Kurt J. Lesker Company) con 2" de diámetro y 0.25" de espesor. La presión inicial en la cámara de depósito fue de  $5 \times 10^{-5}$  Torr y la presión de trabajo establecida fue de  $2 \times 10^{-2}$  Torr utilizando gas argón de alta pureza. Previo al proceso de pulverizado del blanco, se hizo un pulverizado de limpieza a 200 W durante 10 minutos, después del proceso de limpieza, el blanco fue pulverizado con una potencia de 150 W durante 30 minutos y el material fue depositado en un sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de FTO (Fluorin tin oxide) (1x1", preparado usando un blanco de FTO de alta pureza, 99.99%, Kurt J. Lesker Company). La distancia establecida entre el blanco y el sustrato fue de 12.5 cm. Una vez obtenida la película delgada de titanio, se procedió a depositar sobre esta las nanopartículas de oro, plata y oro-plata.

### ***Modificación de la película de Ti mediante ablación láser***

La modificación con nanopartículas metálicas de la película delgada de Ti obtenida mediante magnetron sputtering se realizó mediante la técnica de ablación láser.



Para depositar las nanopartículas metálicas se usaron blancos de Au y Ag de alta pureza (99.99%, Kurt J. Lesker Company), de 1" de diámetro y 0.25" de espesor. Se uso el tercer armónico (355 nm) de un láser de Nd:YAG (Q-Smart 850, Quantel), focalizando el haz láser mediante una lente plano-convexa de 30 cm de distancia focal. La distancia entre los blancos y el sustrato fue de 7 cm. Durante el proceso de ablación láser el blanco se hizo girar con un motor eléctrico para producir un desgaste uniforme del blanco. En la Tabla 2, se muestra el número de pulsos y la energía láser utilizada para ablacionar cada uno de los metales de manera individual (Figura 7). Para la modificación con ambos metales se usaron las mismas condiciones en forma simultánea.

Tabla 1. Condiciones de depósito mediante ablación láser para la modificación con oro y plata.

<b>Metal</b>	<b>Oro (Au)</b>	<b>Plata (Au)</b>
<b>Energía por pulso láser</b>	18 mJ	26 mJ
<b>Número de Pulsos láser</b>	1000	7000

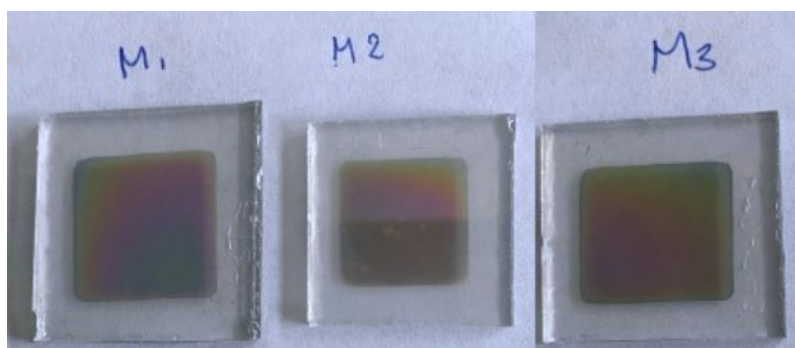


Figura 7. Películas delgadas obtenidas M1= Au/TiO<sub>2</sub>, M2= Ag/TiO<sub>2</sub> y M3= Au-Ag/TiO<sub>2</sub>.

## CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA

### *Instrumentación*

Se caracterizaron las nanopartículas metálicas utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM JEOL 2100). La microestructura de las películas se estudió mediante espectroscopía Raman; los espectros se obtuvieron mediante un sistema micro-Raman (LabRam HR 800), equipado con un microscopio confocal (Olympus BX4); las muestras se analizaron utilizando una longitud de onda de 532 nm a una potencia de 1 mW. La estructura cristalina de las películas delgadas depositadas se determinó mediante un sistema de difracción de rayos X (Rigaku Ultima IV Diffractometer), con la línea de radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda_k = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 30 mA. Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un haz paralelo en una configuración en  $2\theta$ . El haz paralelo incidente se fijó a  $2^\circ$  de la superficie de la muestra, adquiriendo datos de  $2\theta = 5$  a  $80^\circ$  con un detector de estado sólido (D/teX-ULTRA) a una velocidad de  $1^\circ/\text{min}$  y un tiempo de muestreo de 0.02 seg. Las propiedades ópticas de las películas delgadas se estudiaron mediante la espectroscopía de fotoluminiscencia, utilizando un espectrofluorómetro (FluoroMax 4, Horiba Jobyn Ivon) equipado con una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación. Además, la absorbancia y transmitancia óptica de las películas delgadas se midieron con un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), de 200 a 800 nm.

### *Experimentos fotoelectrocatalíticos*

Los ánodos fueron ensamblados cortando un trozo de la película delgada ( $1 \text{ cm}^2$ ) y uniéndola a un alambre de cobre, usando pintura conductora de plata, como contacto eléctrico (Figura 8). La conexión eléctrica entre la película y el alambre de cobre se revistió con resina epóxica para evitar que el alambre de cobre reaccionara con la solución dentro de la celda fotoelectroquímica. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica, la cual consistió en un recipiente de teflón de  $15 \text{ cm}^3$  con una ventana de cuarzo para permitir que la luz UV (404 nm) incidiera directamente sobre el ánodo. Durante los experimentos, se utilizó un flujo de aire ( $1 \text{ L/min}$ ), agitación constante y un electrodo de grafito como cátodo.



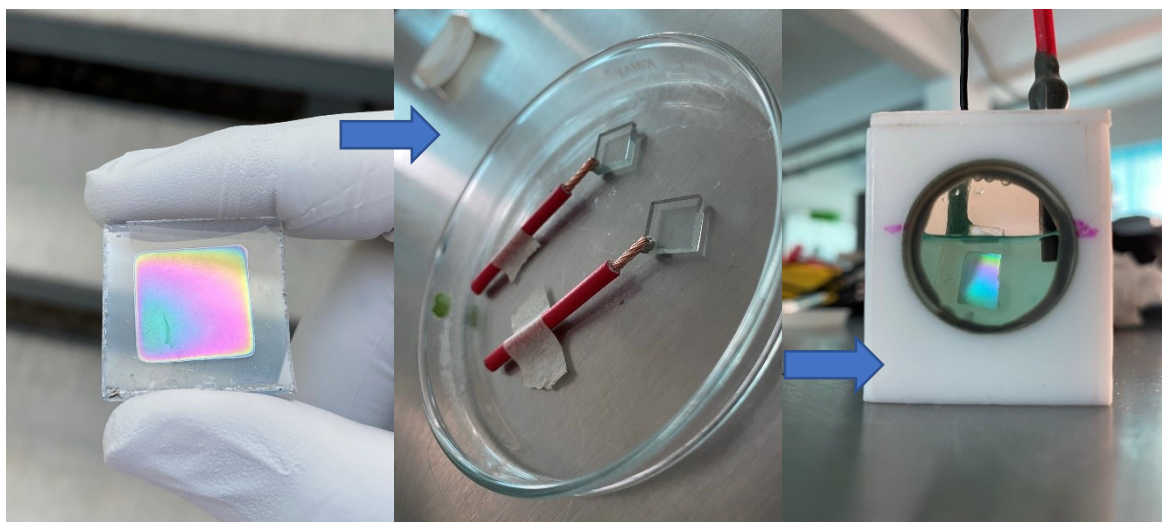


Figura 8. Ensamble de los electrodos y su montaje en la celda fotoelectroquímica.

Se realizaron los experimentos electroquímicos de voltamperometrías haciendo uso de un Bipotenciostato ( $\mu$ Stat 200, Metrohm), en un rango de -0.6 a 1.2 V para los experimentos de voltamperometría cíclica, y de 0 a 1.2 V para los de voltamperometría lineal, en los cuales se evaluó también su respuesta a la luz haciendo uso de una lámpara UV ( $\lambda = 365$  nm). Los experimentos por voltamperometría lineal consistieron en iluminar la celda durante 5 segundos e interrumpir después 5 segundos la luz hasta llegar a un tiempo final de 30 segundos, de modo que se pueda observar la fotocorriente generada y el tiempo que tarda en recuperar su estado basal. Los experimentos se realizaron en ambiente ácido (pH = 1, 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% JT Baker) y neutro (pH = 7, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , JT Baker).

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas delgadas ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ ) se evaluó monitoreando la decoloración del colorante verde malaquita (MG por sus siglas en inglés, Malachite Green) a diferentes tiempos de reacción (5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos). Se preparó una solución de MG de 50 mg/L con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5 mM) como electrolito en ambiente ácido (pH = 1 ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% JT Baker). La decoloración se evaluó aplicando un voltaje eléctrico de 4.8 V con una fuente de alimentación de corriente continua (CC) de triple salida 0-6 V y 5 A (Keysight E3631A) en presencia y ausencia de luz usando una lámpara UV ( $\lambda = 365$  nm), y con una distancia entre la celda de la ventana y la fuente de luz de 10 cm [28], [49]. Se realizaron reacciones de fotólisis y fotocatalíticas para comparar la

decoloración obtenida para los sistemas electrocatalíticos y fotoelectrocatalíticos. La degradación del colorante fue seguida mediante la medición de la absorbancia (UV-Vis), ligada a una disminución de la intensidad de la banda característica de absorción del MG a 616 nm, en función del tiempo de reacción.



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de transmisión para conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Para el análisis de la muestra con Ag, el material se depositó directamente sobre una rejilla en las mismas condiciones de ablación láser mencionadas en la sección experimental, mientras que, para la muestra con Au, cuidadosamente se despegó una parte de la película formada sobre el substrato, previamente calcinada, y se colocó sobre una rejilla. La Figura 9a corresponde a las nanopartículas de Ag, dónde se puede observar que poseen diferentes formas y tamaños. Se determinó el tamaño de partícula obteniendo un valor promedio de 13 nm. La Figura 9b corresponde a las nanopartículas de Au con una forma completamente diferente, en las que se pueden observar aglomerados consistentes de nanopartículas de oro, debido a esto no se pudo realizar la determinación del tamaño de nanopartícula.

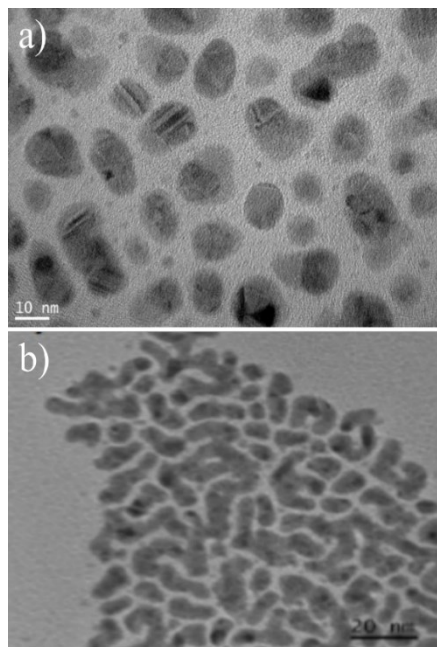


Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de Ag (a) y Au (b)

## Difracción de Rayos X (XRD)

Se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X de haz paralelo para caracterizar la fase cristalina de los materiales depositados y determinar el tamaño de cristalito. En la Figura 10 se puede observar que se obtuvieron materiales cristalinos. Los patrones de difracción de las películas delgadas de titanio modificadas con Au y Ag, se observan las reflexiones de Bragg características de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  a  $2\theta = 25.3^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ$  y en  $64.5^\circ$  (ICDD PDF#71-1166). Las reflexiones correspondientes a la fase rutilo se encontraron en  $2\theta = 27.5^\circ, 36.5^\circ, 38.9^\circ, 44.5^\circ$  y en  $54.6^\circ$  (ICDD PDF#75-1754), [89], [90]. Las reflexiones de Bragg en  $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 38.1^\circ, 41.1^\circ, 42.5^\circ, 52.6^\circ, 61.7^\circ, 65.7^\circ, 72.3^\circ$  y en  $78.9^\circ$  indican la presencia de óxido de estaño tetragonal,  $\text{SnO}_2$  (ICDD PDF#46-1088) [91]–[93], correspondiente al FTO que recubre al sustrato.

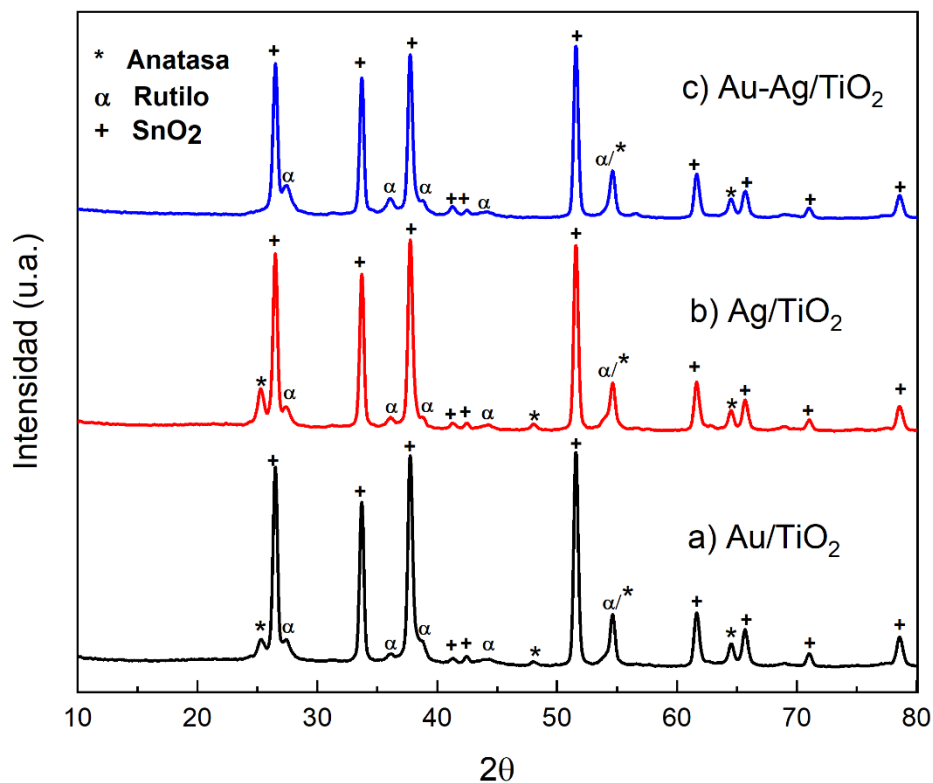


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con a) Au, b) Ag y c) AuAg.

Se utilizó el método de Williamson-Hall (W-H) (*Anexo I*) para calcular el tamaño de los cristalitos [94], [95]. La Figura 11 (a-c) muestra los gráficos de  $\beta\cos\theta$  vs.  $4\sin\theta$  obtenidos al aplicar el método W-H. Los valores promedio del tamaño de los cristalitos de las películas delgadas modificadas con Au, Ag, y Au-Ag, determinados a partir de los valores de la ordenada al origen ( $K\lambda/D$ ), fueron 20, 17 y 17 nm, respectivamente.

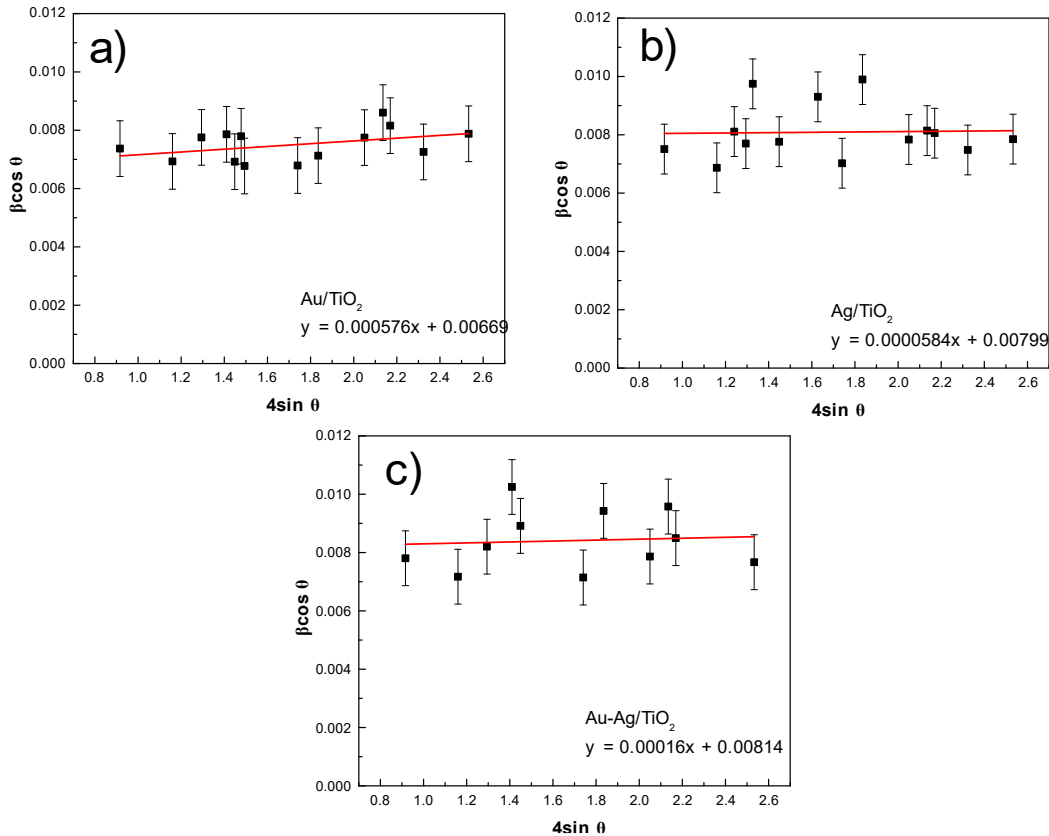


Figura 11. Gráficos W-H de las películas delgadas modificadas con (a) Au, (b) Ag y (c) Au-Ag.



## Espectroscopía Raman

Se realizó el análisis por espectroscopía Raman para identificar los modos vibracionales obtenidos en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con oro y plata, y complementar la información acerca de su estructura cristalina en conjunto con los resultados de difracción de rayos X. La Figura 12 muestra los espectros Raman de las películas delgadas modificadas con los metales. La fase anatasa del dióxido de titanio (Con grupo espacial  $I4_1/amd$ ) tiene 15 modos ópticos, de los cuales solo seis vibraciones son activas:  $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$  [96]. Estos modos vibracionales se encuentran localizados en  $144 (E_g)$ ,  $197 (E_g)$ ,  $399 (B_{1g})$ ,  $517 (B_{1g} + A_{1g})$ , y  $639 (E_g) \text{ cm}^{-1}$  y corresponden con las señales observadas en la Figura 12, ningún modo vibracional correspondiente a la fase cristalina rutilo fue detectado [97], [98].

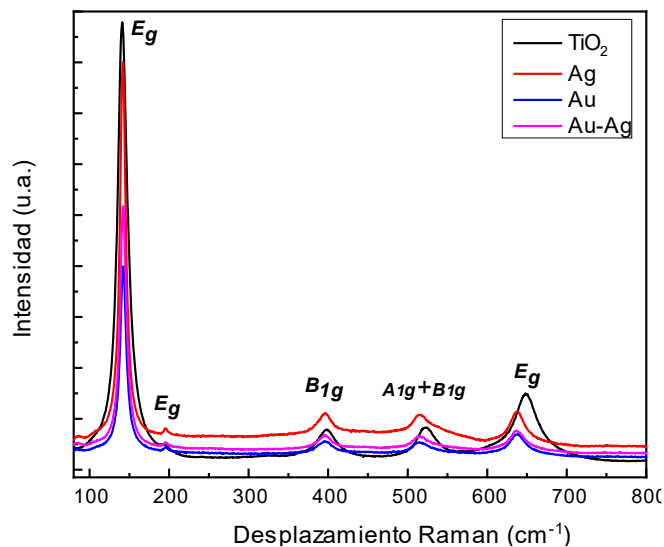


Figura 12. Espectros Raman para las películas delgadas modificadas con oro (Au) y plata (Ag).

El modo vibracional  $E_g$  está compuesto por oscilaciones tanto del oxígeno como del titanio, este es un modo vibracional doblemente degenerado. Por otro lado, el modo vibracional  $B_{1g}$  es una oscilación de los átomos de titanio y el modo vibracional  $A_{1g}$  corresponde a una oscilación perteneciente al oxígeno [96]. En la Figura 13, es posible apreciar una ampliación correspondiente al modo vibracional en  $144 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Se muestra una comparación entre las películas delgadas y es posible

observar un ligero corrimiento entre las señales para todas las películas modificadas. Este corrimiento (menor a  $2\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra dentro de la incertidumbre de la medición, pero no se descarta que sea un efecto del metal en la red cristalina del dióxido de titanio [100].

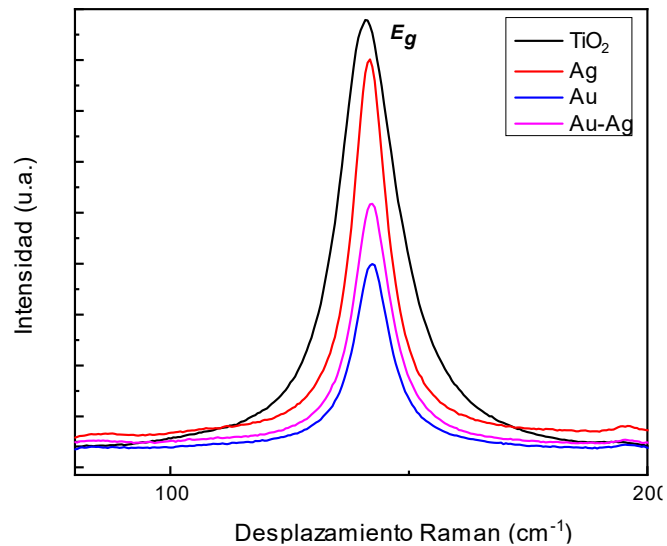


Figura 13. Ampliación del modo vibracional a  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ).

En la Figura 14a, es posible apreciar una ampliación del modo vibracional ubicado a  $517\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) para la película delgada con oro (Fig. 14b) y con oro y plata (Fig. 14c), en los espectros se observa un hombro entre los  $520$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ ; Como resultado de la deconvolución realizada a las señales, es posible observar que el hombro se debe a la contribución de dos señales, una correspondiente al modo vibracional del  $\text{TiO}_2$  en  $517\text{ cm}^{-1}$  y otra señal más pequeña causante del ensanchamiento de la señal, estudios muestran que esta señal en el espectro Raman de la anatasa está relacionado con la presencia del oro metálico en la superficie de la película delgada [28], para el caso de la película con plata (Fig. 14a) no se muestra un ensanchamiento de la señal.

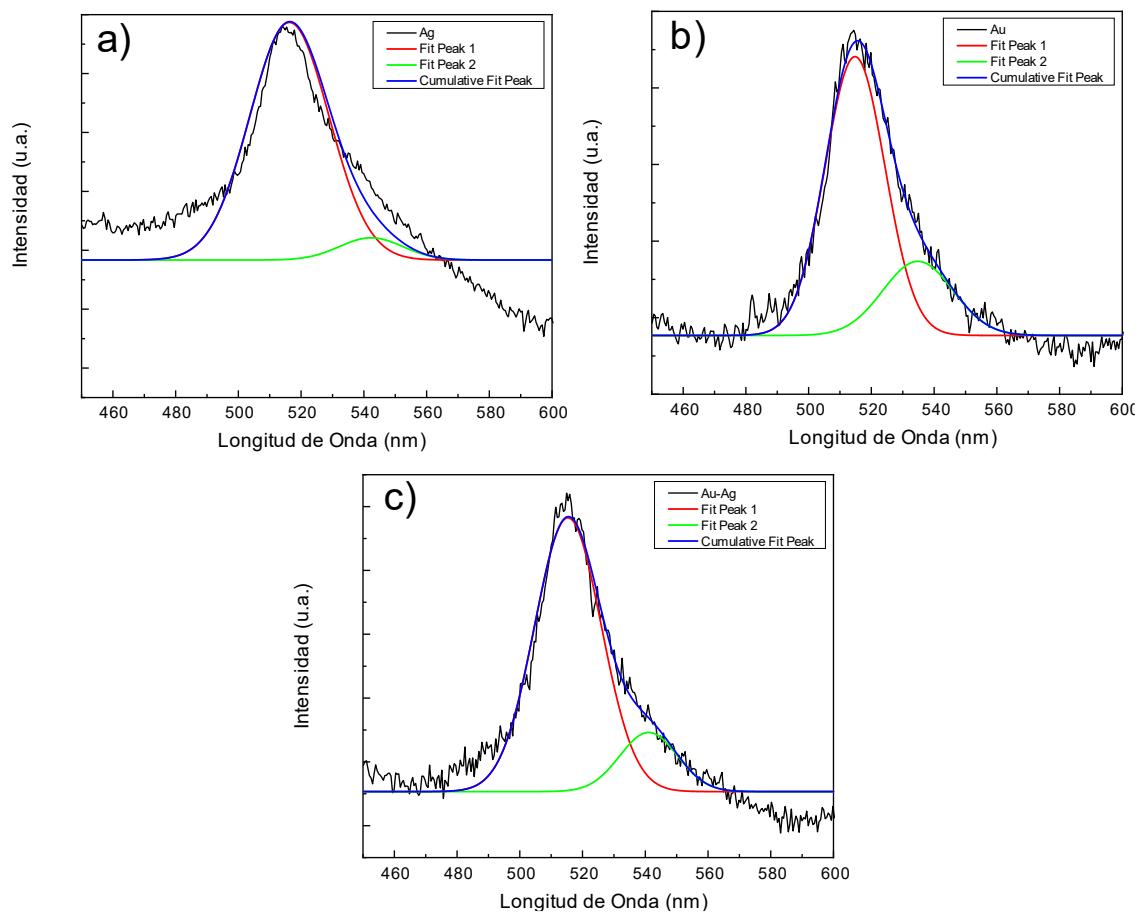
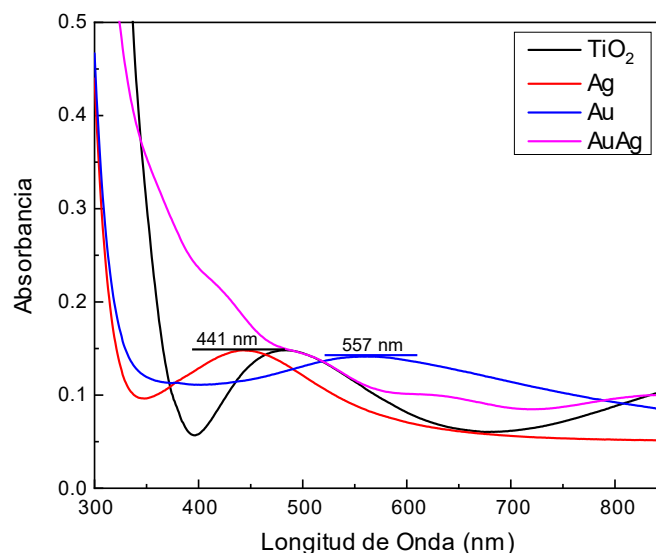


Figura 14. Ampliación del modo vibracional a  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) para la película modificada con a) plata (Ag) b) oro (Au) y c) oro y plata (Au-Ag).

## ***Espectroscopía UV-Vis***

Con el objetivo de caracterizar las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con oro y plata, se midió la absorbancia y la transmitancia.

En la Figura 15 se muestran los espectros de absorbancia correspondientes a las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , es posible observar señales a 557 nm para la película de  $\text{TiO}_2$  modificada con oro y a 441 nm para la modificación con plata, estas señales corresponden a los plasmones de superficie de los metales [76].



*Figura 15. Espectros de absorbancia para las películas delgadas con Au y Ag.*

En estudios correspondientes al análisis de nanopartículas metálicas de oro y plata en la literatura, se reporta que los plasmones pueden presentarse en un rango entre 520-570 nm para el oro y 420-470 nm para la plata [101][102]. El corrimiento en la señal de los plasmones está directamente relacionado al tamaño de las partículas, en la literatura se ha reportado que para los plasmones entre 530 nm y 420 nm las nanopartículas son de un tamaño entre 20 y 10 nm, respectivamente para cada metal, mientras la señal se encuentre en un valor más grande de longitud de onda las partículas metálicas serán de mayor tamaño y el plasmón mostrará menor intensidad. Analizando los plasmones, es posible estimar que las partículas depositadas en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  pueden tener un tamaño entre los 15

nm para la plata y de 30-40 nm para el oro [101][102]. Por otro lado, para el espectro de la película de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> las señales no están bien definidas por la presencia de ambos metales en la película. Los tamaños calculados concuerdan con los tamaños obtenidos por MET, para las nanopartículas de Au y Ag depositadas por ablación sobre las películas delgadas.

En la Figura 16, se muestra los espectros de transmitancia para las películas delgadas con nanopartículas metálicas, es posible observar señales de interferencia para la película de TiO<sub>2</sub>, mientras que para la película que contiene metales, no se observan patrones de interferencia.

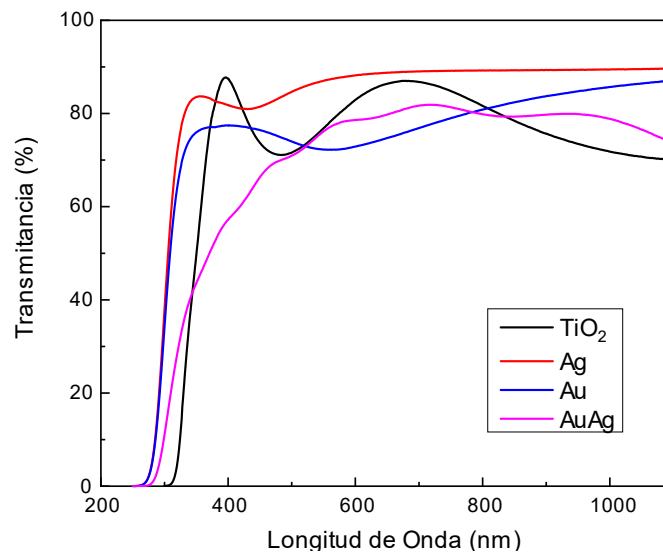


Figura 16. Espectro de transmitancia para las películas delgadas con Au y Ag.

Los espectros de absorción y transmisión (Figura 15 y 16) muestran en términos generales que la incorporación de nanopartículas metálicas de oro y plata en la estructura del TiO<sub>2</sub> modifica la longitud de onda necesaria para la activación del material, ya que en el espectro de absorción se puede apreciar un corrimiento de la banda de absorción hacia el azul, y por la intensidad de esta señal se confirma lo que a simple vista es evidente, que la película delgada es traslúcida [103].

El valor de la banda prohibida ( $E_g$ ) se determinó mediante el método de Tauc [104], asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor, el cálculo se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía del fotón (Figura 17a-b). Los valores se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente obtenidos del ajuste lineal [28], [49].

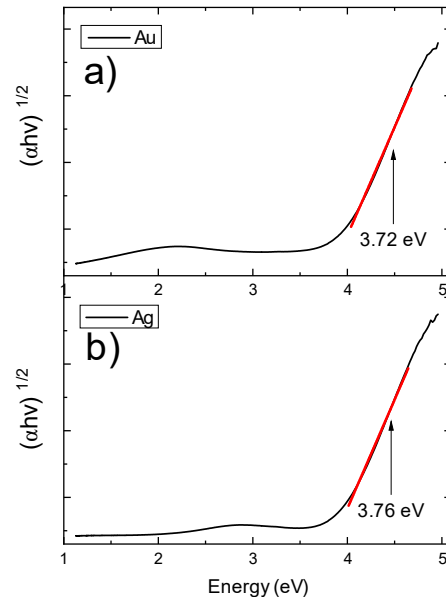


Figura 17. Gráficos de Tauc para películas delgadas modificadas con a) oro (Au) y b) plata (Ag).

Los valores de  $E_g$  obtenidos fueron 3.72 eV para la película delgada Au/TiO<sub>2</sub> y 3.76 eV para la película delgada Ag/TiO<sub>2</sub>. Estos valores de banda prohibida más altos de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con metales en comparación con el valor sin modificar (3.2 eV) se pueden atribuir al grosor de la película delgada, que modifica las propiedades ópticas [105]. En consecuencia, se requiere una mayor energía para activar las películas delgadas [28], [106].

## Perfilometría

El espesor de las películas delgadas se determinó usando la técnica de perfilometría, se midieron los espesores de las películas dando un valor de  $48.4 \pm 9.6$  nm (promedio de siete medidas), en la Figura 18 se muestra uno de los perfiles obtenidos.

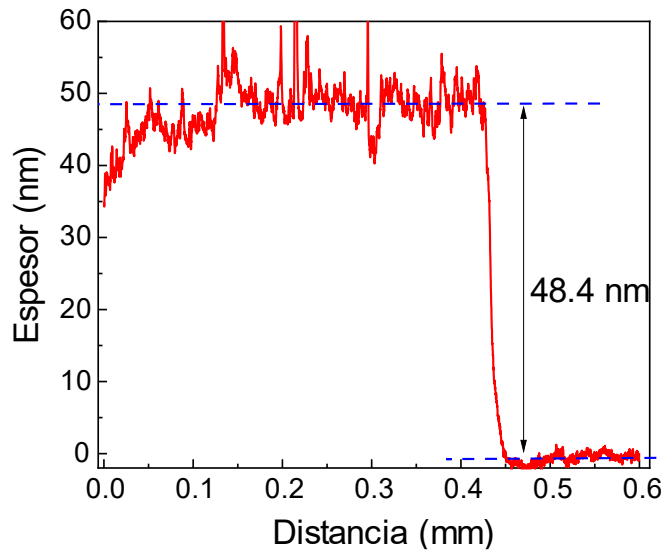
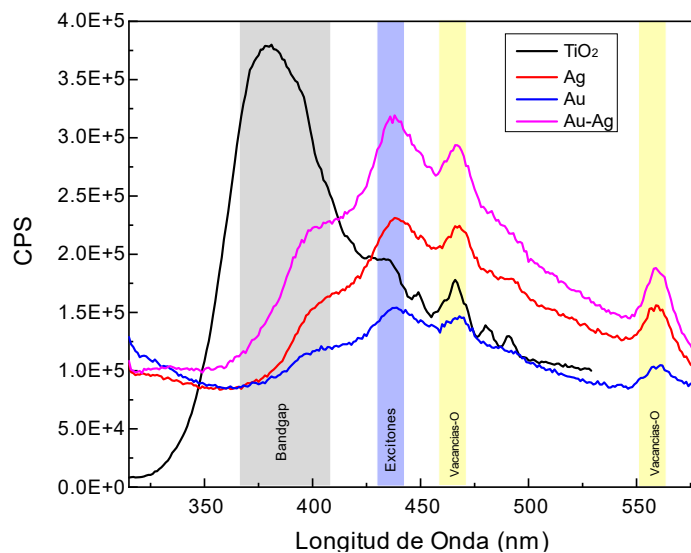


Figura 18. Espesor medido por perfilometría de una de las películas depositadas.

## ***Espectroscopía de Fotoluminiscencia***

La Figura 19 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos para las películas delgadas. En términos generales, se observa que los espectros tienen la misma forma y ensanchamiento para cada película delgada. En estos espectros se pueden distinguir cuatro características principales, el hombro en el intervalo de longitud de onda de 375 a 400 nm (3.3 a 3.1 eV) puede atribuirse a las transiciones de banda a banda relacionadas directamente con la banda prohibida [87], [106]. Por otra parte, la señal entre 430 y 450 nm (2.9 a 2.7 eV) puede estar asociada a la producción de excitones (pares electrón-hueco) resultado de la interacción radiación-semiconductor [107], [108].



*Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de películas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Ag, Au y Au-Ag.*

Finalmente, las emisiones observadas en el intervalo de longitud de onda entre 450–475 nm (2.7 a 2.6 eV) y 550–575 nm (2.2 a 2.1 eV) se pueden atribuir a los estados superficiales del oxígeno en TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa [28], [44], [106]. Además, las diferencias en la intensidad de emisión revelan que modificar el semiconductor con el metal cambia la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. La película delgada con Au muestra una menor tasa de recombinación, mientras que la película delgada con presencia simultánea de Au y Ag, parece favorecer el proceso de recombinación.



## Experimentos Fotoelectroquímicos

En la Figura 20(a-d) se muestran los Voltamperogramas cíclicas para las diferentes películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag), y su respuesta cuando el material está expuesto a luz ultravioleta. En todos los casos es posible observar un aumento de corriente en el sentido de la reducción con la película delgada modificada con oro, mientras que la modificación con plata produce menor corriente, esto es claramente la contribución del metal sobre el material, lo que sugiere mayor presencia de oro sobre la superficie de la película delgada.

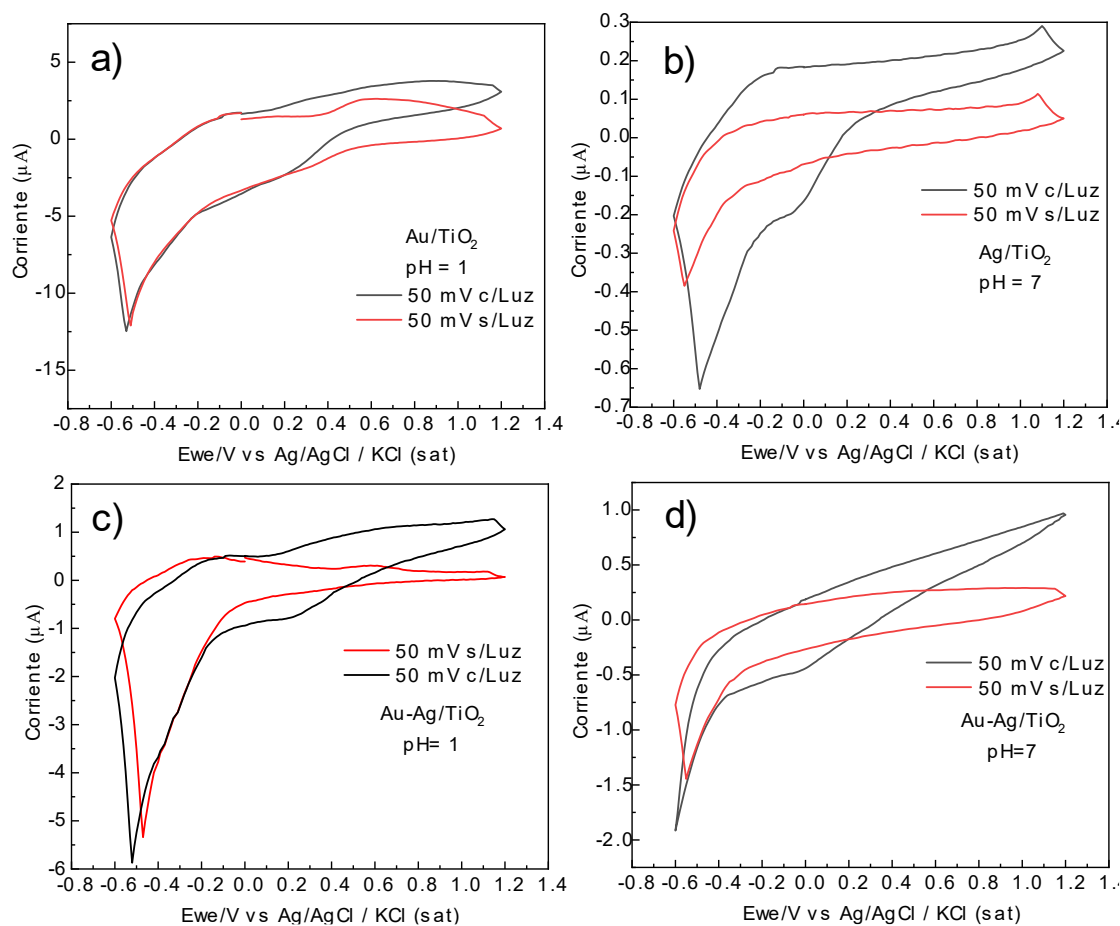


Figura 20. Voltamperogramas de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, en presencia y ausencia de luz UV; Los experimentos se realizaron a  $\text{pH} = 1$ ,  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{pH} = 7$ ,  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  a  $50 \text{ mV/s}$  utilizando como contraelectrodo un hilo de platino.

Es posible observar que cuando los materiales son expuestos a luz ultravioleta (365 nm), hay un aumento de corriente en el sentido de la oxidación para todas las muestras, se puede inferir que el material está teniendo una respuesta fotoactiva en los procesos de oxidación. Esto puede atribuirse al efecto del metal, es decir, este puede promover la transferencia de carga sobre la superficie y como se ha mencionado, funcionar como una trampa de electrones y aumentar el tiempo de vida del par electrón-hueco disminuyendo la recombinación [78], [109].

Debido a la modificación de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas, se observa una ligera tendencia de reducción de la fotocorriente al polarizar hacia valores más anódicos. Este decremento se debe principalmente a que los metales nobles sirven como un medio con mayor conductividad más favorable que la difusión electrónica sobre el propio  $\text{TiO}_2$  debido a su naturaleza. De este modo, el electrón fotogenerado será colectado por el metal en lugar de ser extraído por el circuito externo. Lo anterior es más acentuado cuando el material es polarizado en un potencial donde el metal presenta su oxidación y adsorbe oxígeno ( $\sim 0.4$  V vs  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ), donde la separación es casi nula y vuelve a recuperarse ligeramente al acercarse al límite de evolución del medio antes de pasar a la reducción del mismo (evolución de oxígeno en medio ácido) [110][111].

En la Figura 21(a-d) se muestran los resultados para los experimentos de voltamperometría lineal, para las diferentes películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag.



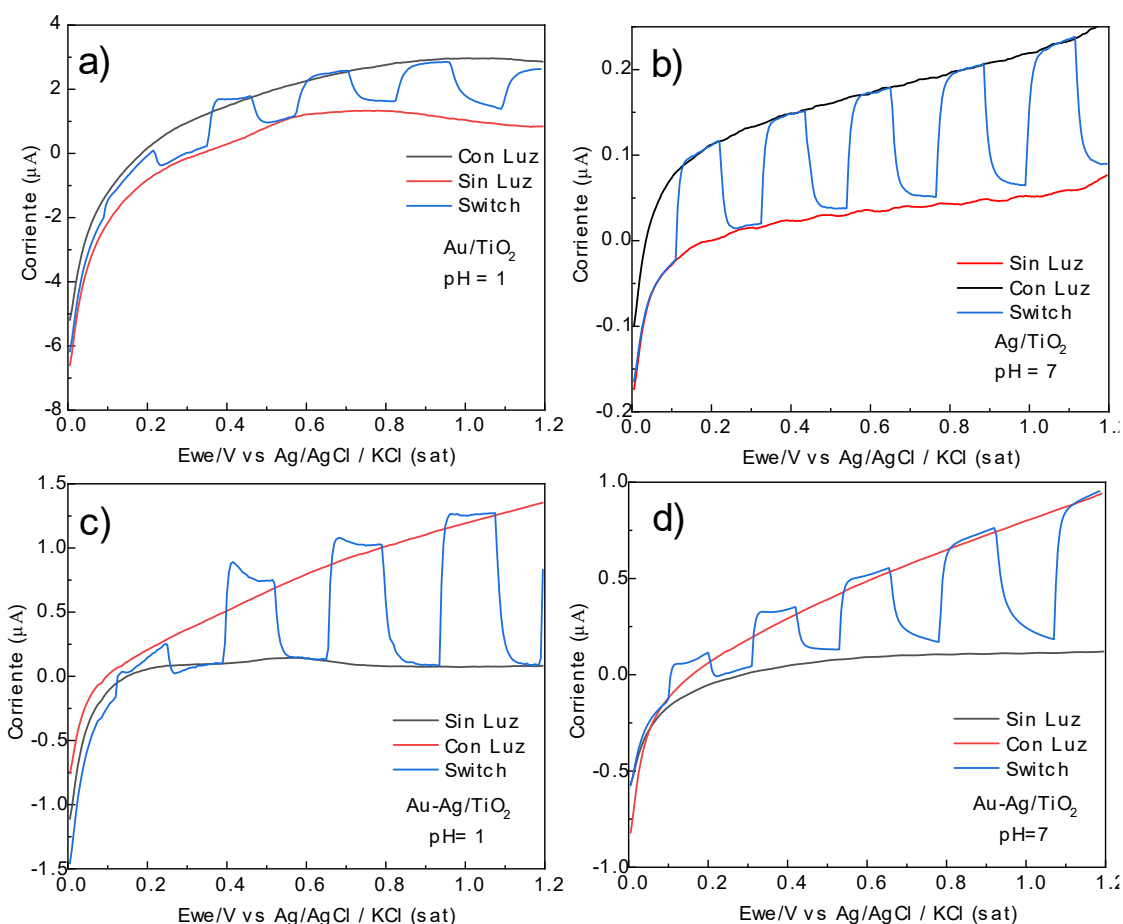


Figura 21. Voltamperogramas lineales de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, con Luz, sin Luz y en modo switch; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino.

En estos experimentos se observó directamente el cambio de corriente cuando el material era irradiado o no, con luz ultravioleta, de este modo se puede concluir que todos los materiales muestran una respuesta cuando son excitados por fotones de 365 nm, es decir que el transporte de carga se ve beneficiado por la generación de pares electrón-hueco. Haciendo uso de esta técnica se evaluó el potencial necesario para vencer el proceso de recombinación posterior a la separación del par electrón-hueco del material. Realizando un barrido lineal en sentido anódico, también es posible observar el llamado potencial de encendido, es decir el cambio de corriente

cuando se irradia con luz, el cual es asociado al borde superior de la banda de valencia para los semiconductores tipo- $n$  [49].



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## Experimentos Fotocatalíticos

La Figura 22 muestra el espectro de absorción correspondiente al colorante verde de malaquita a una concentración de 50 mg/L. Las bandas ubicadas en 617, 427 y 317 nm son características del colorante [112]. La banda situada en 617 nm es la responsable del color, correspondiente al enlace azo de la molécula [113], [114].

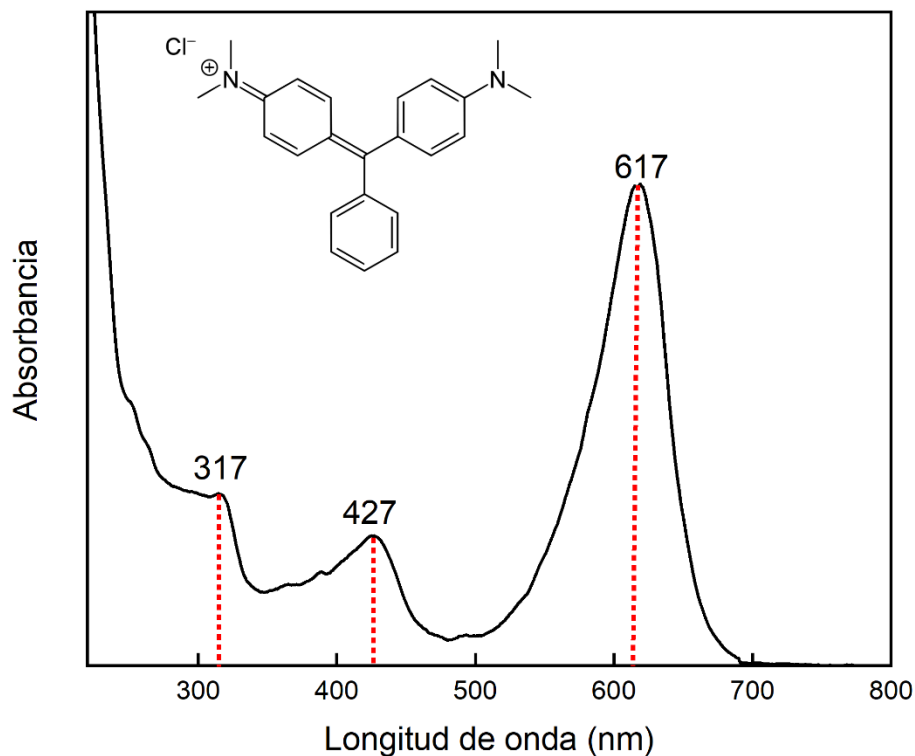


Figura 22. Espectro de absorción del colorante verde de malaquita.

La Figura 23(a-f) muestra los espectros de absorción de los experimentos de decoloración tomados a diferentes tiempos, con una concentración inicial de verde de malaquita de 50 mg/L, en donde se usó cada una de las películas delgadas como fotoánodos en procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos (EC y FEC respectivamente).

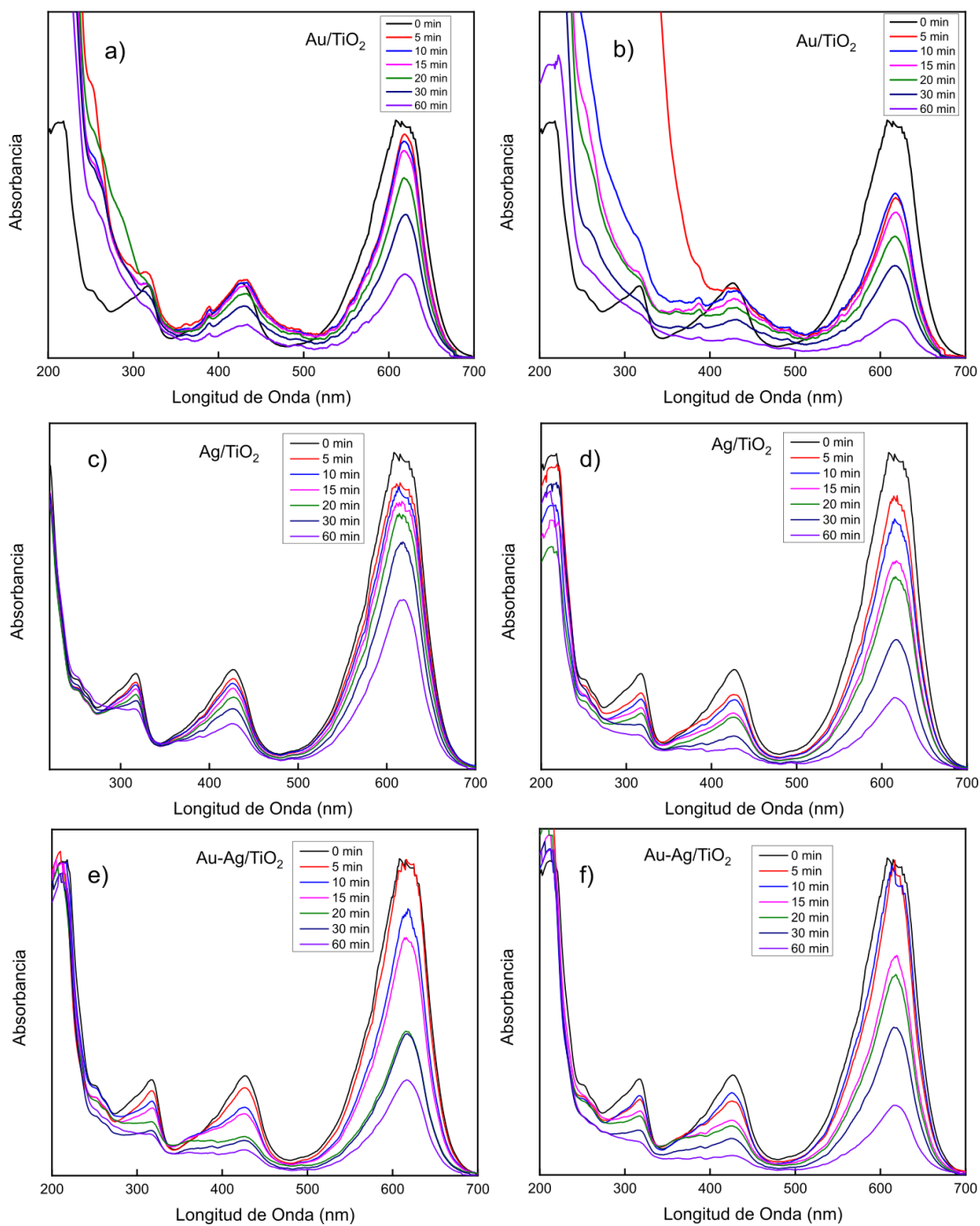


Figura 23. Espectros de absorbancia del colorante verde de malaquita usando los fotoánodos con Au, Ag y Au-Ag en procesos Electroquímicos (23a, 23c y 23e) y Fotoelectroquímicos (23b, 23d y 23f) a diferentes tiempos de reacción.

Las tres bandas correspondientes al verde malaquita a 617, 427 y 317 nm disminuyeron su intensidad con el voltaje eléctrico (Fig. 23a, 23c, 23e) y, en presencia de luz ultravioleta combinada con el voltaje eléctrico (Fig. 23b, 23d y 23f), con los tres fotoánodos.

La Figura 24 muestra una comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de decoloración por procesos EC y FEC para cada uno de los fotoánodos.

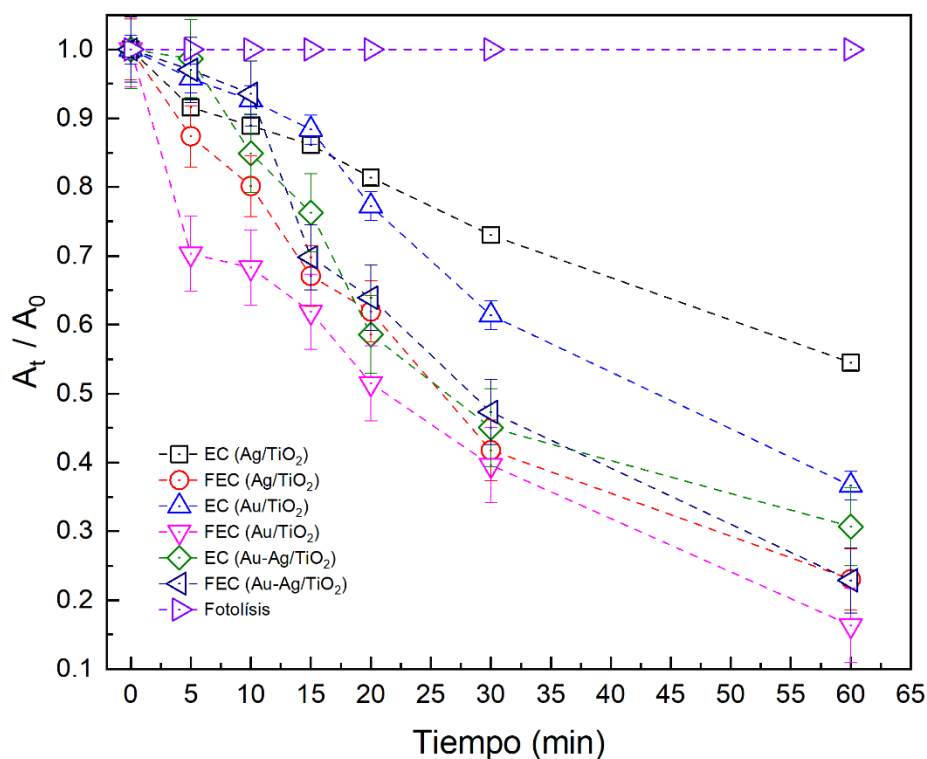


Figura 24. Comparación de la decoloración de la solución de colorante verde malaquita a pH = 1 por los fotoánodos en las pruebas EC y FEC.

La decoloración del colorante verde malaquita utilizando las tres películas delgadas como fotoánodos fue satisfactoria. En los experimentos de EC la menor remoción de color, cercana al 45%, se obtuvo con la película de Au/TiO<sub>2</sub>; seguida de la película de Ag/TiO<sub>2</sub>, con un 60% de eliminación de color; obteniéndose el máximo del 70% con la película de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> en un tiempo total de 60 min de reacción. En cuanto al experimento fotoelectrocatalítico (FEC), las películas de Ag/TiO<sub>2</sub> y Au-

Ag/TiO<sub>2</sub> alcanzaron aproximadamente el mismo grado de decoloración, cercano al 75%, mientras que la película delgada Au/TiO<sub>2</sub> alcanzó un grado máximo del 84%. Estos resultados para el porcentaje de decoloración de MG se relacionan directamente con los resultados obtenidos en la espectroscopía de fotoluminiscencia, ya que la película delgada con Au mostró una menor tasa de recombinación de pares electrón-hueco, lo que se traduce en un mayor tiempo de vida del par electrón-hueco en el proceso de fotoelectrocatalisis del TiO<sub>2</sub> para la degradación de moléculas orgánicas. [28], [32], [115].

Los resultados mostraron que cuando es aplicado un voltaje eléctrico, se afecta directamente el proceso de decoloración, como se ha reportado con el TiO<sub>2</sub> [28], [89], esto se puede observar debido a que en el proceso de fotólisis no hubo una decoloración de la solución y la diferencia con los resultados al aplicar voltaje eléctrico es significativa. Por otro lado, la irradiación con luz ultravioleta en los experimentos de fotoelectrocatalisis dio como resultado una mayor decoloración que cuando los experimentos se realizaron sin la aplicación de luz ultravioleta. El electrodo de Au/TiO<sub>2</sub> puede considerarse un fotoánodo funcional para procesos de oxidación avanzada, lo que abre la perspectiva de tener una ruta de formación novedosa para catalizadores soportados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio [28], [30]. Se ajustó un modelo cinético de pseudoprimer orden a los datos mostrados en la Figura 24 (Anexo II), utilizando el modelo Langmuir-Hinshelwood para construir un gráfico de  $\ln(A_t/A_0)$  con respecto al tiempo, determinándose los valores de las constantes cinéticas [116].

La Figura 25(a-b) muestra los ajustes lineales para todas a los gráficos mostrados en la Figura 24, con valores para las constantes cinéticas de  $9.87 \times 10^{-3}$  a  $25.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Tabla 3). Para los experimentos de EC, se puede ver que la carga de Au y Ag en el fotoánodo de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> aumentaron la decoloración en comparación con la modificación de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> de un solo metal. No obstante, para los experimentos de FEC, el fotoánodo de Au/TiO<sub>2</sub> resultó con la constante de reacción cinética más alta ( $28.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), esto como consecuencia de la presencia de nanopartículas metálicas en la película delgada de TiO<sub>2</sub> dando como resultado una





menor recombinación y una mayor fotocorriente, que se pueden observar en la fotoluminiscencia (Figura 19) y en las voltamperometrías lineales (Figura 21a), debido a las vacancias de oxígeno, o la transferencia interfacial de electrones [116], [117].

Tabla 2. Valores de la constante de velocidad ( $K_{Obs}$ ) para los diferentes fotoánodos aplicados a los procesos EC y FEC.

Muestra	$K_{Obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Muestra	$K_{Obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Ag/TiO <sub>2</sub> (EC)	9.87x10 <sup>-3</sup>	Ag/TiO <sub>2</sub> (FEC)	25.00x10 <sup>-3</sup>
Au/TiO <sub>2</sub> (EC)	17.56x10 <sup>-3</sup>	Au/TiO <sub>2</sub> (FEC)	28.67x10 <sup>-3</sup>
Au-Ag/TiO <sub>2</sub> (EC)	21.24x10 <sup>-3</sup>	Au-Ag/TiO <sub>2</sub> (FEC)	25.95x10 <sup>-3</sup>

Para tener una perspectiva más clara de la mejora del rendimiento obtenido mediante la incorporación de luz con un voltaje eléctrico (fotoelectrocatalisis), el grado de mejora electroquímica (E) y el grado de sinergia de los procesos (S) se calcularon usando las Ecuaciones (1) y (2), según lo reportado por Orimolade y Daskalaki [117], [118]:

$$E = (K_{FEC} - K_{FC})/K_{FEC} \quad E1$$

$$S = (K_{FEC} - (K_{FC} + K_{EC}))/K_{FEC} \quad E2$$

donde  $K_{FEC}$ ,  $K_{EC}$  y  $K_{FC}$  son las constantes de velocidad aparentes para la degradación fotoelectrocatalítica, electroquímica y fotocatalítica de MG. Como punto de partida, sabiendo que el TiO<sub>2</sub> es un semiconductor fotoactivo, se determinaron las  $K_{Obs}$  del proceso fotocatalítico ( $K_{FC}$ ), resultando en valores dentro de los órdenes de magnitud esperados, 1.5x10<sup>-2</sup> para la película de Ag/TiO<sub>2</sub>, 1.17x10<sup>-3</sup> para Au/TiO<sub>2</sub> y 1.17x10<sup>-3</sup> para Au-Ag/TiO<sub>2</sub>. Siendo valores menores a los observados en la Tabla 2 (EC y FEC), esto debido a que en los procesos fotocatalíticos convencionales los tiempos de reacción y la potencia de lámpara son

mayores, por lo cual la aplicación de un voltaje externo permite mejorar los procesos de decoloración [28], [89].

Para los fotoánodos, la sinergia del proceso fue  $S > 0$ , lo que confirma que el rendimiento obtenido con la degradación por FEC es más que una simple suma entre la presencia de un voltaje eléctrico y la luz ultravioleta. Para los fotoánodos de  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Au-Ag/TiO}_2$ , los valores de  $S$  fueron 0.01, 0.33 y 0.12, respectivamente. Los valores para el grado de mejora electroquímica ( $E$ ) calculados fueron del 40 % para la película de  $\text{Au-Ag/TiO}_2$ , mientras que para los fotoánodos de  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$  en ambos casos fueron  $> 90$  %.

La presencia de nanopartículas metálicas de oro sobre la superficie confirmada por UV-Vis y la microscopía TEM representa, no solo una modificación sobre la película delgada de  $\text{TiO}_2$ , sino también una mejora en sus propiedades ópticas lo que se ve reflejado en la actividad fotoelectrocatalítica, esto podría deberse a la presencia del oro depositado sobre la película delgada en su forma metálica, lo cual explica el ensanchamiento en la señal para el modo vibracional  $E_g$  a  $537 \text{ cm}^{-1}$  observado en la espectroscopía Raman [105], [119]. El oro metálico favorece la migración de los electrones fotoinducidos de la banda de conducción a este, lo cual propicia una mejora en la separación de cargas. El oro en estado iónico puede comportarse como una trampa de electrones ( $\text{Au}^{+1}$ ) [120], siendo que puede actuar como oro metálico ya que tiende a comportarse como un donante de electrones para los oxígenos en la superficie, y por lo tanto generar especies reactivas de oxígeno lo cual es una evidente mejora en los procesos de fotoelectrocatalisis para el tratamiento de compuestos orgánicos [35], [121]. De igual manera, el oro además de ser un buen metal conductor, tiene la capacidad de evitar la recombinación del par electrón-hueco en el  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo que las especies generadas sobre el fotoánodo participen en más reacciones de oxidación, lo cual también concuerda con los resultados mostrados en fotoluminiscencia [28], [89], [107], [108].



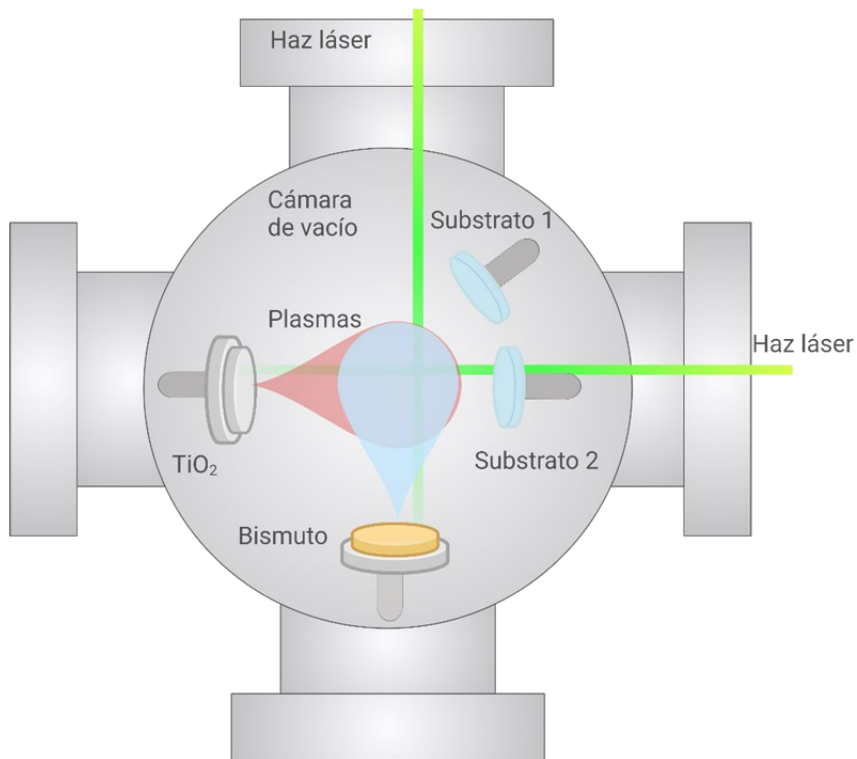
## CONCLUSIONES DEL CAPITULO II

Combinando dos técnicas físicas diferentes para formación de nanomateriales utilizando plasmas, se obtuvieron películas delgadas del semiconductor  $\text{TiO}_2$  modificadas con Au, Ag y Au-Ag. Los resultados experimentales demostraron que estos materiales pueden ser candidatos para ser usados como fotoánodos con aplicaciones potenciales en procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), para eliminar moléculas orgánicas que pudieran ser contaminantes y no biodegradables. La caracterización física y química de los materiales preparados mostró un material cristalino con fase anatasa de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y de la espectroscopía Raman. Los resultados UV-Vis y las imágenes TEM mostraron la presencia de nanopartículas metálicas de Au y Ag en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , con un tamaño promedio de 13 nm para las partículas de Ag. Los resultados de la espectroscopía de fotoluminiscencia revelaron diferentes bandas de emisión correspondientes a la generación de excitones, los estados de superficie del oxígeno y la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, además de una clara diferencia en las tasas de recombinación de los pares electrón-hueco. Se confirmó que los materiales son electroactivos por medio de técnicas electroquímicas. En las pruebas de fotoelectrocatalisis con el colorante verde malaquita se logró una eliminación de color máxima del 84% después de 60 min bajo radiación UV, aplicando un potencial eléctrico de 4.8 V. A partir del análisis cinético y del cálculo del grado de mejora electroquímica (E) y el grado de sinergia del proceso (S), fue posible evaluar los resultados de remoción de color y sentar un precedente para estudios posteriores sobre la formación y aplicación de este tipo de materiales. El uso del sistema híbrido en el que se combina ablación láser con sputtering permite depositar semiconductores y modificarlos aprovechando la independencia de ambos procesos, obteniendo así materiales que pueden aplicarse en procesos fotoelectrocatalíticos (FEC), como se muestra en los resultados presentados en este capítulo.



# CAPÍTULO III

**Películas delgadas de Bi/TiO<sub>2</sub> formadas utilizando un sistema de ablación láser por haces cruzados.**



## MATERIALES Y MÉTODOS

### ***Formación de las películas de $TiO_2$ modificadas con nanopartículas de bismuto por ablación láser.***

Se prepararon películas delgadas de  $TiO_2$  modificadas con bismuto en un sistema multicapa de  $Bi/TiO_2/Bi/.../TiO_2/Bi/TiO_2$  mediante la técnica de ablación láser utilizando una configuración de haces cruzados (Figura 25). El sistema de ablación láser utilizado consiste en una cámara de vacío evacuada por una bomba turbomolecular a una presión base cercana a  $8 \times 10^{-6}$  Torr. Para obtener la multicapa de nanopartículas de bismuto sobre  $TiO_2$ , se utilizó un láser para ablacionar alternativamente dos blancos,  $TiO_2$  y Bi (99,99 % de pureza con 2.54 cm de diámetro y 0.63 cm de espesor), colocados perpendicularmente entre sí. La ablación láser se realizó utilizando un láser Nd:YAG con emisión en el segundo armónico (532 nm) y una duración de pulso de 5 ns, trabajando a una tasa de repetición de 10 Hz. El plasma de  $TiO_2$  se generó con una fluencia láser cercana a  $26.0 \text{ J/cm}^2$  (energía por pulso = 100 mJ, diámetro de enfoque = 0.7 mm), mientras que el plasma de Bi se produjo con una fluencia cercana a  $1.8 \text{ J/cm}^2$  (energía por pulso = 14 mJ, diámetro de enfoque = 1.0 mm). Estas condiciones de ablación se eligieron en base a lo reportado por Escobar-Alarcon [8], [122].

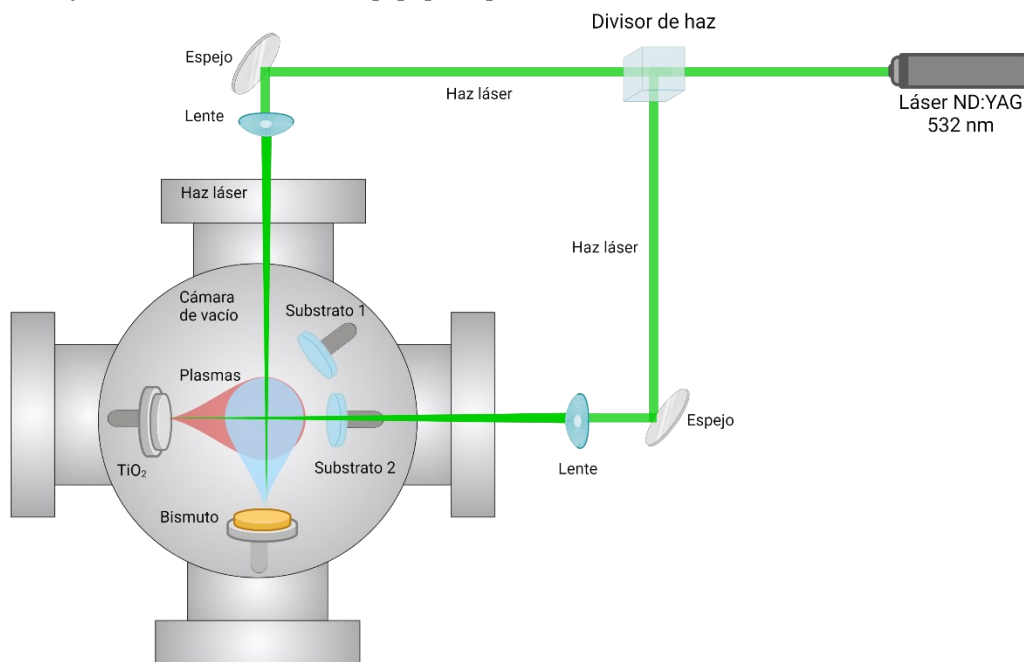


Figura 25. Sistema de Ablación Láser por haces cruzados.

Se depositaron películas delgadas sobre sustratos de vidrio ( $\sim 6.2 \text{ cm}^2$ ) colocados en dos posiciones diferentes como se observa en la Figura 25, el sustrato 1 (S1) se ubicó aproximadamente a  $45^\circ$  con respecto a las líneas de propagación de los plasmas; el sustrato 2 (S2) era paralelo a la línea de propagación del plasma de Bi, la distancia del blanco al sustrato fue de 4.2 cm para el S1 y 5 cm para el S2. Esta configuración se utilizó para preparar películas delgadas de óxido de titanio modificadas con diferentes tamaños y formas de nanopartículas de Bi en el mismo experimento. La estructura multicapa comenzó con el plasma de ablación de  $\text{TiO}_2$  durante 30 min; posteriormente, se bloqueó el haz láser sobre el blanco de  $\text{TiO}_2$  usando un obturador mecánico externo y se produjo el plasma de bismuto ablacionando el blanco usando diferente número de pulsos: 30, 100, 200 y 300; luego se bloqueó el haz láser en el blanco de Bi y se inició de nuevo la ablación del blanco de  $\text{TiO}_2$  durante 5 min (3000 pulsos). Este procedimiento se repitió siete veces para obtener 7 capas de  $\text{Bi/TiO}_2$ , se realizaron experimentos utilizando las diferentes cantidades de pulsos, como se observa esquemáticamente en la Figura 26.

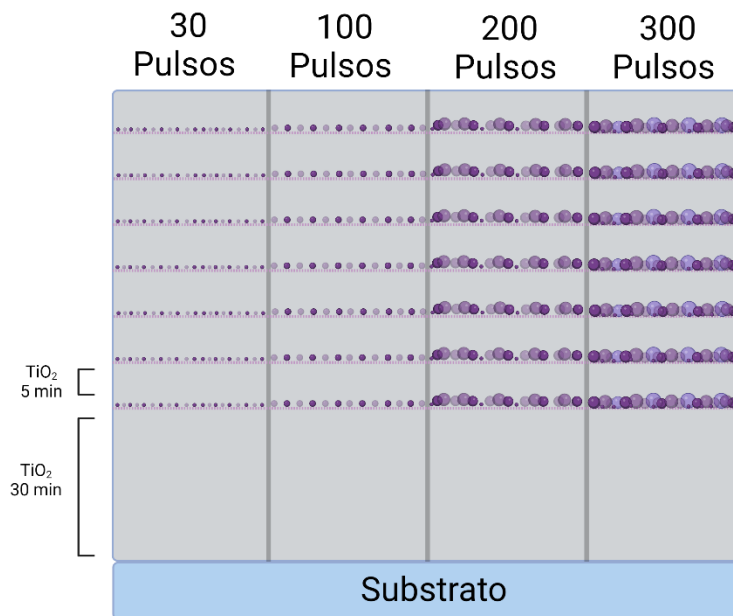


Figura 26. Esquema de la configuración multicapa preparada de  $\text{TiO}_2\text{-Bi}$

Después del depósito, las películas se sometieron a un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante una hora. Este tratamiento térmico promueve la transformación del  $\text{TiO}_2$  inicialmente amorfo a su fase cristalina [88].

## CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

### *Instrumentación*

Se caracterizaron las nanopartículas metálicas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-5400L), y microscopía electrónica de transmisión (TEM) (JEOL 2100), en este caso las nanopartículas se depositaron directamente sobre rejillas para TEM recubiertas de carbono. El voltaje de aceleración empleado fue de 20kV para el SEM y 200 kV para el TEM. La microestructura de las películas se estudió mediante espectroscopía Raman; los espectros se obtuvieron mediante un sistema micro-Raman (LabRam HR 800), equipado con un microscopio confocal (Olympus BX4) y un objetivo de microscopio 100X; las muestras se irradiaron utilizando el segundo armónico de un láser Nd:YAG (532 nm). Las mediciones ópticas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), para obtener los espectros de transmitancia de las películas de 200 a 1100 nm. Las propiedades de fotoluminiscencia de las películas delgadas se estudiaron mediante espectroscopía de fotoluminiscencia utilizando un espectrofluorómetro (FluoroMax 4, Horiba Jobyn Ivon) equipado con una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación. Se utilizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición elemental de las muestras. Los espectros XPS se adquirieron en los regímenes de baja y alta resolución con un espectrómetro (K-Alpha Thermo Scientific XPS). El pico de carbono a 284.8 eV se utilizó como estándar interno para compensar la carga de la muestra. Las mediciones se realizaron en una cámara de ultra-alto vacío (UHV) a presiones entre  $5 \times 10^{-9}$  y  $2 \times 10^{-8}$  Torr. El proceso de erosionado utilizado en las mediciones de XPS se realizó utilizando iones  $\text{Ar}^+$  de 1 keV con una densidad de corriente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

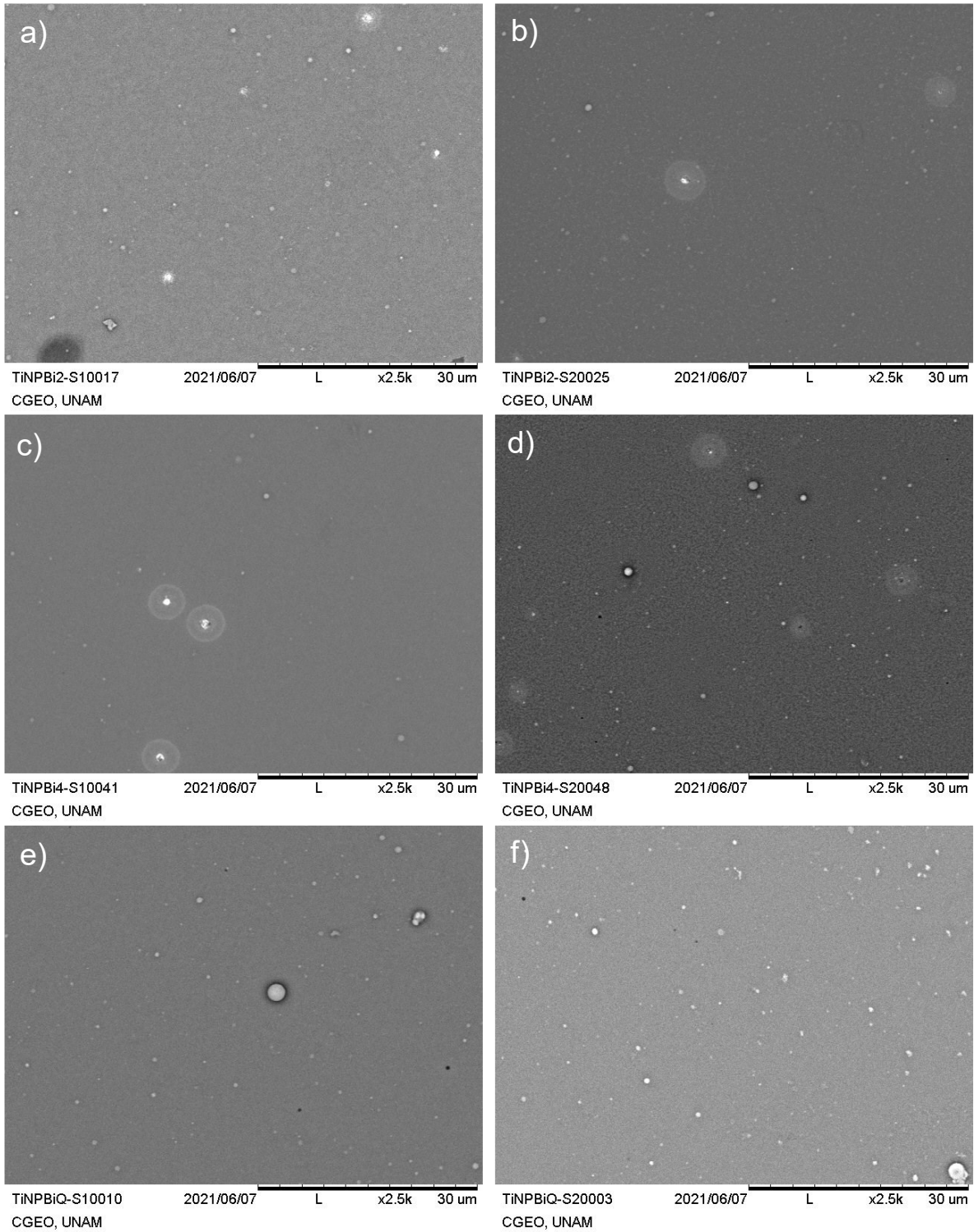
### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó, para observar la morfología superficial de las multicapas de Bi/TiO<sub>2</sub>. En la Figura 28 se muestran las micrográficas obtenidas para las muestras preparadas con 100, 200 y 300 pulsos para cada una de las posiciones de los substratos.

En la Figura 27(a-f) se observa material en forma de gotas sobre la superficie para cada una de las películas delgadas en cada posición de los substratos, lo cual es una característica de la técnica de ablación láser. Debido a la ubicación de los substratos dentro de la cámara, se podría inferir que en la posición S2 se forman mayor cantidad de partículas sobre la superficie de las películas delgadas con respecto a la posición S1, esto es visible para las películas con 200 y 300 pulsos (Fig. 27d y 27f). Esto se podría explicar por qué el substrato S2 se encuentra en la línea de expansión del plasma de TiO<sub>2</sub> [7], [83].



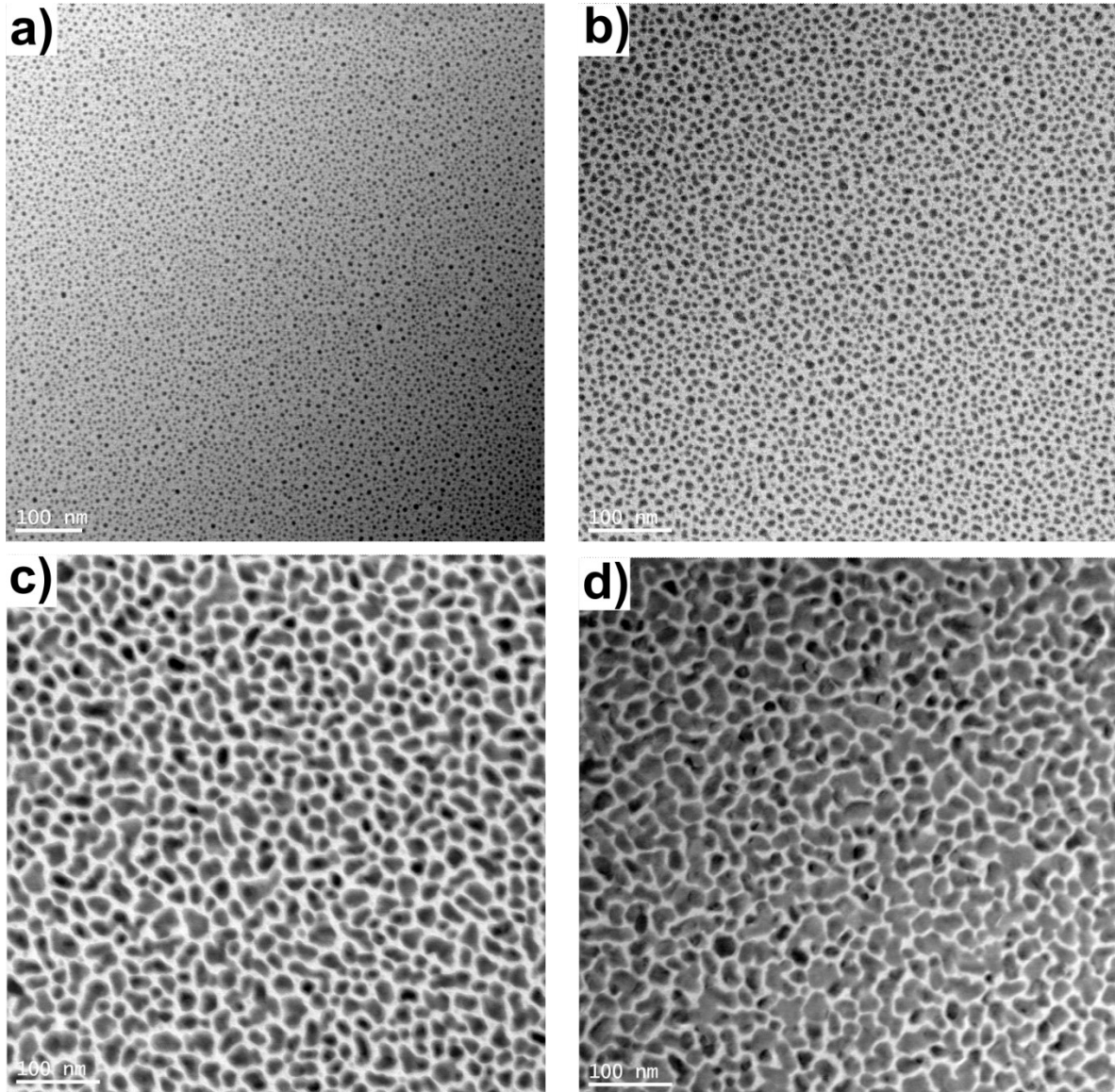




**Figura 27.** Micrografías de las multicapas para cada posición de sustrato. Preparadas utilizando: 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El tamaño y forma de las nanopartículas de bismuto con diferente cantidad de pulsos láser utilizados para ablacionar el blanco de bismuto se investigó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes representativas de las nanoestructuras de Bi obtenidas utilizando 30, 100, 200 y 300 pulsos se muestran en la Figura 28(a-d).



*Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser.*

Se realizó la estimación del tamaño de partícula para cada una de las muestras, se analizaron en promedio 100 partículas de cada micrografía correspondiente a la cantidad de pulsos utilizada. Como resultado se obtuvo la distribución de tamaño para las nanopartículas obtenidas (Fig. 30a-d).

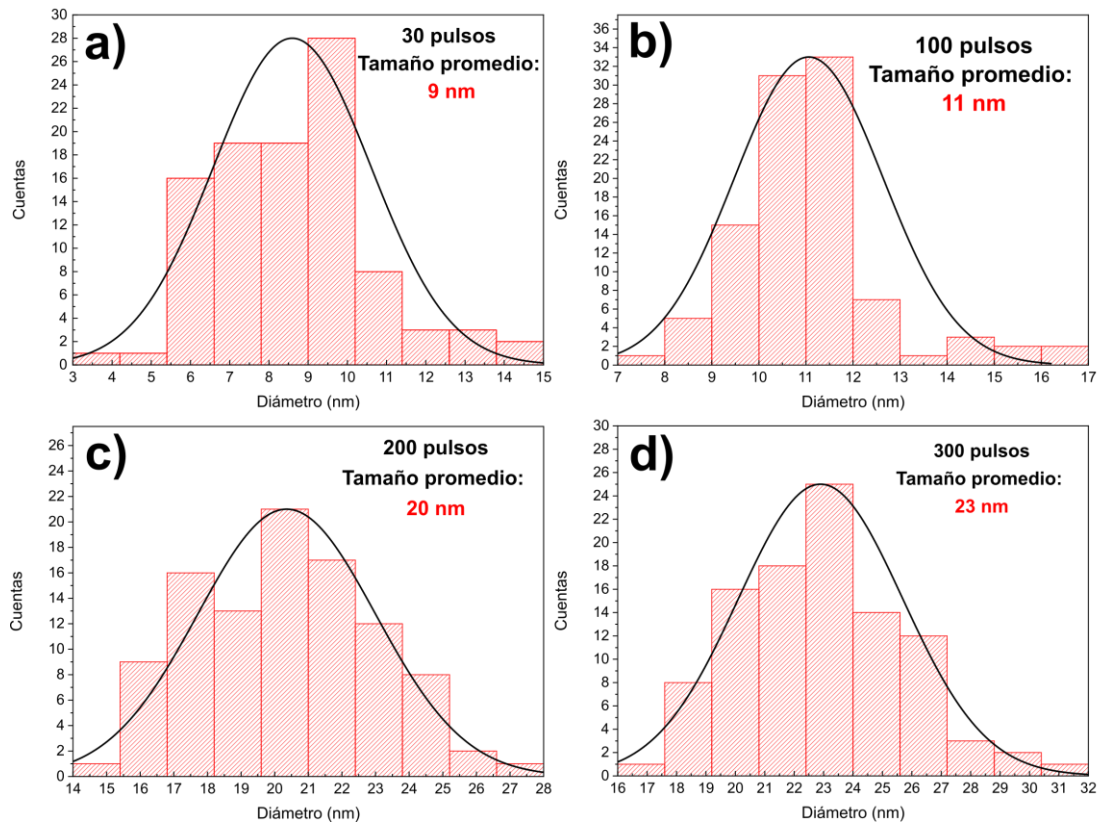


Figura 29. Distribución de tamaño de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser.

Como se observa en la Figuras 28a y 29a, la muestra preparada con 30 pulsos consiste en partículas con formas cuasi esféricas con un diámetro medio cercano a los 9 nm y una distribución de tamaños de 3 a 15 nm. La muestra depositada utilizando 100 pulsos (Fig. 28b y 29b) está formada por nanopartículas con tamaños mayores, con un diámetro medio cercano a los 11 nm, y una distribución de tamaño de 7 a 17 nm. Para la muestra preparada con 200 pulsos, el diámetro medio aumenta a 20 nm con una distribución de tamaño 14 a 28 nm (Fig. 28c y 29c). Finalmente, el depósito obtenido con 300 pulsos de láser (Fig. 28d y 29d), se observan nanoestructuras con un diámetro medio de 23 nm y una distribución de

tamaño de 16 a 32 nm, en la imagen 28d se pueden observar aglomerados de Bi. Estos resultados revelan que las capas de bismuto consisten en nanoestructuras con tamaños y formas variables según la cantidad de pulsos láser utilizados para ablacionar el blanco de bismuto.



## Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X para caracterizar la fase cristalina de las películas delgadas. En la Figura 30(a-f) se puede observar que se obtuvieron materiales cristalinos. Los patrones de difracción de las películas delgadas de Bi/TiO<sub>2</sub>, muestran las reflexiones de Bragg características de la fase rutilo, las cuáles se encontraron en  $2\theta = 27.5^\circ, 36.5^\circ, 41.2^\circ, 54.6^\circ, 56.1^\circ, 64.7^\circ$  y en  $68.9^\circ$  (ICDD PDF#75-1754), [89], [90]. La banda entre  $20^\circ$ - $35^\circ$  es característica del SiO<sub>2</sub> amorfo del sustrato [123].

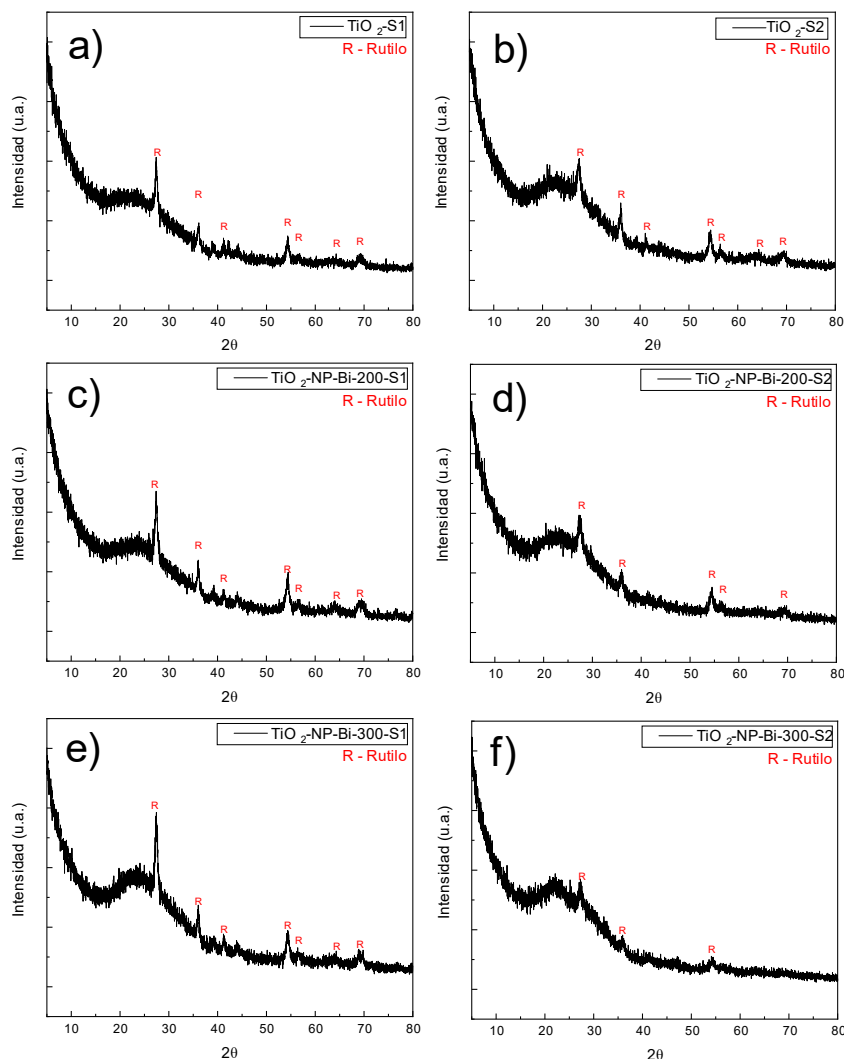


Figura 30. Difractogramas de las películas delgadas modificadas con Bi utilizando 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2.

## ***Espectroscopía Raman***

Se realizó la caracterización por espectroscopía Raman para identificar los modos vibracionales obtenidos en las películas de Bi/TiO<sub>2</sub>, complementando la información acerca de su estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X. Las Figuras 31a y 31b muestran los espectros Raman obtenidos para las películas depositadas sobre los sustratos S1 y S2, respectivamente. En términos generales, estos espectros muestran modos vibracionales en 142 (B<sub>1g</sub>), 444 (E<sub>g</sub>) y 609 (A<sub>1g</sub>) cm<sup>-1</sup> característicos de la fase rutilo, la señal en 235 cm<sup>-1</sup> es provocada por los múltiples procesos de dispersión de fotones. La vibración E<sub>g</sub> se atribuye a una flexión antisimétrica del oxígeno central respecto al átomo en el eje central de Ti, el modo A<sub>1g</sub> se atribuye al estiramiento simétrico del enlace Ti-O del átomo central [28], [109], [124].

Los espectros correspondientes a las muestras obtenidas en el sustrato S2 (Fig. 31b), son menos intensos que los de las películas depositadas sobre el S1 (Fig. 31a). Esto podría atribuirse a un menor espesor de estas películas debido a una menor cantidad de átomos de Ti que llegan al sustrato S2 de acuerdo con la configuración geométrica mostrada en la Figura 25.



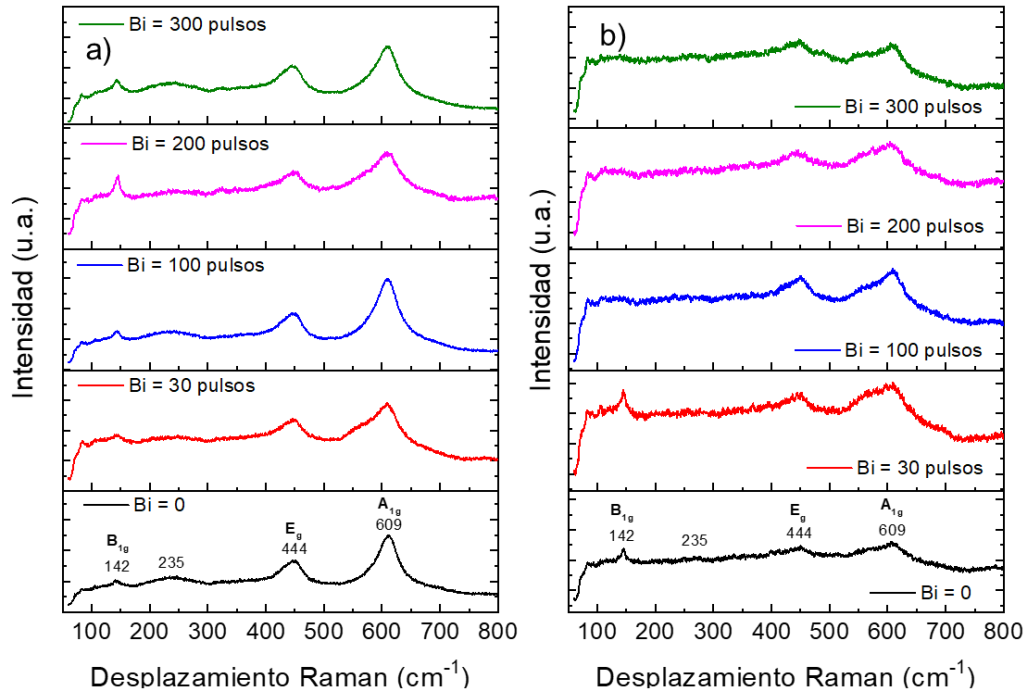


Figura 31. Espectros Raman de las multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> en las posiciones del sustrato (a) S1 y (b) S2.

Con el propósito de detectar la presencia de Bi en las películas se raspó la superficie de la película delgada preparada utilizando 300 pulsos de bismuto del sustrato S2 y se realizaron mediciones Raman en varios puntos del material desprendido. La Figura 32a muestra un espectro Raman representativo de una de tales medidas. Para realizar un análisis detallado, se realizó una deconvolución de este espectro que se ajustó con funciones de Lorentz. Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 32b y 32c, donde las funciones lorentzianas correspondientes a los picos Raman se representan en diferentes colores.

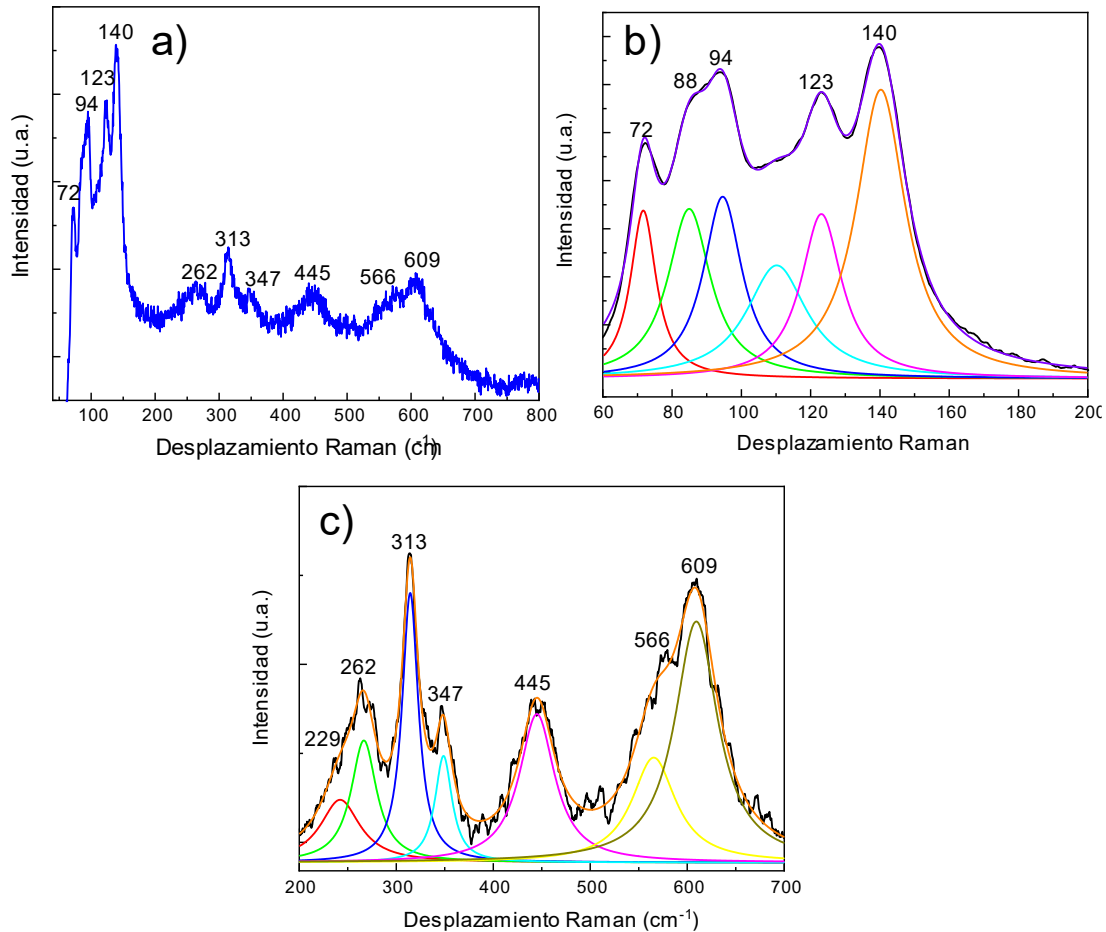


Figura 32. Espectros Raman de (a) multicapa preparados usando 300 pulsos en Bi para la posición del sustrato S2, (b) y (c) su deconvolución en dos regiones diferentes.

La figura 32b muestra modos vibracionales con máximos en 72, 88, 95, 114, 124, 140, 229, 266, 314, 348, 403, 444, 512, 565 y 610  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales en 72 y 95  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al Bi metálico [125], las señales a 140, 229, 444 y 610  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a  $\text{TiO}_2$  en una mezcla de anatasa-rutilo [124], y a 88, 114, 124, 266, 348, 403, 512 y 565  $\text{cm}^{-1}$  podrían atribuirse a la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [126]. Estos resultados muestran que las películas están formadas por una mezcla de dióxido de titanio, bismuto metálico y óxido de bismuto.



## Espectroscopía UV-Vis

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia por espectroscopía UV-Vis para determinar la energía de banda prohibida, el índice de refracción y el espesor de las multicapas. La Figura 33 muestra los espectros de transmitancia correspondientes a las películas depositadas sobre los substratos S1 (Fig. 33a) y S2 (Fig. 33b). Los espectros de transmitancia resultan similares entre las muestras depositadas sobre cada uno de los substratos. Una característica de estos espectros de transmitancia es la presencia de máximos y mínimos debido a efectos de interferencia. El espesor y el índice de refracción se determinaron utilizando el modelo de Goodman (Anexo III) y se muestran en la Tabla 3 [127].

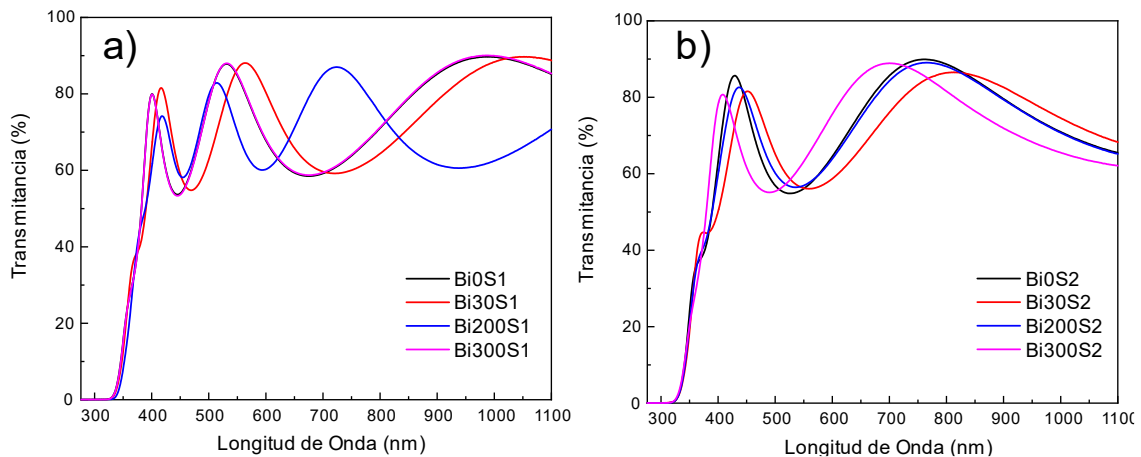


Figura 33. Espectros de transmitancia de las multicapas de  $\text{Bi/TiO}_2$  para la posición del substrato (a) S1 y (b) S2.

Para las películas sobre el substrato 1 (S1), los espesores se encontraron de 254 a 276 nm, mientras que los espesores variaron de 157 a 180 nm para el substrato 2 (S2); estos valores corresponden a tasas medias de depósito de  $7.2 \times 10^{-2}$  y  $4.6 \times 10^{-2} \text{ \AA/pulso}$  respectivamente. La diferencia observada se debe a una mayor densidad del plasma de titanio en la posición S1. En cuanto al índice de refracción, para S1 su valor varía de 2.4 a 2.7 y para S2 de 2.5 a 2.7, valores similares que corresponden al  $\text{TiO}_2$ . La energía de banda prohibida se determinó mediante el método Tauc, asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor [104]. Este proceso se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la

energía del fotón (Anexo IV). Los valores de banda prohibida (Tabla 4), se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente del ajuste lineal [28], [49]. Los valores obtenidos de la estimación de la banda prohibida fueron cercanos a 3.2 eV para cada película delgada de acuerdo con el valor de la banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa.

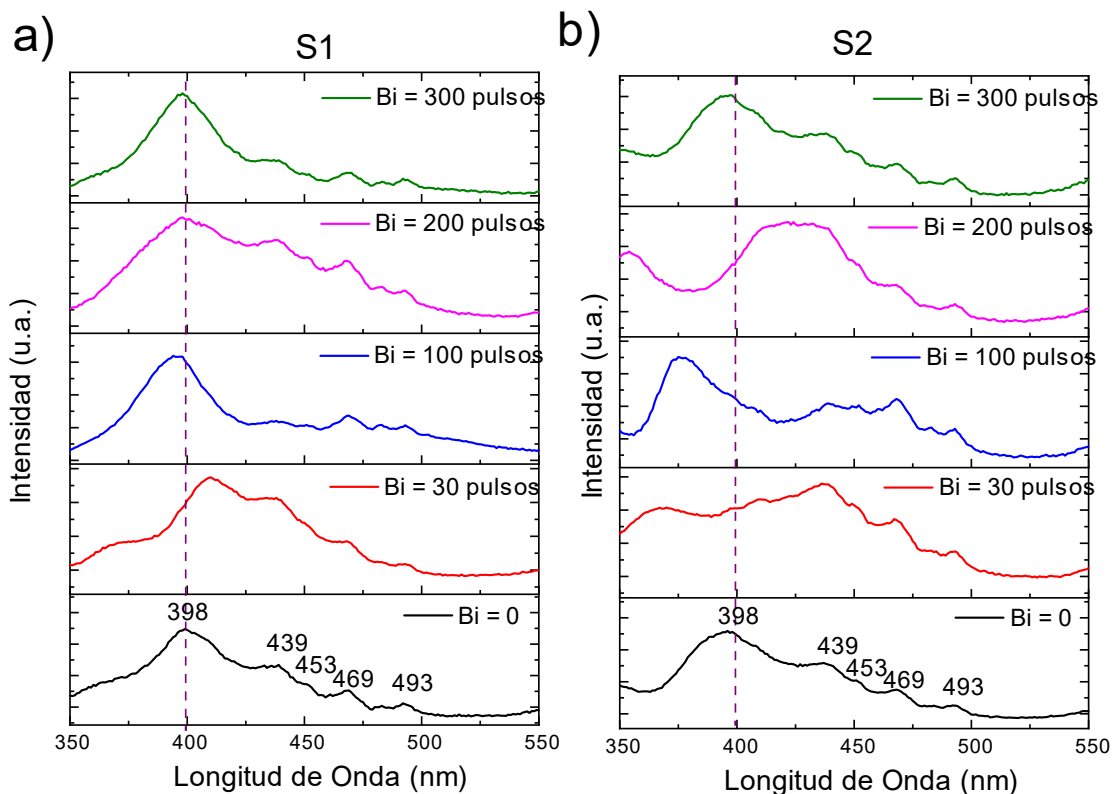
*Tabla 3. Propiedades ópticas calculadas para las multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> depositadas en ambas posiciones de substratos.*

<b>Muestra</b>	<b>Número de Pulsos Láser</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Índice de Refracción</b>	<b>Banda prohibida (eV)</b>
<b>Bi0-S1</b>	0	254	2.7	3.23
<b>Bi0-S2</b>	0	162	2.7	3.26
<b>Bi3-S1</b>	30	266	2.6	3.20
<b>Bi3-S2</b>	30	180	2.5	3.18
<b>Bi20-S1</b>	200	276	2.4	3.14
<b>Bi20-S2</b>	200	172	2.6	3.24
<b>Bi30-S1</b>	300	263	2.7	3.25
<b>Bi30-S2</b>	300	157	2.6	3.25

En relación con los resultados mostrados en la difracción de rayos X y la espectroscopía Raman, es posible observar como la disposición de los materiales en el arreglo multicapa no modifica las propiedades estructurales del  $\text{TiO}_2$ .

## ***Espectroscopia de Fotoluminiscencia***

La Figura 34 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos para las películas delgadas depositadas sobre ambos sustratos. En términos generales, los espectros tienen la misma forma para las películas depositadas sobre el sustrato S1 (Figura 34a). Se observan varias señales características para la emisión del rutilo en 396, 439, 451, 468, 484 y 493 nm. La emisión en 396 nm se atribuye a una transición entre bandas correspondiente a 3.1 eV en buen acuerdo con el valor de banda prohibida determinado a partir de mediciones de espectroscopía UV-Vis. Las señales en 451 y 468 nm se deben a excitones de banda, mientras que las señales en 484 y 493 corresponden a excitones de banda [128].



*Figura 34 Espectros de fotoluminiscencia para películas delgadas de  $TiO_2/Bi/TiO_2$ .*

La medición de fotoluminiscencia para las películas depositadas en el sustrato S2 (Figura 34b) muestra espectros completamente con diferentes señales, lo que pudiera deberse a la estructura electrónica del material compuesto depositado. Estos cambios son consecuencia de la presencia del Bi y la posición del sustrato.

## Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizaron dos mediciones XPS en todas las muestras para determinar los elementos presentes (Ti, O y Bi), así como el ambiente químico en que se encuentran. La primer medición se realizó en la superficie de las películas delgadas, mientras que la segunda se realizó después de 30 segundos de tiempo de erosión en el mismo punto. Para obtener información sobre la profundidad del erosionado después de 30 segundos, se analizó la muestra depositada mediante 200 pulsos láser sobre el blanco de Bi a través de un perfil de concentración en profundidad por XPS que se muestra en la Figura 35. Se observa que después de 340 segundos de erosionado con iones de Ar se alcanza el substrato de Silicio (Si), con estos datos y el correspondiente espesor de película de 266 nm obtenido con los valores de transmitancia, se determinó la tasa de bombardeo iónico resultando un valor de aproximadamente 0.78 nm/s.

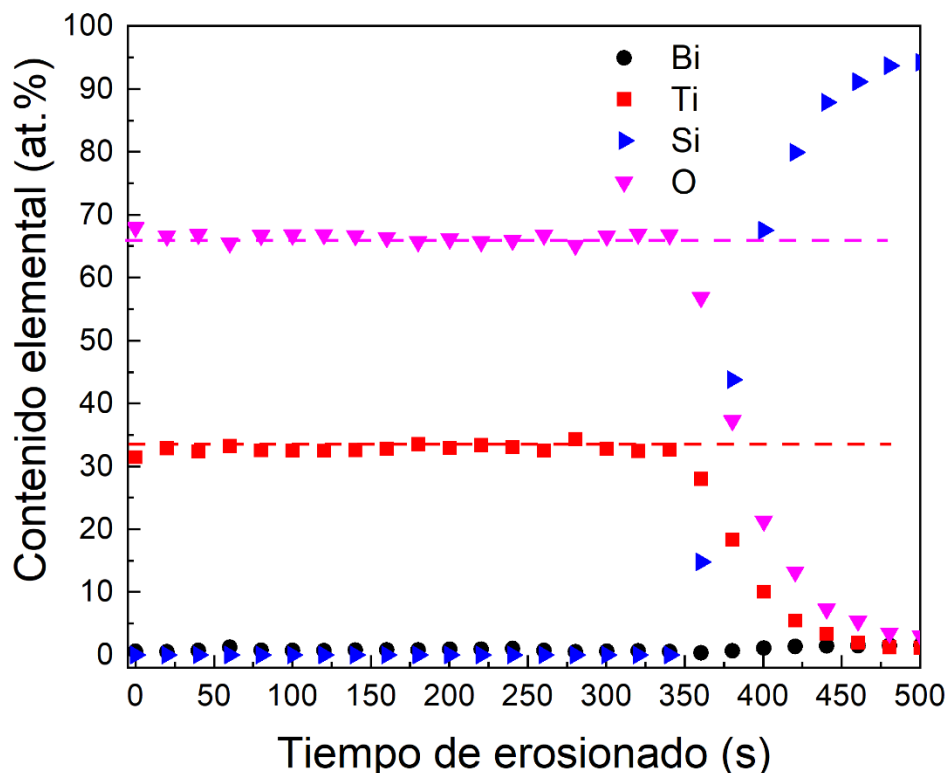


Figura 35. Perfil de concentración en profundidad de la muestra preparada usando 200 pulsos de Bi en la posición S1.

Esto da como resultado una profundidad de erosionado después de 30 segundos cercana a 23 nm, ligeramente más gruesa que el espesor promedio de la capa superior de  $\text{TiO}_2$  de 21 nm. Además, el perfil de XPS revela una distribución homogénea de Ti y O a lo largo del espesor de la película, las líneas horizontales indican la concentración atómica de Ti y O en  $\text{TiO}_2$  en buen acuerdo con los datos experimentales. No hay evidencia clara sobre la presencia del Bismuto debido a la baja cantidad de este elemento. Otro hecho revelado por este perfil es la presencia de una interfase no abrupta que indica una interdifusión película-substrato.

La Figura 36(a-f) muestra los espectros XPS de alta resolución para las regiones correspondientes a  $\text{Ti}2p$ ,  $\text{O}1s$  y  $\text{Bi}4f$  de las muestras depositadas sobre el sustrato 1 (S1).

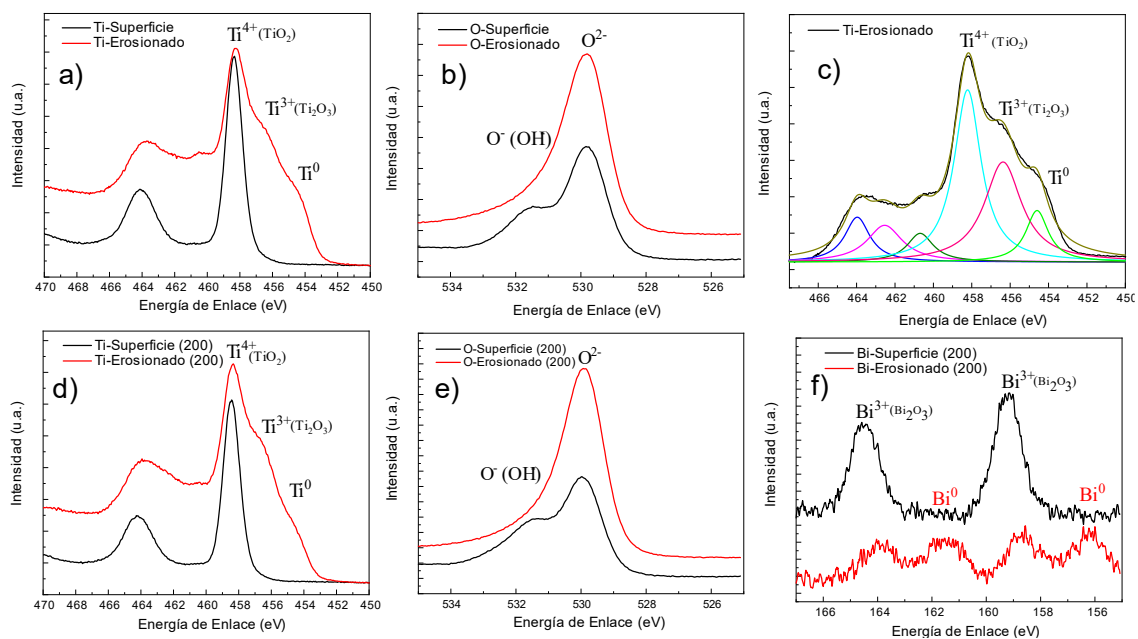


Figura 36. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a)  $\text{Ti}2p$ , (b)  $\text{O}1s$  y (c) la deconvolución de  $\text{Ti}2p$  de la muestra sin Bi y, (d)  $\text{Ti}2p$ , (e)  $\text{O}1s$  y (f)  $\text{Bi}4f$  para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S1.

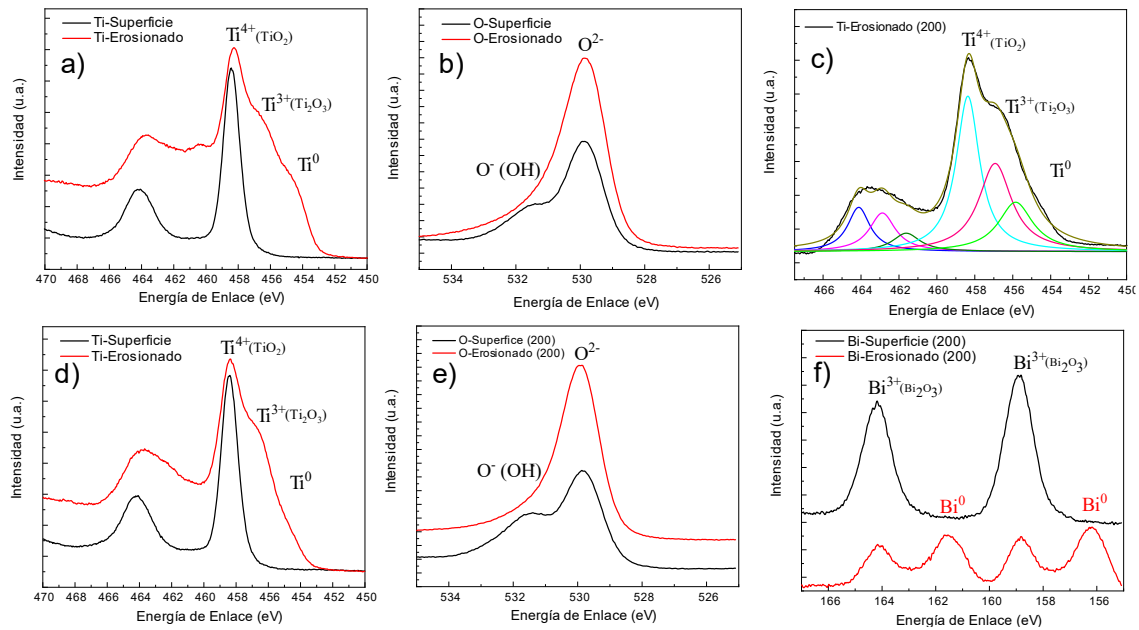
La Figura 36a muestra los espectros de la región  $\text{Ti}2p$  de la muestra sin bismuto. El espectro XPS obtenido de la superficie (línea negra) muestra un doblete con picos en 464.1 y 458.3 eV correspondientes a los orbitales  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , respectivamente. Su posición concuerda con el estado  $\text{Ti}^{4+}$  en los enlaces Ti-O de  $\text{TiO}_2$  [121], [129].

Después del erosionado, el pico de 458.3 eV muestra una forma asimétrica con al menos dos contribuciones de menor energía (línea roja), lo que indica la presencia de diferentes estados de oxidación. Su deconvolución (Fig. 36c) muestra la presencia de dos dobletes adicionales con picos de 456.4 y 462.5 eV para el primero y 454.5 y 460.7 eV para el segundo. El primero se atribuye a  $Ti^{3+}$  en  $Ti_2O_3$  [121], [129], mientras que el segundo se debe a  $Ti^0$  [130]. La presencia de titanio con estados de oxidación más bajos podría atribuirse a un efecto de erosionado químico preferencial de oxígeno (O) por los iones de argón ( $Ar^+$ ) utilizados, lo que promueve la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  y finalmente Ti metálico [131], [132].

Los espectros XPS de alta resolución para la región O1s de la muestra sin bismuto (Fig. 36b) muestran formas de pico asimétricas con componentes a energías mayores. Los espectros correspondientes a la superficie (línea negra) muestran un hombro cercano a 531.5 eV atribuido al  $O^-$  del hidroxilo ( $OH^-$ ) debido a los contaminantes superficiales adsorbidos [133]. El espectro adquirido después de 30 segundos de tiempo de erosionado (línea roja) prácticamente no muestra esa señal, lo que confirma su naturaleza superficial. El pico más intenso a 530.0 eV se atribuye a las especies de  $O^{2-}$ , lo que indica la presencia de  $TiO_2$  [133]. Las Figuras 36d y 36e muestran los espectros XPS de las regiones Ti y O, correspondientes a la muestra multicapa utilizando 200 pulsos de bismuto. Se observa un comportamiento muy similar al descrito anteriormente para muestras de  $TiO_2$  puro. Cabe mencionar que los espectros XPS de las regiones Ti y O de todas las muestras que contienen Bi muestran el mismo comportamiento. Este resultado indica que el  $TiO_2$  se produjo de manera homogénea para cada una de las muestras, y no se vio afectado por la presencia de Bi. La Figura 36f muestra la región Bi4f XPS de la muestra multicapa con 200 pulsos de bismuto por capa. El espectro correspondiente a la superficie (línea negra) muestra picos en 159.1 y 164.8 correspondientes a los orbitales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  asignados a  $Bi^{3+}$  en  $Bi_2O_3$  [134]. Después del erosionado (línea roja), además de estos picos, se observa un doblete en 156.6 y 161.8 característicos de  $Bi^0$  [134]. Este resultado revela que el Bi se incorpora como una mezcla entre partículas metálicas y óxidos, como se muestra en los resultados de espectroscopía Raman.



La Figura 37 muestra los espectros XPS para las regiones Ti2p, O1s y Bi4f correspondientes a las multicapas depositadas sobre el sustrato 2 (S2). Se ve que las regiones Ti2p y O1s (Fig. 37a-e) son casi idénticas a los espectros discutidos previamente para el sustrato 1 (S1), lo que muestra que el TiO<sub>2</sub> se produce sin importar la posición del sustrato. Las muestras con 30 y 300 pulsos de bismuto muestran la misma naturaleza de resultados para las zonas Ti2P y O1s (Anexo V).



*Figura 37. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S2.*

En cuanto a las señales de Bi (Fig. 37f) se observa nuevamente el mismo comportamiento con la única diferencia de una mayor intensidad que corresponde a una mayor cantidad de bismuto incorporado en el sustrato 2 (S2).

En la Figura 38(a-f) es posible observar los espectros XPS correspondientes a la zona Bi4f para las muestras con 30, 100 y 200 pulsos de bismuto en cada una de las posiciones de los substratos (S1 y S2), antes y después del erosionado.

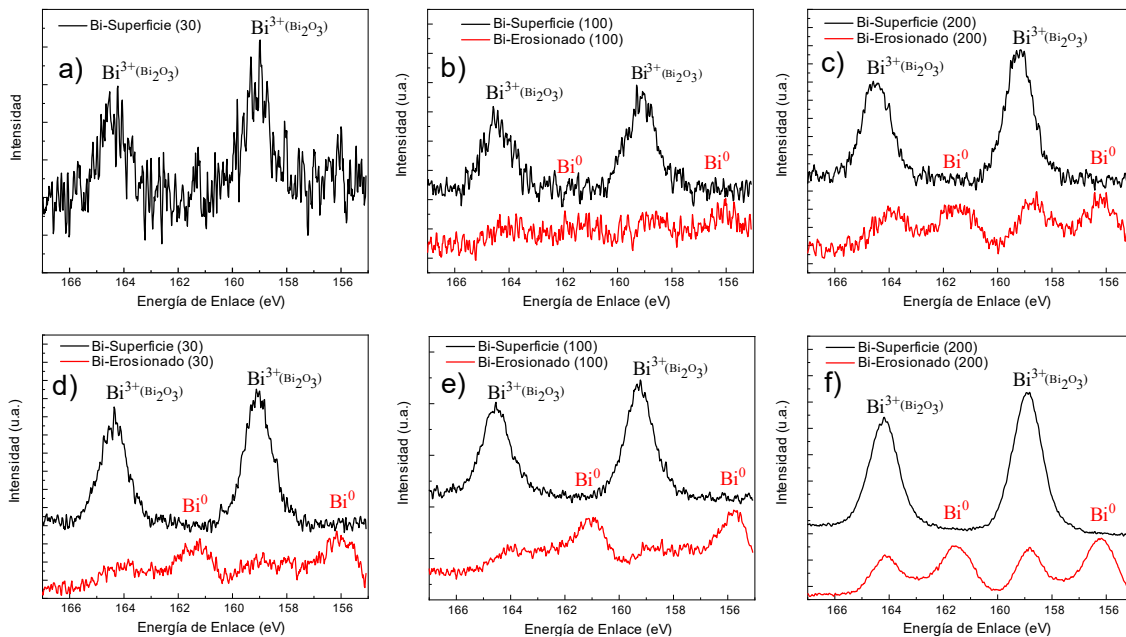


Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de la región de energía de enlace correspondiente a Bi4f para las películas delgadas con a) 30, b) 100 y c) 200 pulsos de bismuto en la posición S1, y con d) 30, e) 100 y f) 200 pulsos de bismuto en la posición S2.

Las señales de bismuto observadas para las películas delgadas que se obtuvieron en la posición S2 son señales con mayor intensidad y con menor cantidad de ruido con respecto a las obtenidas en la posición S1. Además, es posible observar un aumento de la razón señal a ruido cuando la cantidad de pulsos aumentó, lo que se debe a la mayor cantidad de material depositada en esta posición, por lo que las multicapas obtenidas en el substrato S2 tienen un mayor contenido de Bi, como se mostró en el esquema de preparación de las películas delgadas (Figura 25).



### CONCLUSIONES DEL CAPITULO III

Se utilizó la técnica de ablación láser mediante la configuración de haces cruzados para preparar multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> sobre sustratos colocados en diferentes posiciones. Las nanoestructuras de Bi se depositaron intercalándose con las capas de TiO<sub>2</sub>, lo cual se hizo ablacionando de manera alternada los blancos de TiO<sub>2</sub> y Bi. Con el propósito de obtener nanoestructuras de bismuto con diferente tamaño y forma se varió el número de pulsos (30, 100, 200 y 300) para formar cada capa de Bi. Las capas posteriores de TiO<sub>2</sub> tenían un espesor de aproximadamente 21 nm. Las nanopartículas de bismuto que se obtuvieron entre las capas de TiO<sub>2</sub> tienen un tamaño promedio de entre 9 y 23 nm dependiendo de la cantidad de pulsos que se usaron, lo que muestra que a menor número de pulsos se obtienen nanopartículas con forma cuasi esférica y a mayor cantidad de pulsos se depositan aglomerados de Bi. La caracterización de las multicapas preparadas indica la presencia de capas de TiO<sub>2</sub> cristalino en su fase rutilo, de acuerdo con los resultados de la difracción de Rayos X y la espectroscopía Raman. Las capas de bismuto consisten en nanoestructuras de bismuto compuestas por mezclas de bismuto metálico y óxidos de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados de XPS mostraron que la incorporación de Bi por este procedimiento no afecta las propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub>. La presencia de especies de Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>0</sup> después del proceso de erosionado se atribuye a una erosión química preferencial del oxígeno que conduce a la reducción de Ti<sup>4+</sup> a estados de oxidación más bajos. Se encontró que el espesor de las películas delgadas depende principalmente de la posición del sustrato. La espectroscopía UV-Vis revela que no se presentan cambios sustanciales en los espectros de transmitancia indicando propiedades ópticas similares al TiO<sub>2</sub>. La emisión de fotoluminiscencia cambia drásticamente con la posición del sustrato, lo que sugiere diferencias en la estructura electrónica para los materiales obtenidos en la posición S2, este comportamiento requiere mayor investigación.



## CONCLUSIONES GENERALES

Se obtuvieron materiales semiconductores con base en  $\text{TiO}_2$  en forma de películas delgadas mediante procesos físicos de depósito utilizando plasmas. Una serie de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas y modificadas con oro y plata utilizando un sistema híbrido que combina Ablación Láser con Sputtering. Además, utilizando la técnica de ablación láser mediante la configuración de haces cruzados se obtuvieron películas delgadas multicapa de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de bismuto con diferente tamaño y forma. Se caracterizaron las propiedades ópticas, estructurales, vibracionales, morfológicas y luminiscentes de las películas delgadas con respecto a la posición del sustrato en el que fueron depositadas. Los resultados electroquímicos mostraron que los materiales obtenidos mejoraban su respuesta cuando adicionalmente a aplicarles voltaje eran iluminados con luz ultravioleta y por lo tanto serían mejores fotoánodos en procesos de fotocátalisis electroquímica. Los experimentos de fotoelectrocátalisis confirmaron que algunos de estos materiales tienen el potencial de ser aplicados en procesos de oxidación avanzada incrementando su eficiencia cuando el material se encuentra expuesto a una fuente de excitación como la luz ultravioleta. El uso de técnicas físicas para preparar materiales en forma de película delgada mediante métodos basados en plasmas ha demostrado que se puede realizar la modificación de materiales semiconductores para que estos puedan ser aplicados en procesos de fotocátalisis y potenciales aplicaciones en ventanas inteligentes.



## PERSPECTIVAS

Como trabajo futuro, haciendo uso de los dos tipos de película delgadas, se propone lo siguiente:

- Construir un dispositivo y validar el uso de este tipo de materiales en una aplicación como ventana inteligente.
- Estudiar la degradación de distintos compuestos orgánicos, comparando el proceso fotoelectrocatalítico con otros procesos de oxidación avanzada, como los métodos electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (PEF).
- Se propone también realizar el estudio de los mecanismos de reacción involucrados en este tipo de procesos de oxidación avanzada.
- Estudiar las propiedades electrocinéticas de los materiales utilizados en forma de fotoánodos.
- Estandarización para la formación de las películas delgadas, así como modificación de los procesos y la incorporación de diferentes materiales, como no-metales u otros semiconductores.
- Obtención de materiales más complejos (como perovskitas) aprovechando la sinergia que ofrece usar las técnicas en un sistema híbrido.
- Desarrollo de un modelo computacional que describa y prediga las propiedades electrónicas y ópticas de este tipo de materiales en forma de película delgada.



## REFERENCIAS

- [1] “Gleick, P.H. (2002) Dirty water Estimated deaths from water-related diseases 2000-2020. Pacific Institute Research Report. Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security. [www.pacinst.org](http://www.pacinst.org) - References - Scientific Research Publishing.” .
- [2] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, “Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation,” *N. Biotechnol.*, vol. 32, no. 1, pp. 147–156, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.NBT.2014.01.001.
- [3] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.BIORI.2019.09.001.
- [4] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, Sep. 2015, doi: 10.1007/S40726-015-0015-Z/TABLES/2.
- [5] W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 2008, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [6] A. A. Voevodin, M. A. Capano, A. J. Safriet, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, “Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of carbides and diamond-like carbon films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 2, pp. 188–190, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.117367.
- [7] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, and E. Haro-Poniatowski, “Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2020, doi: 10.1007/s00339-019-3200-x.
- [8] L. Escobar-Alarcon, D. A. Solís-Casados, F. González-Zavala, S. Romero, M. Fernandez, and E. Haro-Poniatowski, “Preparation of nanostructured Bi-modified TiO<sub>2</sub> thin films by crossed-beam laser ablation plasmas,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Mar. 2017, vol. 792, no. 1, p. 012006, doi: 10.1088/1742-6596/792/1/012006.
- [9] A. Balakrishnan and P. Pattathil, *Nanostructured electrochromic materials for smart switchable windows*. .
- [10] J. Tian and G. Cao, “Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells,” <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v4i0.22578>, vol. 4, no. 1, p. 22578, Jan. 2013, doi: 10.3402/NANO.V4I0.22578.



- [11] K. J. Klabunde, "Introduction to Nanotechnology," in *Nanoscale Materials in Chemistry*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–13.
- [12] G. K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition," *MRS Bull.*, vol. 17, no. 2, pp. 26–29, 1992, doi: DOI: 10.1557/S0883769400040586.
- [13] P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A. K. Sharma, and R. Pinto, "Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures," *Appl. Phys. A* 2001 731, vol. 73, no. 1, pp. 67–73, 2001, doi: 10.1007/S003390100833.
- [14] K. Lukaszewicz, "Review of Nanocomposite Thin Films and Coatings Deposited by PVD and CVD Technology," *Nanomaterials*, Dec. 2011, doi: 10.5772/25799.
- [15] S. A. Mazari *et al.*, "Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, p. 105028, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105028.
- [16] A. George *et al.*, "Two step synthesis of vanadium pentoxide thin films for optoelectronic applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 36, pp. 464–467, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.05.104.
- [17] J. Huotari, J. Lappalainen, J. Puustinen, and A. Lloyd Spetz, "Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 187, pp. 386–394, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SNB.2012.12.067.
- [18] R. Shwetharani, H. R. Chandan, M. Sakar, G. R. Balakrishna, K. R. Reddy, and A. V. Raghu, "Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18289–18308, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.03.149.
- [19] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, and Y. Li, "Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18373–18390, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.04.168.
- [20] Q. M. Mehran, M. A. Fazal, A. R. Bushroa, and S. Rubaiee, "A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components," <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1320648>, vol. 43, no. 2, pp. 158–175, Mar. 2017, doi: 10.1080/10408436.2017.1320648.
- [21] J. W. Xu, M. H. Chua, and K. W. Shah, *Electrochromic smart materials: fabrication and applications*. .
- [22] S. Garcia-Segura and E. Brillas, "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 31, pp. 1–35, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005.
- [23] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide



- photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [24] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [25] M. Xu *et al.*, “Photocatalytic Activity of Bulk TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 138302, Mar. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.138302.
- [26] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, “Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 14, no. 26, pp. 1e-23e, Oct. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646.
- [27] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. M. Al-Hussaini, “Review on: Titanium Dioxide Applications,” *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 17–29, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2018.11.159.
- [28] I. Olvera-Rodríguez *et al.*, “TiO<sub>2</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, pp. 189–198, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.05.020.
- [29] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, and N. D. Gohar, “Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–569, Oct. 30, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064.
- [30] L. A. Martínez-Chávez, E. M. Rivera-Muñoz, R. R. Velázquez-Castillo, L. Escobar-Alarcón, and K. Esquivel, “Au-Ag/TiO<sub>2</sub> Thin Films Preparation by Laser Ablation and Sputtering Plasmas for Its Potential Use as Photoanodes in Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP),” *Catal. 2021, Vol. 11, Page 1406*, vol. 11, no. 11, p. 1406, Nov. 2021, doi: 10.3390/CATAL11111406.
- [31] L. A. Martínez-Chávez, K. Esquivel, D. A. Solís-Casados, R. Velázquez-Castillo, E. Haro-Poniatowski, and L. Escobar-Alarcón, “Nanocomposite Bi/TiO<sub>2</sub> multilayer thin films deposited by a crossed beam laser ablation configuration,” *Appl. Phys. A 2021 12711*, vol. 127, no. 11, pp. 1–9, Oct. 2021, doi: 10.1007/S00339-021-04957-0.
- [32] D. M. de Santiago Colín *et al.*, “Sonochemical coupled synthesis of Cr-TiO<sub>2</sub> supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structures and chemical simulation of the degradation mechanism of Malachite Green dye,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 364, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.06.004.
- [33] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, “Surface modification of TiO<sub>2</sub>



- photocatalyst for environmental applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, pp. 1–20, 2013, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.
- [34] R. A. Spurr and H. Myers, “Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957, doi: 10.1021/ac60125a006.
- [35] M.-X. Chen and X. H. Yan, “A new magic titanium-doped gold cluster and orientation dependent cluster-cluster interaction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 17, p. 174305, May 2008, doi: 10.1063/1.2916588.
- [36] M. I. Cabrera, O. M. Alfano, and A. E. Cassano, “Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51, pp. 20043–20050, Dec. 1996, doi: 10.1021/JP962095Q/SUPPL\_FILE/JP20043.PDF.
- [37] P. Salvador, “Hole diffusion length in n-TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 8, p. 2977, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.333358.
- [38] Y. J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, and P. Yang, “Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5060–5069, Jun. 2012, doi: 10.1021/NN300679D/SUPPL\_FILE/NN300679D\_SI\_001.PDF.
- [39] Y.-H. Tseng *et al.*, “Emerging applications using metal-oxide semiconductor thin-film devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 9, p. 090503, May 2019, doi: 10.7567/1347-4065/AB1868.
- [40] U. Joost *et al.*, “Reversible Photodoping of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photochromic Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 24, pp. 8968–8974, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04813.
- [41] Y. Zhang *et al.*, “Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 2, pp. 145–154, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.03.020.
- [42] J. W. Gerlach and S. Mändl, “Correlation between RBS, reflectometry and ellipsometry data for TiO<sub>2</sub> films deposited on Si,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 242, no. 1–2, pp. 289–292, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.NIMB.2005.08.044.
- [43] D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, and J. Wan, “Preparation of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium,” *J. Hazard. Mater.*, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.007.
- [44] R. Nechache, M. Nicklaus, N. Diffalah, A. Ruediger, and F. Rosei, “Pulsed laser deposition growth of rutile TiO<sub>2</sub> nanowires on Silicon substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 48–52, Sep. 2014, doi:



10.1016/J.APSUSC.2014.05.123.

- [45] H. Kim, "Eason-Chapter11 - Transparent Conducting Oxide Films," *Pulsed Laser Depos. Thin Film.*, pp. 239–260, 2007.
- [46] S. Cao, S. Zhang, T. Zhang, Q. Yao, and J. Y. Lee, "A Visible Light-Near-Infrared Dual-Band Smart Window with Internal Energy Storage," *Joule*, vol. 3, no. 4, pp. 1152–1162, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JOULE.2018.12.010.
- [47] P. T. Landsberg, *Basic Properties of Semiconductors*. Elsevier, 2016.
- [48] M. Shur, *Physics of semiconductor devices*. Prentice-Hall, Inc., 1990.
- [49] J. A. Díaz-Real, J. Ma, and N. Alonso-Vante, "Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 471–479, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.06.008.
- [50] J. Workman, "7 - UV-VIS Spectroscopy Charts," J. B. T.-T. H. of O. C. Workman, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, p. 63.
- [51] P. Y. Yu and M. Cardona, "Introduction BT - Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties," pp. 1–15, 2010, Accessed: Sep. 15, 2022. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_1).
- [52] P. Y. Yu and M. Cardona, "Optical Properties I," pp. 243–344, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_6.
- [53] "Quasi-Particles : M. I. Kaganov, I. M. Lifshits : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive." <https://archive.org/details/kaganov-lifshits-quasi-particles-mir-1979/page/13/mode/2up> (accessed Sep. 15, 2022).
- [54] P. Y. Yu and M. Cardona, "Optical Properties II," pp. 345–426, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_7.
- [55] B. Crowell *et al.*, "HANDS-ON TUTORIAL ON THE PWscf / FPMD / CP PACKAGE," *Philos. Sci.*, vol. 3, no. 11, p. 306, 2004, Accessed: Sep. 15, 2022. [Online]. Available: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-00710-1>.
- [56] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-Hill, 2003.
- [57] P. Y. Yu and M. Cardona, "Introduction," pp. 1–15, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_1.
- [58] M. Jithin *et al.*, "Growth, mechanism and properties of TiO<sub>2</sub> nanorods embedded nanopillar: Evidence of lattice orientation effect," *Superlattices Microstruct.*, vol. 109, pp. 145–153, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.SPMI.2017.04.046.
- [59] M. Salamati, G. Kamyabjou, M. Mohamadi, K. Taghizade, and E. Kowsari, "Preparation of TiO<sub>2</sub>@W-VO<sub>2</sub> thermo-chromic thin film for the application of





energy efficient smart windows and energy modeling studies of the produced glass,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 218, pp. 477–482, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.046.

- [60] F. S. Al mashary *et al.*, “Effect of growth techniques on the structural, optical and electrical properties of indium doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 766, pp. 194–203, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.360.
- [61] B. Dai, C. Lu, J. Kou, Z. Xu, and F. Wang, “Photocatalytic performance of PMN-PT@TiO<sub>2</sub> highly enhanced by alternative spatial electric field induced charge separation effect,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 988–995, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.069.
- [62] H. Pan, “Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 584–601, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.117.
- [63] R. López, R. Gómez, and S. Oros-Ruiz, “Photophysical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Cr sol-gel prepared semiconductors,” *Catal. Today*, vol. 166, pp. 159–165, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.010.
- [64] Y. Ochoa, Y. Ortigón, and J. E. R. Páez, “Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema,” *Rev. Fac. Ing.*, no. 52, pp. 29–40, 2013.
- [65] R. Daghri, P. Drogui, and D. Robert, “Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review,” 2013, doi: 10.1021/IE303468T.
- [66] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 520–529, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [67] J. Fang *et al.*, “Mesoporous plasmonic Au–TiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalytic water reduction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 17853–17861, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.023.
- [68] T. Luttrell *et al.*, “Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 515–582, Feb. 2014, doi: 10.1038/srep04043.
- [69] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 177–179, Mar. 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03980-9.
- [70] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, “A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3669–3686, Jun. 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5378-y.
- [71] C.-C. Chan, C.-C. Chang, W.-C. Hsu, S.-K. Wang, and J. Lin, “Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films,” *Chem. Eng. J.*, vol. 152,



no. 2, pp. 492–497, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.05.012.

- [72] H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, and P. Lianos, *Chapter 8 TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse*, vol. 2, no. C. Elsevier, 2010.
- [73] J. F. Escobedo, E. N. Gomes, A. P. Oliveira, and J. Soares, “Ratios of UV, PAR and NIR components to global solar radiation measured at Botucatu site in Brazil,” *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 169–178, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.RENENE.2010.06.018.
- [74] Y. Kobayashi *et al.*, “Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Pt core–shell particles by electroless metal plating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, pp. 88–92, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.018.
- [75] X. F. Lei, X. X. Xue, and H. Yang, “Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, pp. 396–403, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.045.
- [76] A. Cybula, G. Nowaczyk, M. Jarek, and A. Zaleska, “Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1155/2014/918607.
- [77] M. Khairy and W. Zakaria, “Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 23, no. 4, pp. 419–426, 2014, doi: 10.1016/j.ejpe.2014.09.010.
- [78] F. B. Li and X. Z. Li, “The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO<sub>2</sub> catalyst,” *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103–1111, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00201-1.
- [79] “Smith, D. (1995) Thin Film Deposition Principles and Practice. McGraw-Hill, Inc., New York. - References - Scientific Research Publishing.” .
- [80] P. Luis, E. Alarcón, E. C. Carvajal, and S. Romero Hernández, “4 4 4 4 4 Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear PLASMAS producidos por un láser para la formación de películas delgadas.”
- [81] M. A. Virji and A. B. Stefaniak, “A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures,” *Compr. Mater. Process.*, vol. 8, pp. 103–125, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00811-6.
- [82] S. Ravi-Kumar, B. Lies, H. Lyu, and H. Qin, “Laser Ablation of Polymers: A Review,” *Procedia Manuf.*, vol. 34, pp. 316–327, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.PROMFG.2019.06.155.
- [83] M. S. Brown and C. B. Arnold, “Fundamentals of Laser-Material Interaction



and Application to Multiscale Surface Modification,” *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 135, pp. 91–120, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-10523-4\_4.

- [84] J. Hoffman, “The effect of recoil pressure in the ablation of polycrystalline graphite by a nanosecond laser pulse,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 23, p. 235201, May 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/23/235201.
- [85] P. Asanithi, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, “Growth of silver nanoparticles by DC magnetron sputtering,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/963609.
- [86] R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, and M. N. Gardos, “Aspects of plasma-enhanced magnetron-sputtered deposition of hard coatings on cutting tools,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 158–159, pp. 465–472, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00289-X.
- [87] L. Escobar-Alarcón, F. Gonzalez-Zavala, D. A. Solis-Casados, M. Fernandez, J. Aspiazu, and E. Haro-Poniatowski, “Zn-modified TiO<sub>2</sub> thin films deposited by combining plasmas produced by laser ablation and magnetron sputtering,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 5, pp. 1–7, May 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1770-7.
- [88] A. S. Bakri *et al.*, “Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1788, no. 1, p. 030030, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4968283.
- [89] R. Hernández *et al.*, “Au-TiO<sub>2</sub> Synthesized by a Microwave- and Sonochemistry-Assisted Sol-Gel Method: Characterization and Application as Photocatalyst,” *Catalysts*, vol. 10, no. 9, p. 1052, Sep. 2020, doi: 10.3390/catal10091052.
- [90] K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, and H. Tada, “TiO<sub>2</sub> Crystal Form-Dependence of the Au/TiO<sub>2</sub> Plasmon Photocatalyst’s Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 12, pp. 7111–7117, Mar. 2012, doi: 10.1021/jp301681n.
- [91] K. M. Lee, D. J. Lee, and H. Ahn, “XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 3122–3125, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2004.06.002.
- [92] R. Scipioni *et al.*, “Preparation and characterization of nanocomposite polymer membranes containing functionalized SnO<sub>2</sub> additives,” *Membranes (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 123–142, Mar. 2014, doi: 10.3390/membranes4010123.
- [93] X. Zheng, X. Qiao, F. Luo, B. Wan, and C. Zhang, “Low-cost high-performance NO<sub>2</sub> sensor based on nanoporous indium tin oxide (ITO) film,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 346, p. 130440, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SNB.2021.130440.
- [94] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, p. 6, 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.



- [95] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2010.11.024.
- [96] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, p. 14567, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2cp42763j.
- [97] Jing Zhang, Meijun Li, Zhaochi Feng, and Jun Chen, and C. Li\*, "UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk," 2005, doi: 10.1021/JP0552473.
- [98] C. Leyva-Porras *et al.*, "Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid assisted sol–gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 627–636, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.041.
- [99] S. J. Jiménez Sandoval and J. G. Ramírez Mora, "Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores," in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. Jiménez, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 61–84.
- [100] H. R. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez Vázquez, M. A. Vidal Borbolla, M. Rojas López, and H. Pérez Ladrón de Guevara, "Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores.," in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 37–60.
- [101] X. Huang and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," *Journal of Advanced Research*, vol. 1, no. 1. Elsevier, pp. 13–28, Jan. 01, 2010, doi: 10.1016/j.jare.2010.02.002.
- [102] H. Y. Jung, I. S. Yeo, T. U. Kim, H. C. Ki, and H. B. Gu, "Surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles on a TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 432, pp. 266–271, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.237.
- [103] N. Kruse and S. Chenakin, "XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 367–376, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.05.039.
- [104] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, Jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [105] M. S. Rodrigues *et al.*, "Functional behaviour of TiO<sub>2</sub> films doped with noble metals," *Surf. Eng.*, vol. 32, no. 8, pp. 554–561, Aug. 2016, doi:



10.1179/1743294415Y.0000000085.

- [106] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, and E. Haro-Poniatowski, "Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma," *Appl. Phys. A* 2019 1261, vol. 126, no. 1, pp. 1–8, Dec. 2019, doi: 10.1007/S00339-019-3200-X.
- [107] L. Kernazhitsky *et al.*, "Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 199–204, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2013.09.068.
- [108] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press, 1993.
- [109] K. Esquivel *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO<sub>2</sub> systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140, pp. 213–224, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.047.
- [110] B. Hoyos, C. Sánchez, and J. González, "CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt-Ru/C POR ELECTRO-DESORCIÓN DE H<sub>2</sub>," *Año*, vol. 71, pp. 29–34, 2004, Accessed: Jun. 14, 2019. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/pdf/496/49614105.pdf>.
- [111] A. Rodes, M. A. Zamakhchari, K. El Achi, and J. Clavilier, "Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media: Part I. On a new voltammetric profile of Pt(100) in perchloric acid and effects of surface defects," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 305, no. 1, pp. 115–129, Apr. 1991, doi: 10.1016/0022-0728(91)85206-5.
- [112] D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, and F. Valencia, "Malachite green degradation in simulated wastewater using Nix:TiO<sub>2</sub> thin films," *Fuel*, vol. 110, pp. 17–22, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.10.042.
- [113] X. Liu, S. An, W. Shi, Q. Yang, and L. Zhang, "Microwave-induced catalytic oxidation of malachite green under magnetic Cu-ferrites: New insight into the degradation mechanism and pathway," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 395, pp. 243–250, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.028.
- [114] C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan, "UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 520–528, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.011.
- [115] F. González-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, D. A. Rebollar, R. Basurto, and E. Haro-Poniatowski, "Deposition and photocatalytic activity of Ag: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Jun. 2016, vol. 1817, no. 1, pp. 22–27, doi: 10.1557/opl.2016.49.



- [116] R. Matarrese *et al.*, “Integrated Au/TiO<sub>2</sub> Nanostructured Photoanodes for Photoelectrochemical Organics Degradation,” *Catal.* 2019, Vol. 9, Page 340, vol. 9, no. 4, p. 340, Apr. 2019, doi: 10.3390/CATAL9040340.
- [117] B. O. Orimolade *et al.*, “Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 103607, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2019.103607.
- [118] V. M. Daskalaki, I. Fulgione, Z. Frontistis, L. Rizzo, and D. Mantzavinos, “Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO<sub>2</sub>/ITO film anode and BDD cathode,” *Catal. Today*, vol. 209, pp. 74–78, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.CATTOD.2012.07.026.
- [119] K.-H. Yang and C.-M. Chang, “Surface-enhanced Raman scattering-active Au/TiO<sub>2</sub> films prepared by electrochemical and photochemical methods,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 372–377, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2012.10.040.
- [120] X. Z. L. and F. B. Li, “Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment,” 2001, doi: 10.1021/ES001752W.
- [121] U. Diebold, “Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: a brief review,” *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003, doi: 10.1007/s00339-002-2004-5.
- [122] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, and A. Sánchez-Pineda, “Structural characterization of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 137, no. 1–4, pp. 38–44, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00486-3.
- [123] A. Rosales, A. Maury-Ramírez, R. M. De Gutiérrez, C. Guzmán, and K. Esquivel, “SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Coating: Synthesis, Physical Characterization and Photocatalytic Evaluation,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 120*, vol. 8, no. 4, p. 120, Mar. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8040120.
- [124] U. Balachandran and N. G. Eror, “Raman spectra of titanium dioxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 276–282, May 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90006-8.
- [125] K. Trentelman, “A note on the characterization of bismuth black by Raman microspectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 5, pp. 585–589, May 2009, doi: 10.1002/JRS.2184.
- [126] S. N. Narang, N. D. Patel, and V. B. Kartha, “Infrared and Raman spectral studies and normal modes of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Mol. Struct.*, vol. 327, no. 2–3, pp. 221–235, Nov. 1994, doi: 10.1016/0022-2860(94)08160-3.
- [127] A. M. Goodman, “Optical interference method for the approximate



- determination of refractive index and thickness of a transparent layer,” *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 17, p. 2779, Sep. 1978, doi: 10.1364/ao.17.002779.
- [128] H. Ge, F. Xu, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, “S-Scheme Heterojunction TiO<sub>2</sub>/CdS Nanocomposite Nanofiber as H<sub>2</sub>-Production Photocatalyst,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 24, pp. 6301–6309, Dec. 2019, doi: 10.1002/CCTC.201901486.
- [129] U. Diebold and T. E. Madey, “TiO<sub>2</sub> by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 4, no. 3, pp. 227–231, Jul. 1996, doi: 10.1116/1.1247794.
- [130] B. Siemensemeyer and J. W. Schultze, “XPS and UPS studies of gas-phase oxidation, electrochemistry and corrosion behaviour of Ti and Ti<sub>5</sub>Ta,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 309–314, Jul. 1990, doi: 10.1002/SIA.740160164.
- [131] R. Simpson, R. G. White, J. F. Watts, and M. A. Baker, “XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 79–87, May 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.02.006.
- [132] G. Greczynski and L. Hultman, “Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 542, p. 148599, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.148599.
- [133] E. Mcca and J. P. Wightman, “Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method,” *Surf. INTERFACE Anal. Surf. Interface Anal.*, vol. 26, pp. 549–564, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8.
- [134] H. Akazawa and H. Ando, “X-ray photoelectron spectroscopy characterization of fluorite and perovskite phases in Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>2+y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9-z</sub> films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, p. 083704, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3499252.
- [135] F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A. A. L. Zinatizadeh, and A. Akhbari, “Photocatalytic degradation of aniline using TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a vertical circulating photocatalytic reactor,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/430638.
- [136] B. Szczepanik, P. Słomkiewicz, D. Wideł, M. Czaplicka, and L. Frydel, “Kinetics and Mechanism of Aniline and Chloroanilines Degradation Photocatalyzed by Halloysite-TiO<sub>2</sub> and Halloysite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites,” *Catal. 2021, Vol. 11, Page 1548*, vol. 11, no. 12, p. 1548, Dec. 2021, doi: 10.3390/CATAL11121548.
- [137] K. V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, “Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 82–84, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.CATCOM.2007.05.019.



## ANEXOS

### ANEXO I. Determinación del tamaño de cristalito por el método de Williamson-Hall.

Debido a que el método de Scherrer tiene una dependencia ( $1/\cos\theta$ ) con el ángulo de difracción para el cálculo de tamaño de cristalito, Williamson y Hall sugirieron un método que considera el tamaño de los cristales así como el efecto de la presencia de deformaciones de la red cristalina. [94], [95]. Este método supone un comportamiento de tipo lineal al considerar que el ancho integral ( $\beta_{Total}$ ) considerado como la anchura a media altura (Full Width at Half Maximum = FWHM), es la suma de las contribuciones por efecto del tamaño de cristalito y la deformación del cristal, representándose como:

$$\beta_{Total} = \beta_e + \beta_L = C \epsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad Ec. 1$$

Dónde  $\beta$  es el ensanchamiento de las líneas de difracción debido a la deformación del cristal,  $\beta_L$  corresponde al tamaño de cristalito según Scherrer,  $\epsilon$  es la micro deformación y  $C$  es una constante de tensión para materiales sólidos. Multiplicando la ecuación 1 por  $\cos\theta$ , con el fin de eliminar el  $\cos\theta$  del término correspondiente a  $\beta_L$ , se obtiene la siguiente relación lineal:

$$\beta \cos\theta = C \epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad Ec. 2$$

Graficando  $\beta \cos\theta$  con respecto a  $\sin\theta$  se obtiene un gráfico lineal, en el cual la pendiente se relaciona con la deformación ( $C \epsilon$ ) y del valor de la ordenada al origen se puede determinar el tamaño del cristalito. Este grafico es conocido como el gráfico de Williamson-Hall (W-H plot).



## ANEXO II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

De manera general, la fotocatalisis heterogénea puede definirse como la aceleración de una reacción química por medio de un catalizador sólido, activado mediante radiación luminosa. El mecanismo de degradación de compuestos orgánicos mediante un proceso de fotocatalisis, consta de cuatro pasos: absorción de un fotón y generación de los portadores de carga, separación de cargas y migración a los sitios de reacción, reacciones químicas sobre la superficie y recombinación de las cargas [135]. La determinación de las constantes de velocidad de degradación de compuestos orgánicos requiere el conocimiento de las constantes de adsorción de este compuesto en la superficie del fotocatalizador [136]. La cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) es la expresión más utilizada para determinar la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos [137]. La expresión de L-H que explica la formación de productos puede ser descrita por:

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_t K C}{1 + K C} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde  $r$ , representa la velocidad de reacción,  $C$  la concentración del reactivo,  $t$  es el tiempo  $k_t$  y  $K$ , son las constantes de reacción y constante de adsorción en el equilibrio. De acuerdo con la ecuación 3, según se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. La cinética de las reacciones fotocatalíticas de la mayoría de los compuestos orgánicos, se describen mediante un comportamiento de pseudo primer orden en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood.

La ecuación cinética de primer orden tiene la siguiente forma:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad \text{Ec. 4}$$

donde:  $C_t$  es la concentración de reactivo en el tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración de reactivo inicial,  $k$  es la constante de pseudo primer orden y  $t$  es el tiempo de reacción [136].



### ANEXO III. Determinación del espesor y el índice de refracción por el método de Goodman.

El espesor de la película se calculó usando el método de Goodman [127], mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_1^2 - \text{sen}\Theta^2)^{1/2}} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

- $t$  = espesor de la película delgada (nm)
- $M_{ab}$  = número de máximos o mínimos que separan estos extremos
- $\lambda_a$  y  $\lambda_b$  = son las longitudes de onda de dos extremos (mínimos o máximos)
- $n_1$  = Índice de refracción de la película delgada
- $\Theta$  = Ángulo de incidencia

Y a partir de la siguiente ecuación se obtiene el valor del índice de refracción del material ( $n_1$ ):

$$n_1 = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{r2}) + [(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{r2})^2 - 4n_0^2 + n_2^2]^{1/2}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

- $n_0$  = Índice de refracción del aire ( $n_0 = 1$ )
- $n_2$  = Índice de refracción del sustrato ( $n_2 = 1.7$  para FTO y 1.5 para Vidrio)
- $\rho_{T2}$  = Relación entre las transmitancias

$$\rho_T = \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad \text{Ec. 5}$$

## ANEXO IV. Gráficos de Tauc de los materiales multicapa Bi/TiO<sub>2</sub>.

La energía de banda prohibida se determinó mediante el método Tauc, asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor [104]. Este proceso se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía del fotón (Figura A.1). Los valores de banda prohibida se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente del ajuste lineal [28], [49].

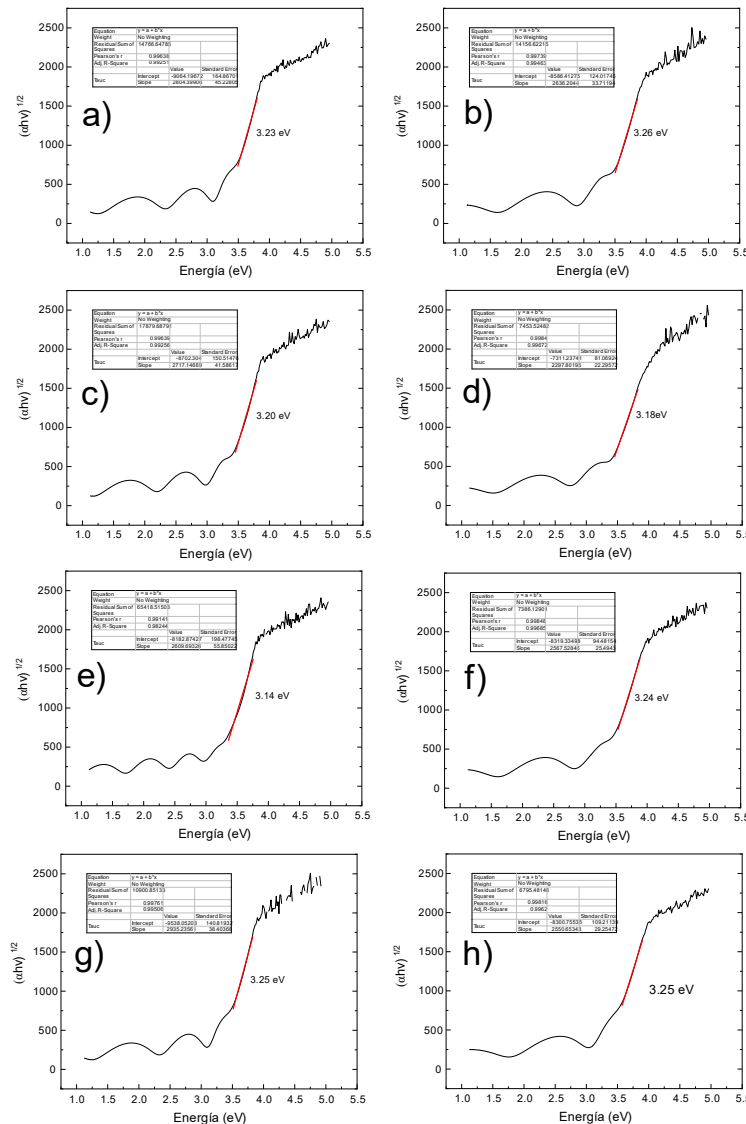


Figura A. 1. Gráficos de Tauc para las películas delgadas modificadas con a) 30, c) 100, e) 200 y g) 300 pulsos de bismuto obtenidas en el sustrato S1, y con b) 30, d) 100, f) 200 y h) 300 pulsos de bismuto obtenidas en el sustrato S2.

## ANEXO IV. Gráficos de XPS.

Las Figuras A.2 y A.3 muestran los espectros XPS de alta resolución para las regiones correspondientes a Ti2p y O1s de las muestras con 30 y 300 pulsos de bismuto depositadas sobre el substrato 1 (S1) y el substrato 2 (S).

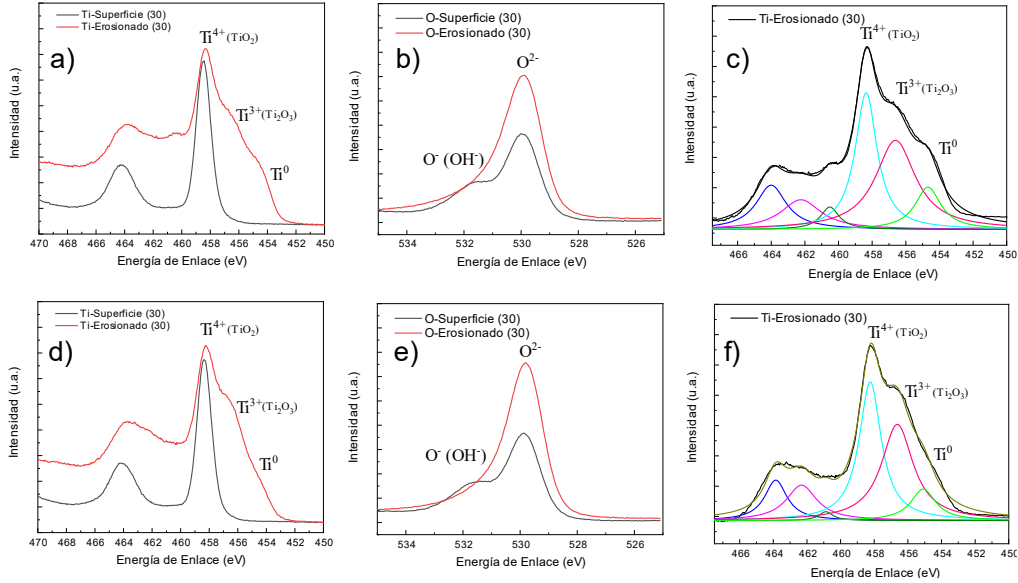


Figura A. 2. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra con 30 pulsos de bismuto en el substrato S1, y en las mismas zonas (d-f) en el substrato S2.

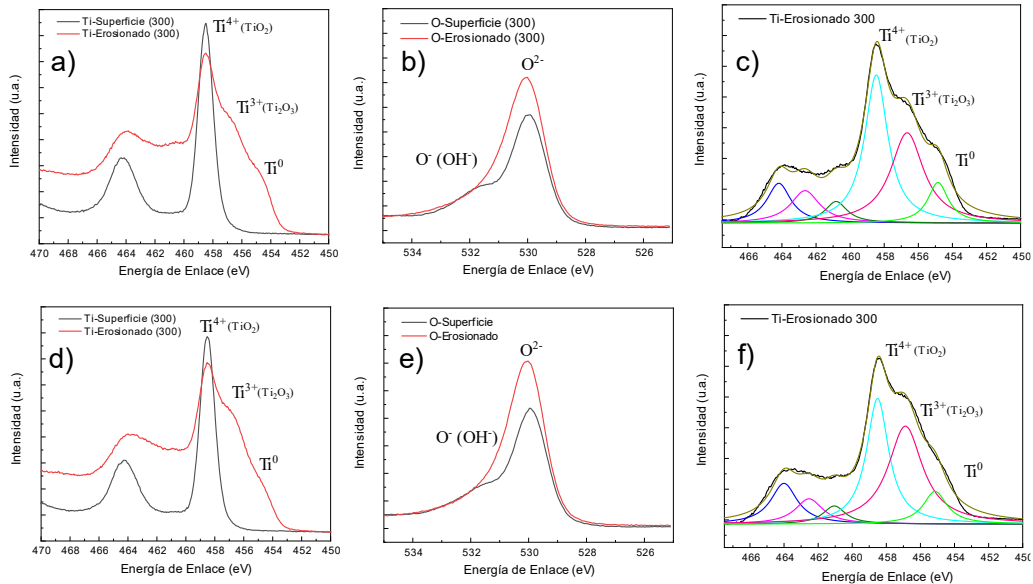


Figura A. 3. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra con 300 pulsos de bismuto en el substrato S1, y en las mismas zonas (e-f) en el substrato S2.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de  
Información



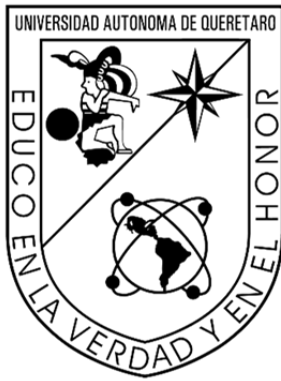
Producción fotoelectroquímica de hidrógeno  
empleando TiO<sub>2</sub>-Pt como catalizador a través de un  
electrolizador tipo PEM.

**por**

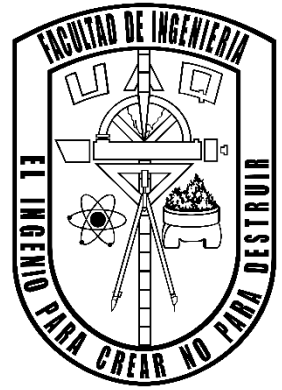
Luis Alejandro Martínez Chávez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

**Clave RI:** IGMAC-230237x-0619-1219



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**



EVALUACIÓN DE MATERIALES FOTOACTIVOS PARA SU APLICACIÓN EN  
VENTANAS INTELIGENTES OBTENIDAS A PARTIR DE SISTEMAS HÍBRIDOS  
DE SÍNTESIS (PLD-SPUTTERING)

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

Presenta

**M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez**

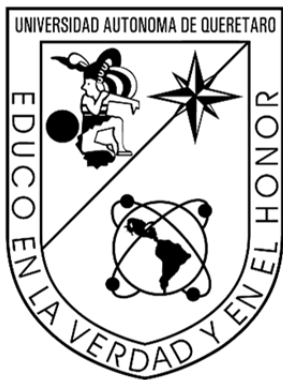
Dirigido por

**Dra. Karen Esquivel Escalante**

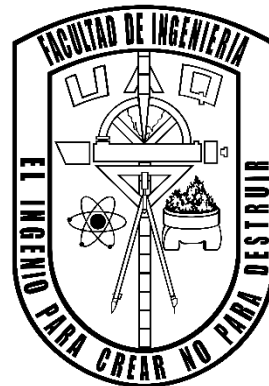
Codirigido por

**Dr. Luis Escobar Alarcón**

Santiago de Querétaro, Qro.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA**



**TESIS**

**EVALUACIÓN DE MATERIALES FOTOACTIVOS PARA SU APLICACIÓN EN VENTANAS INTELIGENTES OBTENIDAS A PARTIR DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE SÍNTESIS (PLD-SPUTTERING)**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

Presenta

M. en C. Luis Alejandro Martínez Chávez

Dirigido por

Dra. Karen Esquivel Escalante

**Dra. Karen Esquivel Escalante**

Presidente

**Dr. Luis Escobar Alarcón**

Secretario

**Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo**

Vocal

**Dr. José Alonso López Miranda**

Suplente

**Dra. Arely Cárdenas Robles**

Suplente

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

2022

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) en específico a la División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DIPFI), por la formación que me fue proporcionada.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por las facilidades otorgadas para realizar los experimentos necesarios en el desarrollo de esta investigación

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico (beca) para la obtención del grado.

A la Dra. Karen Esquivel Escalante y al Dr. Luis Escobar Alarcón, por el tiempo invertido en mi formación y el apoyo otorgado durante esta etapa y sobre todo por aceptar el reto de dirigir este proyecto de investigación. Les agradezco infinitamente por formarme como doctor y compartir su conocimiento y experiencia. Por ser un modelo de investigador.

Al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo por permitirme aprender y resolver mis inquietudes sobre la difracción de rayos X y estado sólido, por el tiempo y el espacio brindado durante mi formación.

Al Dr. José Alonso López Miranda por la oportunidad de trabajar con él, por resolver mis dudas y sobre todo por la paciencia de explicarme el mundo cuántico a través de la simulación de materiales.

A la Dra. Arely Cárdenas Robles por apoyarme en la última etapa del proyecto, por el espacio en su laboratorio y explicarme detalladamente cada inquietud sobre los procesos electroquímicos.

En especial agradecer a mis amigos y familia quienes estuvieron presentes desde la licenciatura y hasta este punto, que no imaginábamos pero por fin se logró.





## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	11
ABSTRACT .....	12
CAPÍTULO I .....	13
INTRODUCCIÓN GENERAL AL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN .....	13
INTRODUCCIÓN .....	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	16
JUSTIFICACIÓN .....	17
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....	19
Semiconductores .....	19
Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	21
Dióxido de Titanio como fotocatalizador y su modificación .....	23
Métodos de síntesis físicos .....	25
Depósito por láser pulsado .....	26
Pulverización catódica con magnetron .....	28
OBJETIVOS .....	30
Objetivo general .....	30
Objetivos específicos .....	30
CAPÍTULO II .....	31
Películas delgadas de Au-Ag/TiO <sub>2</sub> formadas utilizando un sistema híbrido ablación láser / sputtering. ....	31
MATERIALES Y MÉTODOS .....	32
Obtención del Ti en forma de película delgada mediante la técnica de sputtering asistido por magnetron. ....	32
Modificación de la película de Ti mediante ablación láser .....	32



CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA .....	34
Instrumentación.....	34
Experimentos fotoelectrocatalíticos .....	34
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	37
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
Difracción de Rayos X (XRD).....	38
Espectroscopía Raman .....	40
Espectroscopía UV-Vis.....	43
Perfilometría .....	46
Espectroscopía de Fotoluminiscencia .....	47
Experimentos Fotoelectroquímicos .....	48
Experimentos Fotocatalíticos .....	52
CONCLUSIONES DEL CAPITULO II.....	58
CAPÍTULO III .....	59
Películas delgadas de Bi/TiO <sub>2</sub> formadas utilizando un sistema de ablación láser por haces cruzados. ....	59
MATERIALES Y MÉTODOS.....	60
Formación de las películas de TiO <sub>2</sub> modificadas con nanopartículas de bismuto por ablación láser.....	60
CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	62
Instrumentación.....	62
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	63
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	63
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	65
Difracción de Rayos X (DRX).....	68
Espectroscopía Raman .....	69



Espectroscopía UV-Vis.....	72
Espectroscopia de Fotoluminiscencia .....	74
CONCLUSIONES DEL CAPITULO III.....	80
CONCLUSIONES GENERALES .....	81
PERSPECTIVAS .....	82
REFERENCIAS .....	83
ANEXOS .....	95
ANEXO I. Determinación del tamaño de cristalito por el método de Williamson-Hall. .....	95
ANEXO II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	96
ANEXO III. Determinación del espesor y el índice de refracción por el método de Goodman. ....	97
ANEXO IV. Gráficos de Tauc de los materiales multicapa Bi/TiO <sub>2</sub> . ....	98
ANEXO IV. Gráficos de XPS. ....	99



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del modelo de bandas para un metal (Au), un semiconductor (TiO <sub>2</sub> ) y un aislante (SiO <sub>2</sub> ).....	19
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> . (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita. ...	21
Figura 3. Diagrama del modelo de bandas del TiO <sub>2</sub> en su fase anatasa y rutilo. .	22
Figura 4. Esquema del proceso fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> su fase cristalina anatasa, en el que se ilustran los procesos que llevan a la creación de pares electrón-hueco los cuales producen especies reactivas. ....	23
Figura 5. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser.....	27
Figura 6. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por magnetron sputtering.....	28
Figura 7. Películas delgadas obtenidas M1= Au/TiO <sub>2</sub> , M2= Ag/TiO <sub>2</sub> y M3= Au-Ag/TiO <sub>2</sub> .....	33
Figura 8. Ensamble de los electrodos y su montaje en la celda fotoelectroquímica. ....	35
Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de Ag (a) y Au (b) .....	37
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> modificadas con a) Au, b) Ag y c) AuAg. ....	38
Figura 11. Gráficos W–H de las películas delgadas modificadas con (a) Au, (b) Ag y (c) Au-Ag.....	39
Figura 12. Espectros Raman para las películas delgadas modificadas con oro (Au) y plata (Ag).....	40
Figura 13. Ampliación del modo vibracional a 144 cm <sup>-1</sup> (Eg). ....	41
Figura 14. Ampliación del modo vibracional a 515 cm <sup>-1</sup> (Eg) para la película modificada con a) plata (Ag) b) oro (Au) y c) oro y plata (Au-Ag). ....	42
Figura 15. Espectros de absorbancia para las películas delgadas con Au y Ag...	43
Figura 16. Espectro de transmitancia para las películas delgadas con Au y Ag...	44
Figura 17. Gráficos de Tauc para películas delgadas modificadas con a) oro (Au) y b) plata (Ag).....	45



Figura 18. Espesor medido por perfilometría de una de las películas depositadas. .....	46
Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de películas de TiO <sub>2</sub> con nanopartículas de Ag, Au y Au-Ag. ....	47
Figura 20. Voltamperogramas de los fotoánodos de TiO <sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, en presencia y ausencia de luz UV; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino. ....	48
Figura 21. Voltamperogramas lineales de los fotoánodos de TiO <sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, con Luz, sin Luz y en modo switch; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino. ....	50
Figura 22. Espectro de absorbancia del colorante verde de malaquita. ....	52
Figura 23. Espectros de absorbancia del colorante verde de malaquita usando los fotoánodos con Au, Ag y Au-Ag en procesos Electroquímicos (23a, 23c y 23e) y Fotoelectroquímicos (23b, 23d y 23f) a diferentes tiempos de reacción. ....	53
Figura 24. Comparación de la decoloración de la solución de colorante verde malaquita a pH = 1 por los fotoánodos en las pruebas EC y FEC. ....	54
Figura 25. Sistema de Ablación Láser por haces cruzados. ....	60
Figura 26. Esquema de la configuración multicapa preparada de TiO <sub>2</sub> -Bi .....	61
Figura 27. Micrografías de las multicapas para cada posición de sustrato. Preparadas utilizando: 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2. ....	64
Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser. ....	65
Figura 29. Distribución de tamaño de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser. ....	66
Figura 30. Difractogramas de las películas delgadas modificadas con Bi utilizando 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2. ....	68
Figura 31. Espectros Raman de las multicapas Bi/TiO <sub>2</sub> en las posiciones del sustrato (a) S1 y (b) S2. ....	70



Figura 32. Espectros Raman de (a) multicapa preparados usando 300 pulsos en Bi para la posición del substrato S2, (b) y (c) su deconvolución en dos regiones diferentes. ....	71
Figura 33. Espectros de transmitancia de las multicapas de Bi/TiO <sub>2</sub> para la posición del substrato (a) S1 y (b) S2. ....	72
Figura 34 Espectros de fotoluminiscencia para películas delgadas de TiO <sub>2</sub> /Bi/TiO <sub>2</sub> . ..	74
Figura 35. Perfil de concentración en profundidad de la muestra preparada usando 200 pulsos de Bi en la posición S1. ....	75
Figura 36. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S1. ....	76
Figura 37. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S2. ....	78
Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de la región de energía de enlace correspondiente a Bi4f para las películas delgadas con a) 30, b) 100 y c) 200 pulsos de bismuto en la posición S1, y con d) 30, e) 100 y f) 200 pulsos de bismuto en la posición S2. ....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de depósito mediante ablación láser para la modificación con oro y plata. ....	33
Tabla 2. Valores de la constante de velocidad ( $K_{Obs}$ ) para los diferentes fotoánodos aplicados a los procesos EC y FEC. ....	56
Tabla 3. Propiedades ópticas calculadas para las multicapas Bi/TiO <sub>2</sub> depositadas en ambas posiciones de substratos. ....	73





UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## RESUMEN

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor ampliamente utilizado, estudiado y sintetizado haciendo uso de diferentes metodologías. Mediante la modificación de este material puede ser usado en fotocatalisis, tratamiento de aguas, baterías, etc. En el presente trabajo de investigación, se muestra el procedimiento experimental y los resultados de la obtención de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con metales.

Se utilizó un sistema híbrido que combina ablación láser con pulverización catódica (PLD-Sputtering) para obtener películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas, individual y simultáneamente, con Au y Ag. Para investigar el efecto de la incorporación del metal en  $\text{TiO}_2$  y su efecto en la actividad fotocatalítica, se utilizó un colorante como modelo de estudio. Las películas formadas se caracterizaron mediante las espectroscopías UV-Vis, fotoluminiscencia y Raman, así como por difracción de rayos X por haz paralelo. Los resultados mostraron que se obtuvieron películas con nanopartículas de Au y Ag, con un tamaño de cristalito promedio de 18 nm. Los resultados de las pruebas fotocatalíticas usando luz ultravioleta (UV) y aplicando un voltaje eléctrico de 4.8 V mostraron que después de 1 h, se logró una decoloración de hasta el 80% del verde malaquita.

Una configuración de ablación láser por haces cruzados fue usada para preparar películas delgadas de Bi/ $\text{TiO}_2$  en dos sustratos ubicados en diferentes posiciones. Las nanoestructuras de Bi se depositaron intercalándose con las capas de  $\text{TiO}_2$ , lo cual se hizo ablacionando de manera alternada los blancos de  $\text{TiO}_2$  y Bi. Con el propósito de obtener nanoestructuras de bismuto con diferente tamaño y forma se varió el número de pulsos (30, 100, 200 y 300) para formar cada capa de Bi. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró que, con un menor número de pulsos, se obtuvieron nanopartículas (NPs) casi esféricas. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) reveló que las capas de  $\text{TiO}_2$  no se vieron afectadas debido a la presencia de bismuto. La espectroscopía Raman mostró los modos vibracionales característicos de la fase de rutilo del  $\text{TiO}_2$ . La Espectroscopía Ultravioleta-Visible revela que no se presentan cambios sustanciales en los espectros de transmitancia indicando propiedades ópticas similares de los diferentes depósitos. Finalmente, los espectros de emisión de fotoluminiscencia indican que la posición del sustrato en la cámara de depósito afecta la estructura electrónica del material.

**Palabras clave:** Semiconductores, Pulverización Catódica, Ablación Láser, Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )





## ABSTRACT

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is widely used, studied, and synthesized semiconductor material using different methodologies. By a modification of the  $\text{TiO}_2$ , it can be applied in different applications such as photocatalysis, water treatment, batteries, etc. In this research work, the procedure and results of obtaining metal modified  $\text{TiO}_2$  thin films are shown.

A hybrid system that combines laser ablation with magnetron sputtering (PLD-Sputtering) was used to deposit  $\text{TiO}_2$  thin films modified, individually and simultaneously, with Au and Ag. To investigate the effect of the metal incorporation in titanium and its impact on the photocatalytic activity, a dye was used as a study model. The deposited films were characterized by UV-Vis, photoluminescence, and Raman spectroscopies, as well as by parallel beam X-ray diffraction. The results showed that films with Au and Ag nanoparticles were obtained, with an average crystallite size of 18 nm. The photocatalytic test results using UV-Vis showed that, after 1 h of applying a 4.8 V electric voltage, a discoloration of up to 80% of malachite green (MG) was achieved, using ultraviolet (UV) light.

A crossed beam pulsed laser deposition configuration was used to prepare nanocomposites Bi/ $\text{TiO}_2$  thin films on two substrates located in different positions. The Bi nanostructures were deposited by intercalating with the  $\text{TiO}_2$  layers, this was done by alternately ablating the  $\text{TiO}_2$  and Bi targets. In order to obtain bismuth nanostructures with different sizes and shapes, a different number of pulses was used (30, 100, 200 and 300) to form each Bi layer. Transmission Electron Microscopy (TEM) showed that at lower number of pulses, nearly spherical nanoparticles (NPs) were obtained. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) revealed that the  $\text{TiO}_2$  layers were not affected due to the bismuth presence. Raman Spectroscopy showed vibrational features characteristic of the rutile phase for the titania layer. The Ultraviolet-Visible Spectroscopy reveals that no substantial changes are presented in the transmittance spectra indicating similar optical properties of the different deposits. Finally, the photoluminescence emission spectra indicate that the substrate position in the deposition chamber affects the electronic structure of the material.

**Keywords:** Semiconductors, Magnetron Sputtering; Laser Ablation; Thin films; Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ ).



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN GENERAL AL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua y el aire causada por las diversas actividades antropogénicas y se ha convertido en una preocupación global por provocar problemas ambientales, sociales, económicos y de salud, entre otros [1]. Un tipo de contaminantes que ha comenzado a causar preocupación en los últimos años son los denominados contaminantes emergentes (CE). Entre los contaminantes emergentes se encuentran los fármacos, pesticidas, productos de cuidado personal, y colorantes, entre otros [2], [3]. Una alternativa para la eliminación de este tipo de contaminantes de las aguas residuales, son los denominados procesos de oxidación avanzada (POA) [4]. Los POA se definen como aquellos procesos que involucran la generación del radical hidroxilo para el tratamiento de aguas residuales. Entre los POA se encuentra la fotocatalisis utilizando semiconductores donde el radical hidroxilo se genera por procesos fotoquímicos y ha demostrado una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Los POA presentan algunas ventajas sobre las tecnologías convencionales para la eliminación de CE, entre las que se pueden mencionar su amplia gama de aplicabilidad, alta velocidad y en algunos casos la mineralización completa de los contaminantes, esto es, su conversión a  $\text{CO}_2$  y agua como productos finales, siendo inocuos al medio ambiente [5].

Durante la última década hay una tendencia en aumento sobre el interés y el desarrollo de proyectos de investigación que proponen nuevos métodos de síntesis o la modificación de procesos actuales para la obtención de distintos tipos de materiales, entre ellos los semiconductores [6]–[8], con el propósito de que estos tengan propiedades que los hagan más eficientes en diferentes procesos como la fotocatalisis, generación de energía y paneles solares, entre otros [9]. Una vertiente de las investigaciones se centra en que estos materiales aprovechen recursos naturales como la luz del sol para producir una reacción y convertirla en energía o en un producto que pueda ser aprovechado en procesos posteriores, además se han realizado estudios buscando incrementar la separación de cargas para disminuir la tasa de recombinación, así como para reducir la energía de banda prohibida del semiconductor [10].



La forma en la que estos materiales son preparados puede variar sus propiedades dependiendo de la técnica que se emplea [11]. Existen procesos químicos y físicos mediante los cuales es posible obtener semiconductores en forma de nanopartículas, materiales nanoestructurados o en forma de películas delgadas. Independientemente del proceso, es posible favorecer la obtención de estos materiales de diferentes maneras con el propósito de modificar sus propiedades fisicoquímicas. En particular los materiales semiconductores en forma de película delgada, han logrado destacar en distintas aplicaciones como celdas solares, baterías, fotocatalisis y como sensores de gas, gracias a sus propiedades ópticas y electrónicas, la cristalinidad que poseen, su tamaño de partícula y área superficial [12]–[18].

Uno de los procesos que se destaca por su versatilidad para la obtención de semiconductores en forma de películas delgadas es utilizando métodos basados en plasmas, estos procesos consisten en técnicas físicas que requieren cámaras bajo condiciones de alto vacío en las cuáles se produce un plasma, y se pueden formar materiales desde nanómetros hasta micras de tamaño, que poseen propiedades que pueden ser distintas a sus atributos en forma macroscópica o de bulto [19], [20]. Este tipo materiales en forma de película delgada están siendo estudiados para su aplicación potencial en dispositivos tecnológicos, como las ventanas inteligentes, las cuales pueden definirse como una película delgada formada sobre un substrato, normalmente vidrio, que tiene la capacidad de modificar sus propiedades superficiales, ópticas y electrónicas en cuanto recibe un estímulo energético [21].



## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existen diferentes materiales semiconductores que son utilizados en una amplia gama de aplicaciones y son de gran interés por sus propiedades, tales como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que es utilizado en fotocatalisis, baterías, paneles solares, y como sensores de gas, entre otros [22], [23].

El proceso fotocatalítico para la generación del par electrón-hueco, consiste en electrones de la banda de valencia ( $B_v$ ) que interactúan con fotones de longitudes de onda correspondientes al espectro ultravioleta y cercano al espectro visible (300-800 nm), y como consecuencia saltan a la banda de conducción ( $B_c$ ), generando un hueco en la banda de valencia. Uno de los inconvenientes de trabajar con  $\text{TiO}_2$  se debe a la rápida recombinación del par electrón-hueco, el cual tiene un tiempo de vida muy corto (del orden de ns), lo cual promueve la recombinación de cargas e impide que los electrones y los huecos generados participen en reacciones de oxidación y reducción, por lo que su eficiencia es muy baja [24], [25].

Además, debido al valor de su banda prohibida ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  no pueden usarse con luz solar, ya que únicamente pueden excitarse con luz ultravioleta ( $\lambda = 100\text{-}400 \text{ nm}$ ) y esta representa un 3% de la radiación solar, por lo que para poder activarlo con luz solar se requiere disminuir el valor de su banda prohibida, con el objetivo de generar la separación de cargas en sus bandas energéticas y que subsecuentemente los portadores de carga participen en reacciones oxidación y reducción, lo que sería ideal debido a que la luz solar no tiene costo [26]. El valor de su banda prohibida limita el uso del  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones como fotocatalisis solar y celdas fotovoltaicas [23], [27]. Un inconveniente más se presenta en la forma en la que es empleado, generalmente se obtienen estos materiales en forma de polvos que al ser usados en procesos de fotocatalisis, suspendidos en una solución, se requiere un proceso extra para la recuperación del material, el cual no siempre se recupera en su totalidad, lo que representa una pérdida constante de material que termina representando una desventaja de su uso [28], [29].



## JUSTIFICACIÓN

Entre los procesos para modificar las propiedades de los semiconductores se han propuesto la incorporación de impurezas, la mezcla de fases, el dopado con metales y no-metales; Algunos de estos procesos se pueden lograr mediante el acoplamiento de técnicas de síntesis y el desarrollo de nuevos métodos de obtención de materiales, lo que ha abierto un área de oportunidad en la cual los semiconductores pueden ser obtenidos en diferentes formas y por distintos métodos, modificando en consecuencia sus propiedades fisicoquímicas [30]–[32]. Cuando el  $\text{TiO}_2$  se modifica con algún metal noble o de transición, este puede ampliar la respuesta del material en el espectro Visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Asimismo se promueve una mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, debido a que la relación entre la separación de cargas y la velocidad de recombinación disminuyen [33]. Algunos metales, como el platino, oro y plata funcionan como trampas de electrones generando estados virtuales energéticos en las bandas de valencia y conducción, evitando el efecto de recombinación del par electrón-hueco [34], [35].

En términos generales, el  $\text{TiO}_2$  es principalmente usado en forma de polvo, sin embargo, el uso de polvo podría tener asociados algunos problemas, entre los que se pueden mencionar: la recuperación del material en forma de polvo de la solución en que se utiliza, la aglomeración de partículas finas suspendidas en la solución, además, requiere ser irradiado con luz de longitudes de onda cuya energía sea mayor o igual al valor de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  y un problema adicional es la longitud de recombinación del par electrón-hueco, la cual en  $\text{TiO}_2$  es de 10-100 nm, lo que impone una restricción adicional al tamaño útil de las partículas de polvo [36]–[38]. Lo que ha llevado a explorar el uso del  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada.

El  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada es transparente para la luz visible, y es aplicado en procesos de fotocátalisis en distintas superficies como concreto, vidrios o ventanas para el tratamiento de agua y purificación del aire [39], [40]. El uso de este tipo de materiales en forma de películas delgadas resuelve algunos de los problemas mencionados anteriormente, al estar adherida a un sustrato no existe el problema de su recuperación de la solución tratada, no existe el problema de



aglomeración, las películas delgadas se pueden fabricar con espesores típicamente desde decenas hasta centenas de nm de manera controlada, adicionalmente, se reduce la dispersión de luz y se incrementa su transmisión a través de la solución al no haber partículas suspendidas, una ventaja importante es que la cantidad de material utilizado es sustancialmente menor, típicamente se utilizan masas del orden de decenas a centenas de microgramo, esto significa al menos dos órdenes de magnitud menores a las cantidades utilizadas en el caso de polvos en el que las masas son del orden de miligramos [26]. Una de las ventajas de tener el  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre un sustrato, es que puede ser utilizado como electrodo en procesos de fotoelectrocatalisis [22], [41].

En los últimos años los procesos físicos de formación de materiales utilizando plasmas han mostrado excelentes resultados en la obtención y modificación de semiconductores en forma de películas delgadas [28], [30], [31], [42]–[44]. Es importante mencionar que las técnicas que utilizan plasmas permiten la formación de materiales que usualmente no se formarían bajo condiciones experimentales comunes, pues en estos casos se usan condiciones extremas de presión y temperatura lo cual favorece la obtención de fases metaestables de los materiales, mismas que serían difíciles o imposibles de obtener mediante otras técnicas [45]. El uso de plasmas con especies de alta energía cinética permite la obtención de películas delgadas de alta densidad y buena adherencia al sustrato, adicionalmente esta característica del plasma permite crecer películas delgadas con estructura cristalina, aun en sustrato a baja temperatura evitando la necesidad de tratamientos térmicos post-depósito. Los materiales a partir de  $\text{TiO}_2$  obtenidos utilizando estas técnicas muestran un mayor eficiencia en procesos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, como la degradación de compuestos orgánicos debido a la modificación de sus propiedades ópticas y electrónicas, además promueven su potencial aplicación en dispositivos como ventanas inteligentes [40], [46].



# FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

## Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo al modelo de teoría de bandas en conductores, aislantes y semiconductores [47], [48]. Los semiconductores se encuentran, entre los conductores y los aislantes, ya que dependiendo de las condiciones (temperatura, presión, campos magnéticos, entre otros) pueden comportarse como un conductor o un aislante [3],[4]. Los semiconductores están caracterizados por la denominada banda prohibida ( $E_g$ ) que es la brecha energética que separa la banda de valencia de la banda de conducción [26], [47]. La mayoría de los semiconductores tiene un valor de banda prohibida en un rango de energía de 0.1 a aproximadamente 6 eV, donde los fotones con suficiente energía pueden promover electrones de las bandas de valencia llenas, a las bandas de conducción vacías (Figura 1) [51].

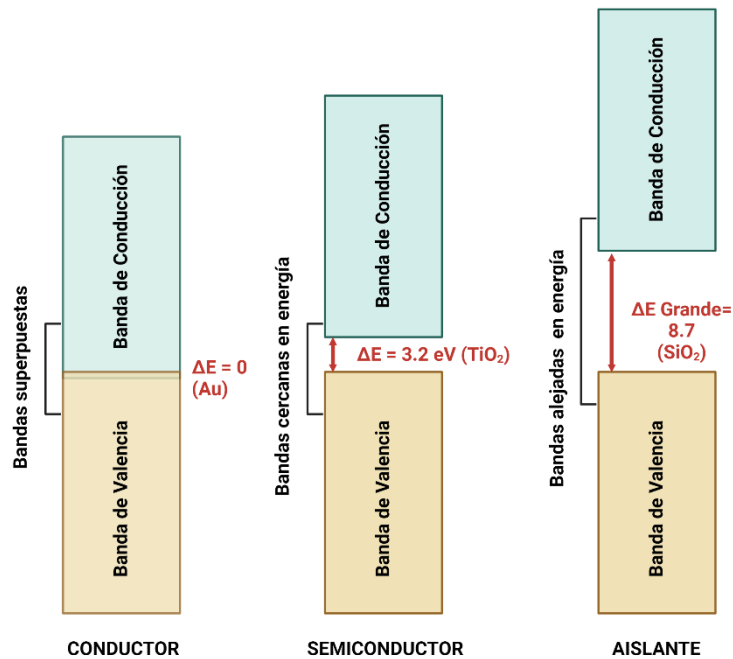


Figura 1. Diagrama del modelo de bandas para un metal (Au), un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) y un aislante ( $\text{SiO}_2$ ).



La interacción de un campo de radiación electromagnética con los electrones de la banda de valencia de un semiconductor produce un par electrón-hueco, esta separación de cargas es una propiedad que distingue a los semiconductores, sobre los aislantes y conductores [52]. La atracción entre el electrón y el hueco hace que su movimiento esté correlacionado y el par electrón-hueco resultante es conocido como excitón [53]. Además de la producción de excitones, la interacción de la luz con el semiconductor puede producir diferentes efectos que pueden ser ampliamente estudiados, parte de la radiación que recibe puede absorberse o dispersarse, mientras que el resto puede transmitirse a través de la muestra. Algunas de las ondas electromagnéticas absorbidas pueden disiparse como calor o volver a emitirse a una frecuencia diferente produciendo por ejemplo un efecto de fotoluminiscencia, mientras que la dispersión inelástica de la luz se conoce como dispersión Raman. Por otra parte, la cantidad de radiación que absorbe un material se denomina absorbancia y la fracción o porcentaje de radiación incidente que atraviesa una muestra para ciertas longitudes de onda se denomina transmitancia [54]. Como resultado, los espectros ópticos de los semiconductores proporcionan una rica fuente de información sobre sus propiedades electrónicas [55].

Una de las razones por las que este tipo de materiales son tan útiles en diferentes aplicaciones, se debe a que sus propiedades eléctricas pueden modificarse significativamente mediante la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas u otros tipos de defectos [56], [57]. La capacidad para controlar los defectos o impurezas en un material semiconductor a menudo determina si se puede utilizar en distintos campos de estudio como celdas solares, catálisis o tratamiento de aguas [22], [46]. Para controlar la cantidad y la naturaleza de los elementos que modifican al semiconductor, normalmente se necesitan procesos controlados para obtener el material semiconductor, luego las impurezas se pueden añadir ya sea durante el proceso de síntesis o en un proceso posterior. Existe una extensa literatura dedicada al estudio de la incorporación de impurezas en semiconductores [28], [58]–[60].

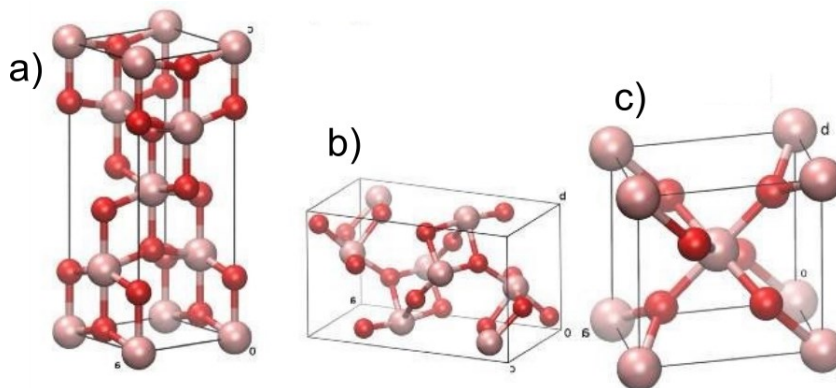


## ***Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)***

Uno de los semiconductores más comunes es el TiO<sub>2</sub>, el cuál ha sido ampliamente estudiado y usado para la degradación de compuestos orgánicos debido a sus propiedades físicas y químicas, como su área superficial, tamaño y distribución de partícula, porosidad, valor de banda prohibida y sus fases cristalinas [61], [62].

El TiO<sub>2</sub>, es un semiconductor activo solo bajo irradiación UV, ya que debido al valor de su banda prohibida solo puede absorber longitudes de onda menores a aproximadamente 400 nm, además, es anfótero y estable químicamente [63]. Además, es un material ampliamente investigado por sus propiedades físicas, ópticas y electrónicas [64]. Es utilizado en electrónica, sensado de gases, pigmento en productos cosméticos y en la industria de la cerámica como recubrimiento antimicrobiano [65].

El dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 2a-c), siendo el rutilo la fase cristalina estable [23]. La estructura cristalina de la fase anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> corresponde al sistema tetragonal, mientras que la fase brookita de TiO<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina ortorrómbica [66].



*Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>. (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita.*

El TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador se usa principalmente en la fase cristalina anatasa, debido a que al tener una mayor energía de brecha prohibida puede reducir el proceso de recombinación del par electrón-hueco favoreciendo un mayor grado de hidroxilación superficial que producirá más radicales hidroxilo y, en consecuencia, la degradación de más moléculas orgánicas. Cuando este material es irradiado con

fotones que tienen una longitud de onda en el rango UV cercano, produce pares electrón-hueco en sus bandas energéticas, permitiéndole participar en reacciones Redox [67], [66]. El  $\text{TiO}_2$  tiene un valor de banda prohibida de 3.2 eV (387 nm) para la fase anatasa y 3.0 eV (413 nm) para la fase rutilo (Figura 3) [68].

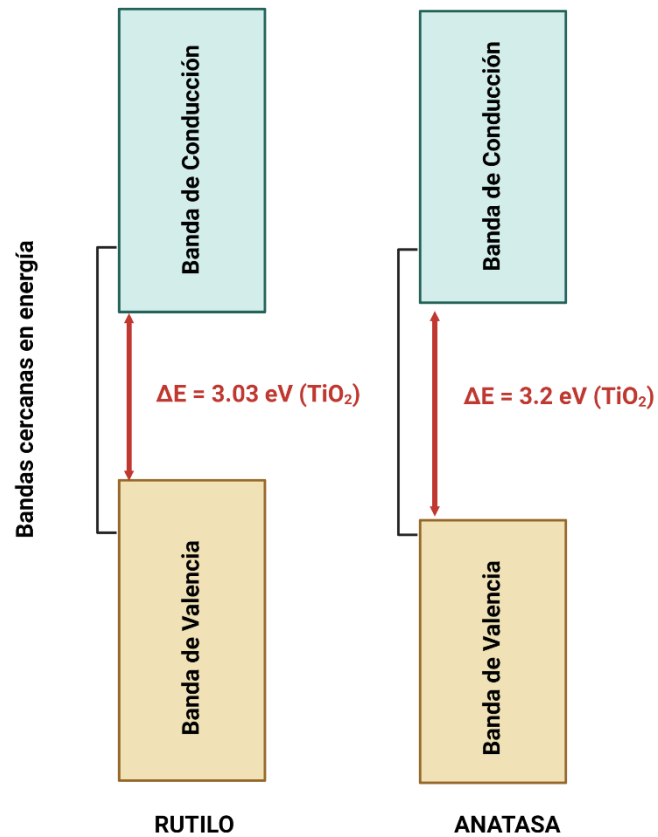
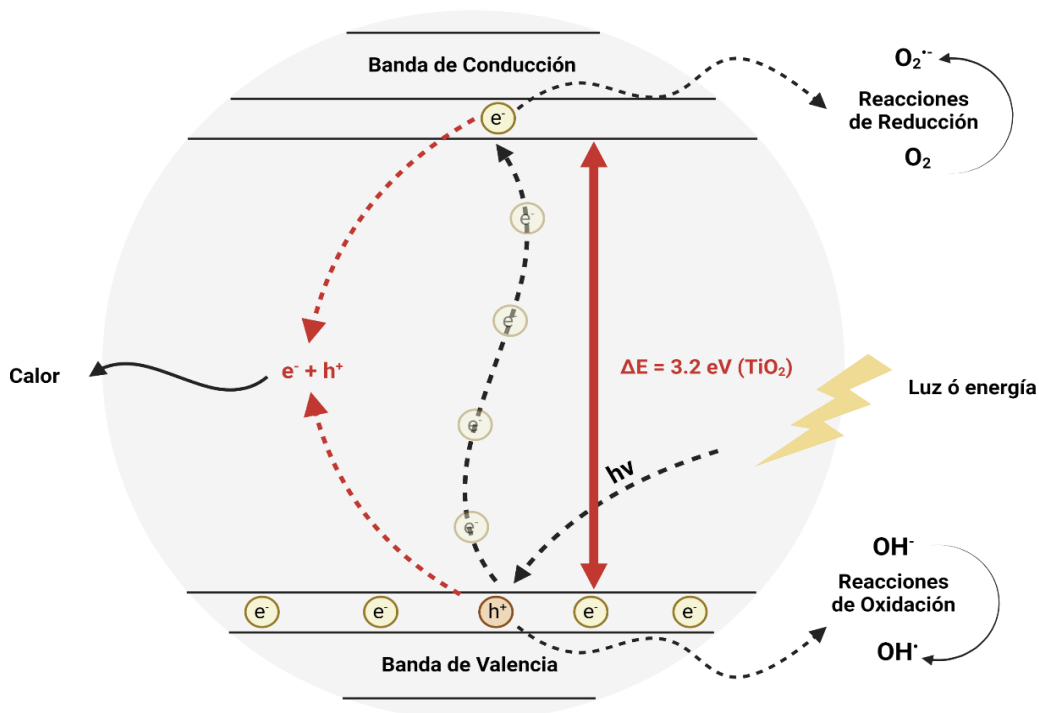


Figura 3. Diagrama del modelo de bandas del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa y rutilo.

## ***Dióxido de Titanio como fotocatalizador y su modificación***

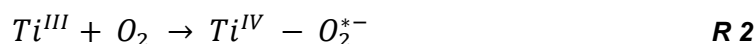
Debido a sus propiedades, el  $\text{TiO}_2$  es usado principalmente para degradar moléculas orgánicas en efluentes acuosos [69]. El mecanismo principal del proceso fotocatalítico, consiste en pasar de moléculas orgánicas complejas a moléculas simples como dióxido de carbono y agua, es decir, su mineralización [70], [71]. El mecanismo de acción es el que se representa en la Figura 4.



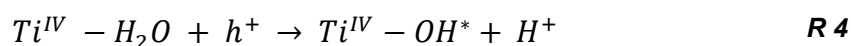
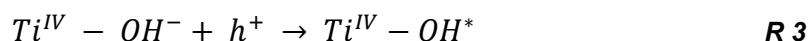
*Figura 4. Esquema del proceso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  su fase cristalina anatasa, en el que se ilustran los procesos que llevan a la creación de pares electrón-hueco los cuales producen especies reactivas.*

Cuando el  $\text{TiO}_2$  es iluminado con luz de longitud de onda con una energía igual o mayor que su brecha prohibida, se promueven electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un electrón ( $e^-$ ) en la  $B_C$  y dejando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la  $B_V$  (Figura 4). Si el electrón y el hueco migran a la superficie del  $\text{TiO}_2$  sin recombinarse, podrán producir reacciones redox con los compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador [26].

Los electrones reducen los átomos de  $Ti^{IV}$  a  $Ti^{III}$  (**R1**), el cual es nuevamente transformado a  $Ti^{IV}$  si hay aceptores electrónicos (como el oxígeno) disponibles en la superficie (**R2**), produciendo radicales superóxido ( $O_2^{*-}$ ), las reacciones correspondientes se muestran a continuación:



Por el otro lado, el hueco, cargado positivamente, puede combinarse con el electrón de un ion hidroxilo ( $OH^-$ ) y formar radicales hidroxilos ( $OH^*$ ) (**R3**), los huecos también pueden oxidar compuestos orgánicos ( $C_{org}$ ) directamente o a través de la oxidación del agua produciendo radicales hidroxilos ( $OH^*$ ) (**R4-R5**), los cuales pueden reaccionar con los compuestos orgánicos, como se muestra en las siguientes reacciones [72]:



De manera general, el mecanismo de fotocatalisis del  $TiO_2$  se basa en las reacciones que ocurren en la superficie bajo irradiación de luz UV cuyo resultado es la generación de agentes oxidantes y radicales reductores que, por distintas rutas de reacción, son capaces de degradar materia orgánica. Entre los compuestos que pueden ser degradados por el  $TiO_2$  se encuentran aniones inorgánicos, metales pesados, alcanos, alquenos, hidrocarburos alifáticos, aromáticos, compuestos fenólicos, surfactantes, herbicidas y pesticidas, colorantes textiles, microorganismos y toxinas biológicas [72].

A pesar de que la fase cristalina anatasa del  $TiO_2$  exhibe actividad fotocatalítica bajo iluminación de luz en el rango UV cercano, su eficiencia está limitada debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco, ya que solo puede absorber longitudes de onda menores a 387 nm [73]. Los intentos por extender la actividad



fotocatalítica del óxido de titanio hacia el espectro visible se han hecho sustituyendo el  $Ti^{IV}$  en la red cristalina mediante la incorporación de iones metálicos, tales como  $Au^{+1}$ ,  $Au^{+3}$ ,  $Ag^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , entre otros [31], [74]–[78]. Estos metales se incorporan a la estructura del óxido de titanio como impurezas produciendo estados virtuales en las bandas energéticas del óxido de titanio, lo que conlleva a que éste tenga la capacidad de absorber luz en la región visible, además se busca promover la separación de los portadores disminuyendo los procesos de recombinación electrón-hueco [33]. La eficiencia relativa del ion metálico depende si su desempeño electrónico es como mediador en la transferencia de cargas o como estado virtual de recombinación. La capacidad de estos iones pueden funcionar como una trampa de electrones dependiendo de su concentración, su nivel de energía y su distribución entre las partículas [23].

### **Métodos de síntesis físicos**

Los métodos para preparar películas delgadas se clasifican en métodos físicos y métodos químicos denominados depósito físico en fase vapor (PVD, *physical vapor deposition*) y depósito químico en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [79]. El PVD consiste en pasar un material de la fase sólida a la fase gaseosa (vapor) para, posteriormente, condensar el vapor sobre el sustrato, a este proceso se le conoce como “depósito de la película”. Una película delgada puede definirse de manera general como una estructura que tiene una de sus dimensiones muy pequeña en comparación con las otras dos. En la práctica, se consideran películas delgadas aquellos materiales que tienen espesores desde unos cuantos nanómetros hasta algunas micras [80].

Existen diversas maneras para generar el vapor, la más común y simple es calentar el sólido para fundirlo y más adelante evaporarlo, esta es la denominada evaporación térmica. Otra forma es sublimar el sólido directamente a la fase vapor, mediante su bombardeo con partículas energéticas como iones o electrones, en este caso los iones desprenden átomos y/o iones del material sólido llegando incluso a formar un plasma, el siguiente estado de la materia después del gas. Un ejemplo de este tipo de técnica es la denominada pulverización catódica (sputtering) en la que se



bombardea el material fuente (llamado “blanco”) con iones energéticos, típicamente de argón, desprendiéndose partículas del blanco como resultado de la colisión, que se depositan sobre el sustrato para formar la película delgada. Otra de las técnicas de PVD de desarrollo se basa en el uso de luz láser de muy alta intensidad para pasar un sólido al estado de vapor mediante la denominada ablación láser; en este caso se hacen incidir pulsos láser de alta potencia sobre el sólido que, como resultado de la interacción, producen un plasma altamente energético utilizado para formar la película delgada [26], [31].

Las técnicas más comunes de PVD son pulverización catódica, ablación láser y depósito por arco al vacío [14]. Un factor esencial en la producción de nanomateriales mediante métodos PVD es explorar las condiciones óptimas para mejorar la calidad del material obtenido y la reproducibilidad de la técnica [81].

### ***Depósito por láser pulsado***

El depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés pulsed laser deposition) es una técnica física para la formación de películas delgadas por plasmas, utiliza láseres pulsados (ns-fs) de alta potencia (del orden de  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) que irradia el blanco para formar nanomateriales con dimensiones que van desde los nm a algunas micras; Tiene varias aplicaciones en la producción de nanopartículas metálicas, cerámicas, recubrimientos para vidrios y polímeros. Además, ha generado intereses científicos para obtener diferentes estructuras con aplicaciones en ingeniería, química, biología y medicina [82].

Un esquema experimental para depositar películas delgadas por ablación láser se muestra en la Figura 5. El blanco y el sustrato se colocan dentro de una cámara de alto vacío en un arreglo geométrico adecuado. El haz láser se enfoca sobre el blanco mediante una lente, haciéndolo pasar por una ventana transparente a la longitud de onda del láser utilizado montada en la cámara. Así se producirá un plasma que se propaga perpendicular a la superficie del blanco y que posteriormente se condensa sobre el sustrato para formar la película delgada.



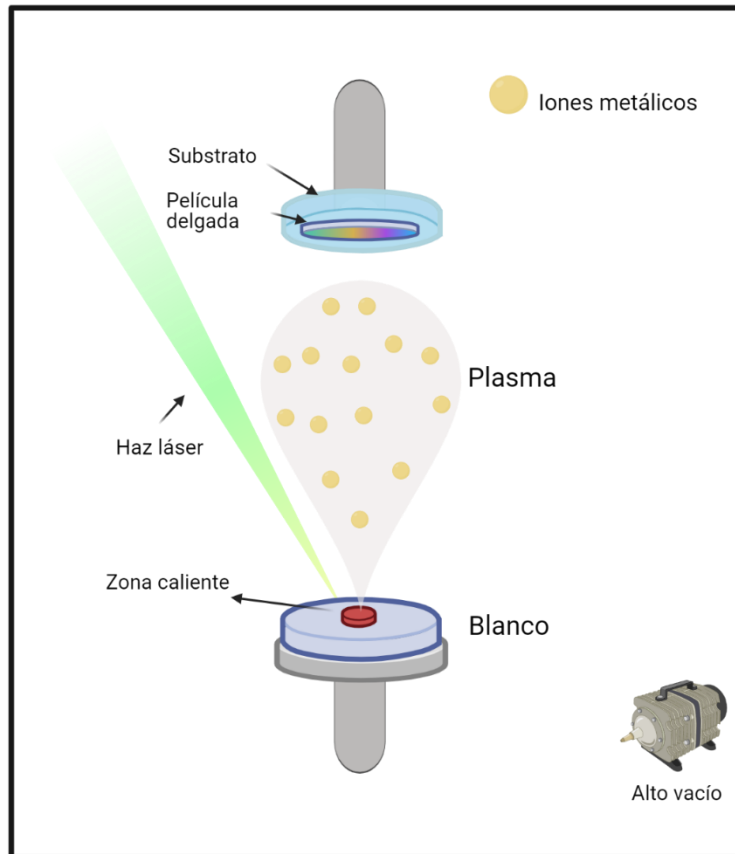


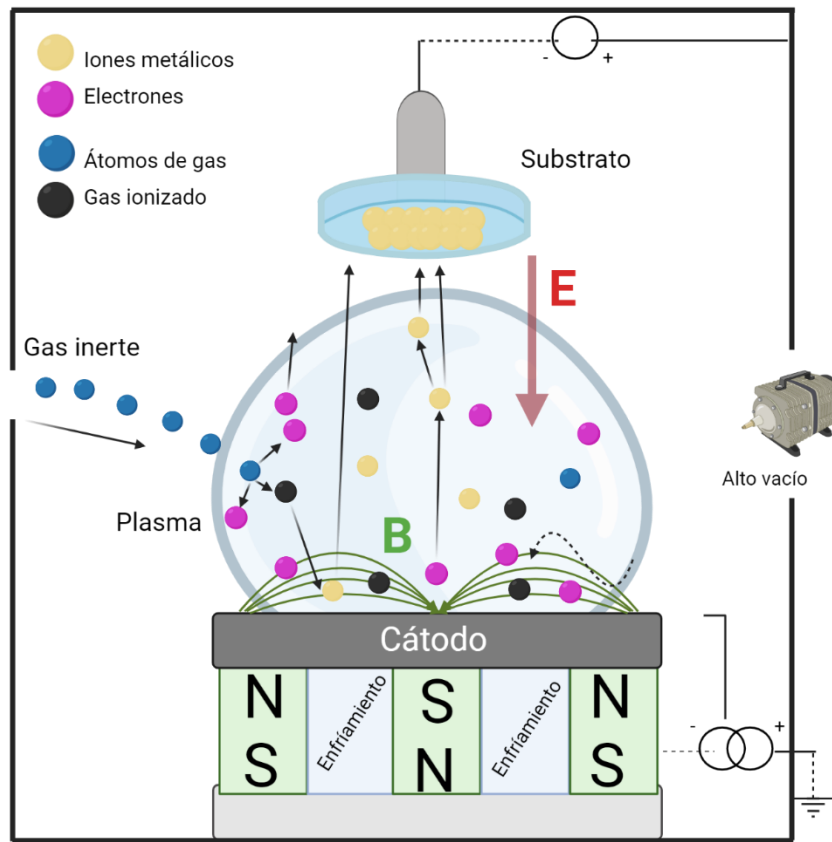
Figura 5. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser.

Cuando un haz de radiación láser incide sobre la superficie del blanco, los electrones presentes en la superficie son excitados por fotones [83]. Como resultado de esta interacción inicialmente se funde el blanco, luego se vaporiza y finalmente el gas se ioniza para producir una mezcla de iones y electrones, resultando un plasma que puede tener tiempos de vida del orden de microsegundos y que posee altas densidades y energías. Consecuentemente, se genera una alta presión durante el proceso de vaporización, también llamada presión de retroceso, que empuja el plasma hacia el sustrato, formando un depósito sobre este [84]. El plasma formado por ablación láser involucra iones que pueden tener energías desde algunos eV hasta valores del orden los keV [26].



## ***Pulverización catódica con magnetrón***

Una de las configuraciones de pulverización catódica más usada es en la que se usa un magnetrón (magnetron sputtering), en la cual se aplica un campo magnético cerca del blanco para concentrar los electrones en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual los iones pulverizan el blanco [13], [85]. El diagrama que ejemplifica la técnica de pulverización catódica con magnetrón se muestra en la Figura 6.



*Figura 6. Esquema de un arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por magnetron sputtering.*

El proceso consiste en una descarga eléctrica entre el sustrato y el blanco (ánodo y cátodo) en presencia de un gas noble y un campo magnético (B); Éste último obliga a los electrones a seguir una trayectoria en espiral, y como consecuencia, se produce una colisión entre los electrones y los átomos de gas noble, provocando que los átomos de gas se ionicen para formar un plasma. La presencia de un campo eléctrico (E) obliga a los iones del gas a acelerarse, lo que provoca un bombardeo

del blanco (cátodo), y las partículas que finalmente se liberan se condensan en la superficie del substrato (ánodo) para formar una película delgada del material deseado [20], [86].



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



**FACULTAD**  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA

## **HIPOTESIS**

El acoplamiento de dos técnicas físicas utilizadas para la formación de depósitos utilizando métodos basados en plasmas (PLD-Sputtering), permitirá modificar las propiedades ópticas de materiales cristalinos fotoactivos en forma de películas delgadas durante su obtención y posterior modificación con partículas metálicas, para su evaluación en procesos fotocatalíticos y su potencial aplicación en ventanas inteligentes.

## **OBJETIVOS**

### ***Objetivo general***

Obtener utilizando las técnicas PLD-Sputtering materiales en forma de película delgada de un semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) cristalino, modificado con metales (Au, Ag, Bi) para su potencial uso como ventanas inteligentes.

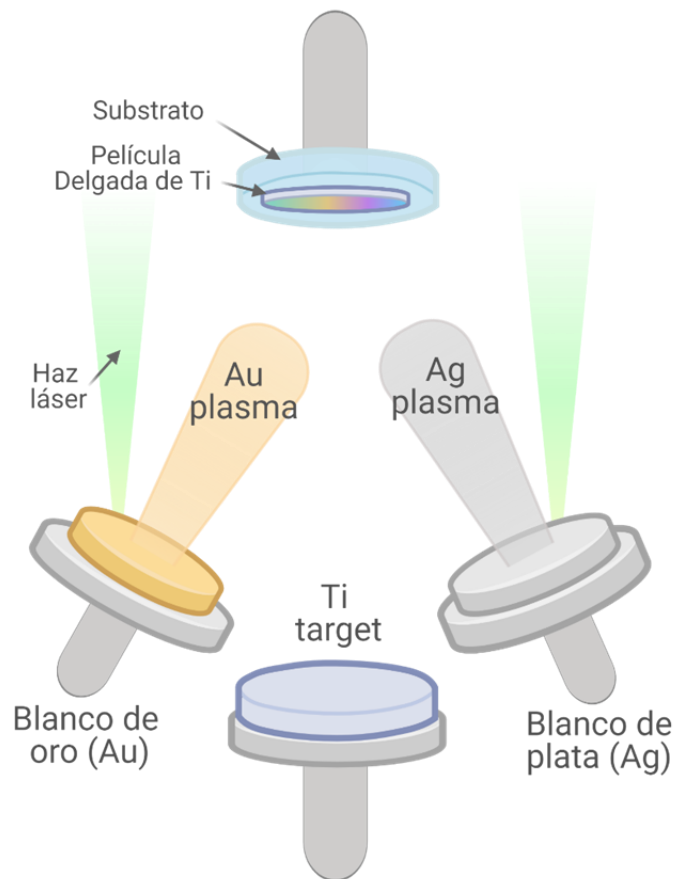
### ***Objetivos específicos***

1. Obtener una serie de películas delgadas mediante las técnicas de Pulverización Catódica y Ablación láser.
2. Modificar las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los depósitos incorporando nanopartículas metálicas ( $M = \text{Au}, \text{Ag}$  y  $\text{Bi}$ ).
3. Caracterizar los materiales para obtener información acerca de sus propiedades fisicoquímicas haciendo uso de diferentes técnicas (Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía UV-Vis, Espectroscopía Raman, Espectroscopía de Fotoluminiscencia y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).
4. Formar fotoelectrodos para su uso en la celda electroquímica y caracterizarlos utilizando técnicas electroquímicas para determinar sus propiedades.



## CAPÍTULO II

**Películas delgadas de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> formadas utilizando un sistema híbrido ablación láser / sputtering.**



## MATERIALES Y MÉTODOS

Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con Au y Ag se obtuvieron haciendo uso de un sistema híbrido Ablación Láser-Sputtering, siguiendo como base la metodología previamente reportada por [28], [87]. El experimento consistió en la formación de una película delgada de titanio (Ti) mediante la técnica sputtering, y su posterior modificación con nanopartículas metálicas de Au y Ag, haciendo uso de la técnica de ablación láser. Este proceso se realizó para formar 3 películas delgadas, titanio modificado con oro ( $\text{Au/TiO}_2$ ), titanio modificado con plata ( $\text{Ag/TiO}_2$ ) y titanio modificado con oro y plata ( $\text{Au-Ag/TiO}_2$ ). Una vez formadas las películas delgadas, se sometieron a un tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  por 2 horas para promover la obtención de  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa [88].

### ***Obtención del Ti en forma de película delgada mediante la técnica de sputtering asistido por magnetron.***

El proceso de obtención de la película delgada de Ti se llevó a cabo por la técnica de sputtering asistido por magnetron. El blanco usado como cátodo para el depósito fue un blanco de Titanio (Ti) de alta pureza (99.99%, Kurt J. Lesker Company) con 2" de diámetro y 0.25" de espesor. La presión inicial en la cámara de depósito fue de  $5 \times 10^{-5}$  Torr y la presión de trabajo establecida fue de  $2 \times 10^{-2}$  Torr utilizando gas argón de alta pureza. Previo al proceso de pulverizado del blanco, se hizo un pulverizado de limpieza a 200 W durante 10 minutos, después del proceso de limpieza, el blanco fue pulverizado con una potencia de 150 W durante 30 minutos y el material fue depositado en un sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de FTO (Fluorin tin oxide) (1x1", preparado usando un blanco de FTO de alta pureza, 99.99%, Kurt J. Lesker Company). La distancia establecida entre el blanco y el sustrato fue de 12.5 cm. Una vez obtenida la película delgada de titanio, se procedió a depositar sobre esta las nanopartículas de oro, plata y oro-plata.

### ***Modificación de la película de Ti mediante ablación láser***

La modificación con nanopartículas metálicas de la película delgada de Ti obtenida mediante magnetron sputtering se realizó mediante la técnica de ablación láser.



Para depositar las nanopartículas metálicas se usaron blancos de Au y Ag de alta pureza (99.99%, Kurt J. Lesker Company), de 1" de diámetro y 0.25" de espesor. Se uso el tercer armónico (355 nm) de un láser de Nd:YAG (Q-Smart 850, Quantel), focalizando el haz láser mediante una lente plano-convexa de 30 cm de distancia focal. La distancia entre los blancos y el sustrato fue de 7 cm. Durante el proceso de ablación láser el blanco se hizo girar con un motor eléctrico para producir un desgaste uniforme del blanco. En la Tabla 2, se muestra el número de pulsos y la energía láser utilizada para ablacionar cada uno de los metales de manera individual (Figura 7). Para la modificación con ambos metales se usaron las mismas condiciones en forma simultánea.

Tabla 1. Condiciones de depósito mediante ablación láser para la modificación con oro y plata.

<b>Metal</b>	<b>Oro (Au)</b>	<b>Plata (Au)</b>
<b>Energía por pulso láser</b>	18 mJ	26 mJ
<b>Número de Pulsos láser</b>	1000	7000

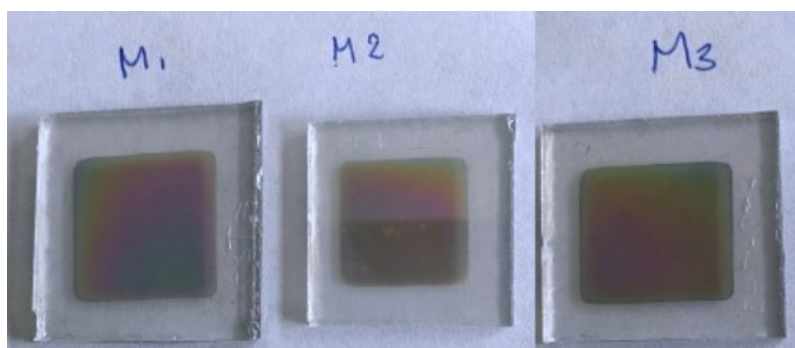


Figura 7. Películas delgadas obtenidas M1= Au/TiO<sub>2</sub>, M2= Ag/TiO<sub>2</sub> y M3= Au-Ag/TiO<sub>2</sub>.

## CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA

### *Instrumentación*

Se caracterizaron las nanopartículas metálicas utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM JEOL 2100). La microestructura de las películas se estudió mediante espectroscopía Raman; los espectros se obtuvieron mediante un sistema micro-Raman (LabRam HR 800), equipado con un microscopio confocal (Olympus BX4); las muestras se analizaron utilizando una longitud de onda de 532 nm a una potencia de 1 mW. La estructura cristalina de las películas delgadas depositadas se determinó mediante un sistema de difracción de rayos X (Rigaku Ultima IV Diffractometer), con la línea de radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda_k = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 30 mA. Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un haz paralelo en una configuración en  $2\theta$ . El haz paralelo incidente se fijó a  $2^\circ$  de la superficie de la muestra, adquiriendo datos de  $2\theta = 5$  a  $80^\circ$  con un detector de estado sólido (D/teX-ULTRA) a una velocidad de  $1^\circ/\text{min}$  y un tiempo de muestreo de 0.02 seg. Las propiedades ópticas de las películas delgadas se estudiaron mediante la espectroscopía de fotoluminiscencia, utilizando un espectrofluorómetro (FluoroMax 4, Horiba Jobyn Ivon) equipado con una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación. Además, la absorbancia y transmitancia óptica de las películas delgadas se midieron con un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), de 200 a 800 nm.

### *Experimentos fotoelectrocatalíticos*

Los ánodos fueron ensamblados cortando un trozo de la película delgada ( $1 \text{ cm}^2$ ) y uniéndola a un alambre de cobre, usando pintura conductora de plata, como contacto eléctrico (Figura 8). La conexión eléctrica entre la película y el alambre de cobre se revistió con resina epóxica para evitar que el alambre de cobre reaccionara con la solución dentro de la celda fotoelectroquímica. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica, la cual consistió en un recipiente de teflón de  $15 \text{ cm}^3$  con una ventana de cuarzo para permitir que la luz UV (404 nm) incidiera directamente sobre el ánodo. Durante los experimentos, se utilizó un flujo de aire ( $1 \text{ L/min}$ ), agitación constante y un electrodo de grafito como cátodo.



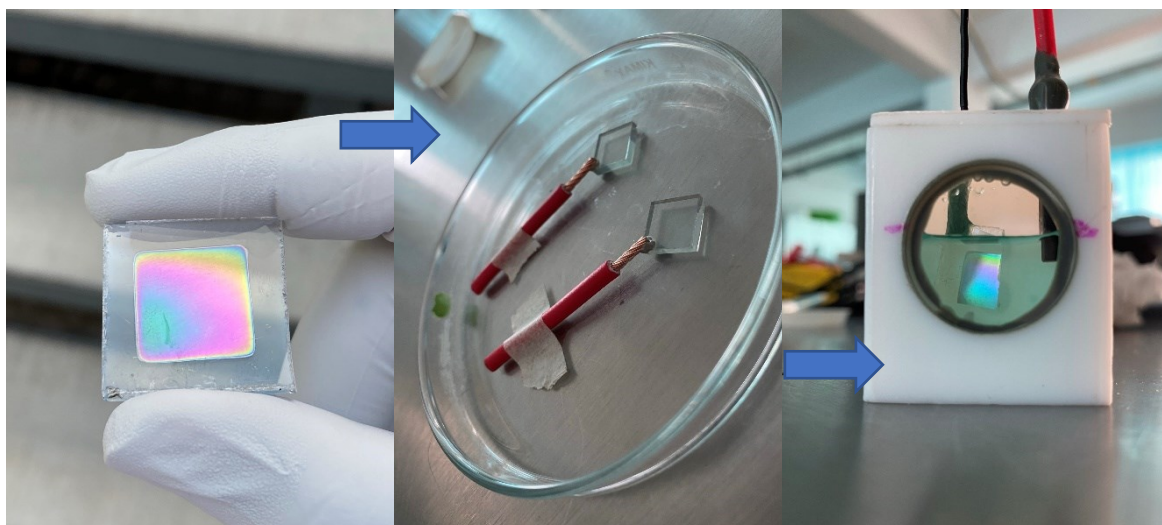


Figura 8. Ensamble de los electrodos y su montaje en la celda fotoelectroquímica.

Se realizaron los experimentos electroquímicos de voltamperometrías haciendo uso de un Bipotenciostato ( $\mu$ Stat 200, Metrohm), en un rango de -0.6 a 1.2 V para los experimentos de voltamperometría cíclica, y de 0 a 1.2 V para los de voltamperometría lineal, en los cuales se evaluó también su respuesta a la luz haciendo uso de una lámpara UV ( $\lambda = 365$  nm). Los experimentos por voltamperometría lineal consistieron en iluminar la celda durante 5 segundos e interrumpir después 5 segundos la luz hasta llegar a un tiempo final de 30 segundos, de modo que se pueda observar la fotocorriente generada y el tiempo que tarda en recuperar su estado basal. Los experimentos se realizaron en ambiente ácido (pH = 1, 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% JT Baker) y neutro (pH = 7, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , JT Baker).

La actividad fotoelectrocatalítica de las películas delgadas ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Au-Ag}/\text{TiO}_2$ ) se evaluó monitoreando la decoloración del colorante verde malaquita (MG por sus siglas en inglés, Malachite Green) a diferentes tiempos de reacción (5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos). Se preparó una solución de MG de 50 mg/L con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5 mM) como electrolito en ambiente ácido (pH = 1 ajustado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98% JT Baker). La decoloración se evaluó aplicando un voltaje eléctrico de 4.8 V con una fuente de alimentación de corriente continua (CC) de triple salida 0-6 V y 5 A (Keysight E3631A) en presencia y ausencia de luz usando una lámpara UV ( $\lambda = 365$  nm), y con una distancia entre la celda de la ventana y la fuente de luz de 10 cm [28], [49]. Se realizaron reacciones de fotólisis y fotocatalíticas para comparar la



decoloración obtenida para los sistemas electrocatalíticos y fotoelectrocatalíticos. La degradación del colorante fue seguida mediante la medición de la absorbancia (UV-Vis), ligada a una disminución de la intensidad de la banda característica de absorción del MG a 616 nm, en función del tiempo de reacción.



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de transmisión para conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Para el análisis de la muestra con Ag, el material se depositó directamente sobre una rejilla en las mismas condiciones de ablación láser mencionadas en la sección experimental, mientras que, para la muestra con Au, cuidadosamente se despegó una parte de la película formada sobre el substrato, previamente calcinada, y se colocó sobre una rejilla. La Figura 9a corresponde a las nanopartículas de Ag, dónde se puede observar que poseen diferentes formas y tamaños. Se determinó el tamaño de partícula obteniendo un valor promedio de 13 nm. La Figura 9b corresponde a las nanopartículas de Au con una forma completamente diferente, en las que se pueden observar aglomerados consistentes de nanopartículas de oro, debido a esto no se pudo realizar la determinación del tamaño de nanopartícula.

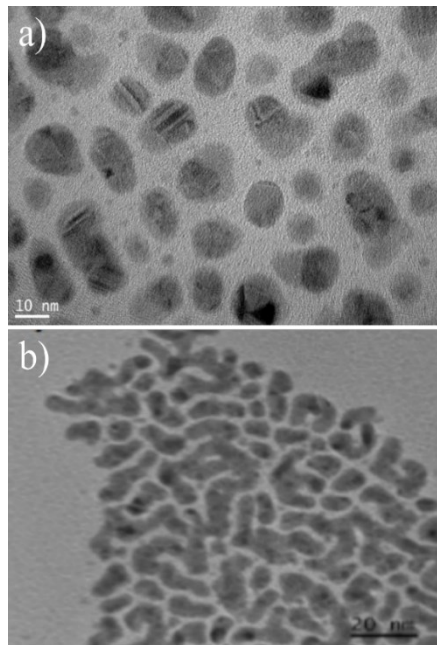


Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de partículas de Ag (a) y Au (b)

## Difracción de Rayos X (XRD)

Se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X de haz paralelo para caracterizar la fase cristalina de los materiales depositados y determinar el tamaño de cristalito. En la Figura 10 se puede observar que se obtuvieron materiales cristalinos. Los patrones de difracción de las películas delgadas de titanio modificadas con Au y Ag, se observan las reflexiones de Bragg características de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  a  $2\theta = 25.3^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ$  y en  $64.5^\circ$  (ICDD PDF#71-1166). Las reflexiones correspondientes a la fase rutilo se encontraron en  $2\theta = 27.5^\circ, 36.5^\circ, 38.9^\circ, 44.5^\circ$  y en  $54.6^\circ$  (ICDD PDF#75-1754), [89], [90]. Las reflexiones de Bragg en  $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 38.1^\circ, 41.1^\circ, 42.5^\circ, 52.6^\circ, 61.7^\circ, 65.7^\circ, 72.3^\circ$  y en  $78.9^\circ$  indican la presencia de óxido de estaño tetragonal,  $\text{SnO}_2$  (ICDD PDF#46-1088) [91]–[93], correspondiente al FTO que recubre al sustrato.

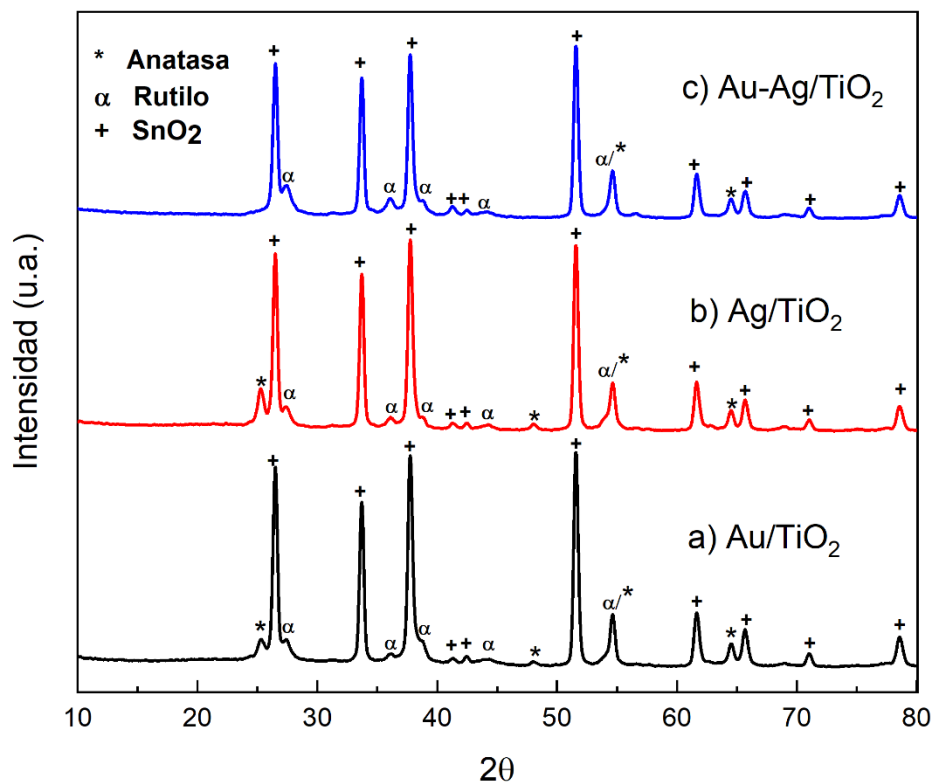


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con a) Au, b) Ag y c) AuAg.

Se utilizó el método de Williamson-Hall (W-H) (*Anexo I*) para calcular el tamaño de los cristalitos [94], [95]. La Figura 11 (a-c) muestra los gráficos de  $\beta\cos\theta$  vs.  $4\sin\theta$  obtenidos al aplicar el método W-H. Los valores promedio del tamaño de los cristalitos de las películas delgadas modificadas con Au, Ag, y Au-Ag, determinados a partir de los valores de la ordenada al origen ( $K\lambda/D$ ), fueron 20, 17 y 17 nm, respectivamente.

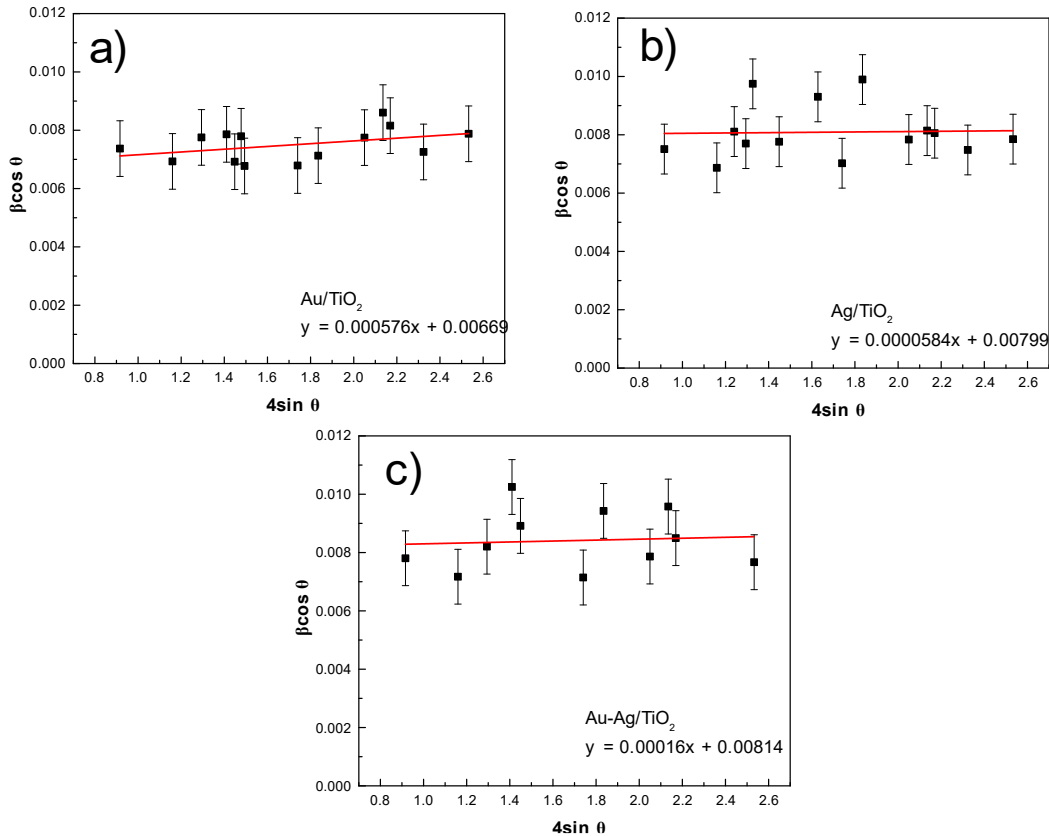


Figura 11. Gráficos W-H de las películas delgadas modificadas con (a) Au, (b) Ag y (c) Au-Ag.

## Espectroscopía Raman

Se realizó el análisis por espectroscopía Raman para identificar los modos vibracionales obtenidos en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con oro y plata, y complementar la información acerca de su estructura cristalina en conjunto con los resultados de difracción de rayos X. La Figura 12 muestra los espectros Raman de las películas delgadas modificadas con los metales. La fase anatasa del dióxido de titanio (Con grupo espacial  $I4_1/amd$ ) tiene 15 modos ópticos, de los cuales solo seis vibraciones son activas:  $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$  [96]. Estos modos vibracionales se encuentran localizados en 144 ( $E_g$ ), 197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 517 ( $B_{1g} + A_{1g}$ ), y 639 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  y corresponden con las señales observadas en la Figura 12, ningún modo vibracional correspondiente a la fase cristalina rutilo fue detectado [97], [98].

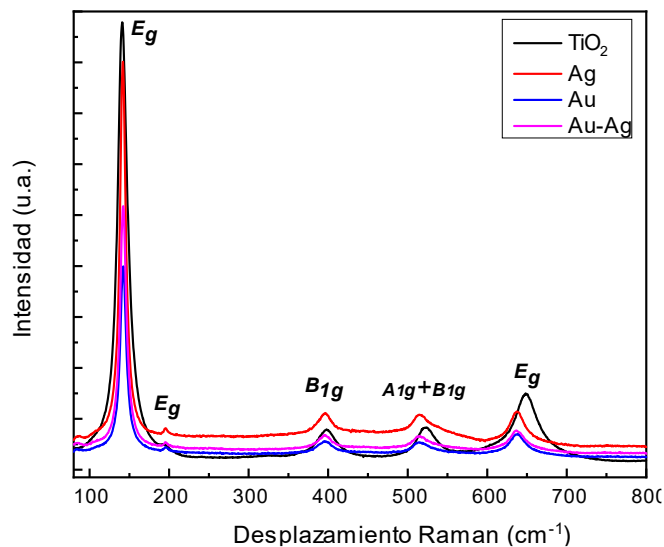


Figura 12. Espectros Raman para las películas delgadas modificadas con oro (Au) y plata (Ag).

El modo vibracional  $E_g$  está compuesto por oscilaciones tanto del oxígeno como del titanio, este es un modo vibracional doblemente degenerado. Por otro lado, el modo vibracional  $B_{1g}$  es una oscilación de los átomos de titanio y el modo vibracional  $A_{1g}$  corresponde a una oscilación perteneciente al oxígeno [96]. En la Figura 13, es posible apreciar una ampliación correspondiente al modo vibracional en 144  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Se muestra una comparación entre las películas delgadas y es posible

observar un ligero corrimiento entre las señales para todas las películas modificadas. Este corrimiento (menor a  $2\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra dentro de la incertidumbre de la medición, pero no se descarta que sea un efecto del metal en la red cristalina del dióxido de titanio [100].

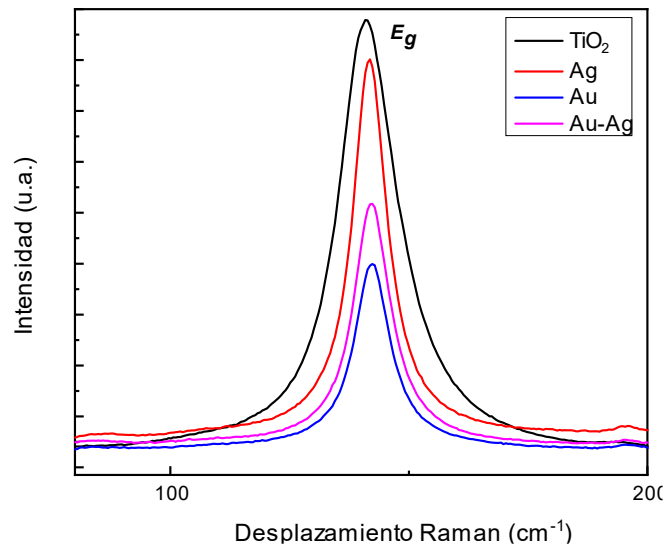


Figura 13. Ampliación del modo vibracional a  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ).

En la Figura 14a, es posible apreciar una ampliación del modo vibracional ubicado a  $517\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) para la película delgada con oro (Fig. 14b) y con oro y plata (Fig. 14c), en los espectros se observa un hombro entre los  $520$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ ; Como resultado de la deconvolución realizada a las señales, es posible observar que el hombro se debe a la contribución de dos señales, una correspondiente al modo vibracional del  $\text{TiO}_2$  en  $517\text{ cm}^{-1}$  y otra señal más pequeña causante del ensanchamiento de la señal, estudios muestran que esta señal en el espectro Raman de la anatasa está relacionado con la presencia del oro metálico en la superficie de la película delgada [28], para el caso de la película con plata (Fig. 14a) no se muestra un ensanchamiento de la señal.

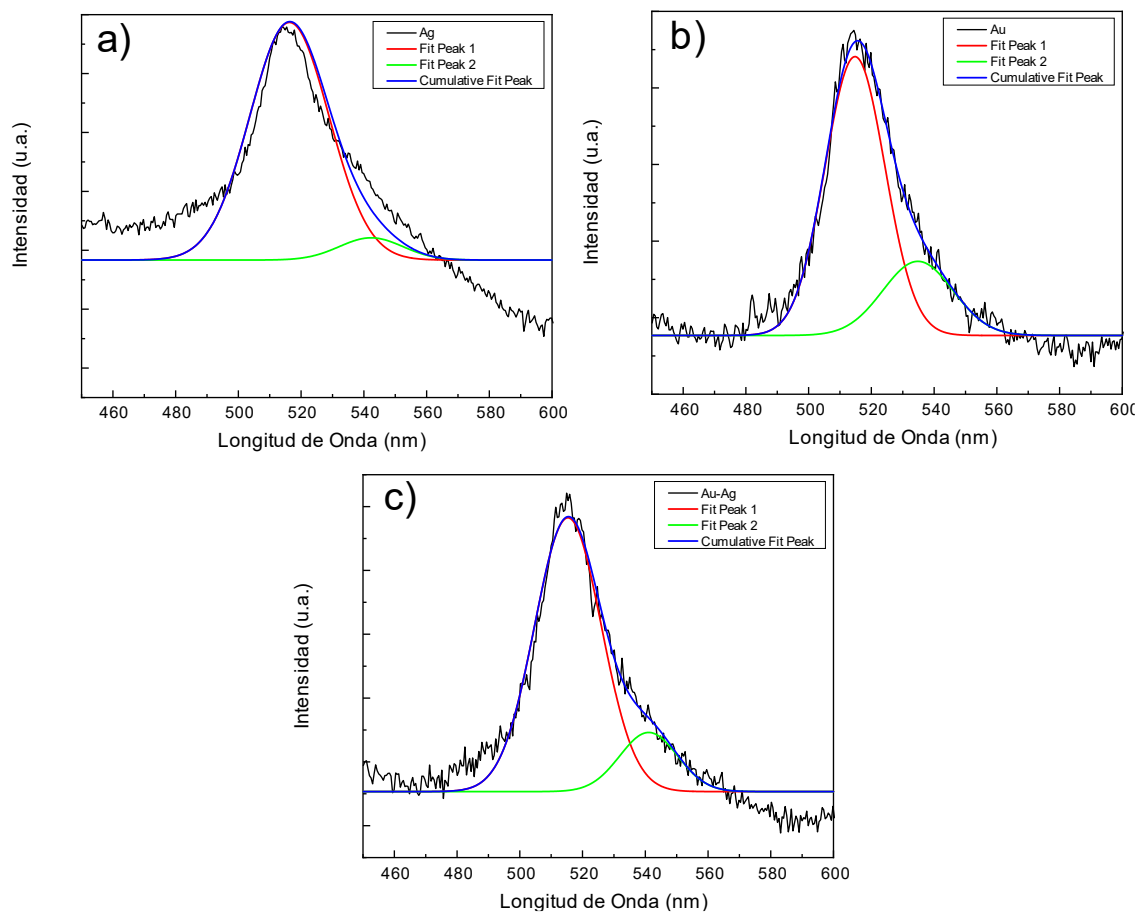
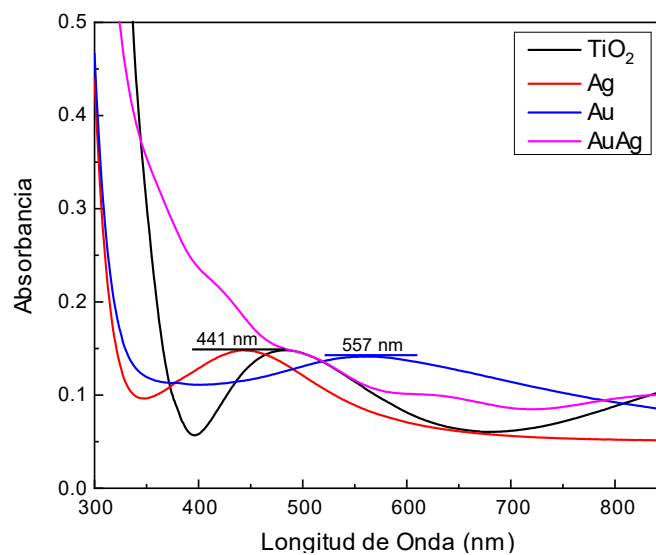


Figura 14. Ampliación del modo vibracional a  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) para la película modificada con a) plata (Ag) b) oro (Au) y c) oro y plata (Au-Ag).

## ***Espectroscopía UV-Vis***

Con el objetivo de caracterizar las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con oro y plata, se midió la absorbancia y la transmitancia.

En la Figura 15 se muestran los espectros de absorbancia correspondientes a las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , es posible observar señales a 557 nm para la película de  $\text{TiO}_2$  modificada con oro y a 441 nm para la modificación con plata, estas señales corresponden a los plasmones de superficie de los metales [76].



*Figura 15. Espectros de absorbancia para las películas delgadas con Au y Ag.*

En estudios correspondientes al análisis de nanopartículas metálicas de oro y plata en la literatura, se reporta que los plasmones pueden presentarse en un rango entre 520-570 nm para el oro y 420-470 nm para la plata [101][102]. El corrimiento en la señal de los plasmones está directamente relacionado al tamaño de las partículas, en la literatura se ha reportado que para los plasmones entre 530 nm y 420 nm las nanopartículas son de un tamaño entre 20 y 10 nm, respectivamente para cada metal, mientras la señal se encuentre en un valor más grande de longitud de onda las partículas metálicas serán de mayor tamaño y el plasmón mostrará menor intensidad. Analizando los plasmones, es posible estimar que las partículas depositadas en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  pueden tener un tamaño entre los 15



nm para la plata y de 30-40 nm para el oro [101][102]. Por otro lado, para el espectro de la película de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> las señales no están bien definidas por la presencia de ambos metales en la película. Los tamaños calculados concuerdan con los tamaños obtenidos por MET, para las nanopartículas de Au y Ag depositadas por ablación sobre las películas delgadas.

En la Figura 16, se muestra los espectros de transmitancia para las películas delgadas con nanopartículas metálicas, es posible observar señales de interferencia para la película de TiO<sub>2</sub>, mientras que para la película que contiene metales, no se observan patrones de interferencia.

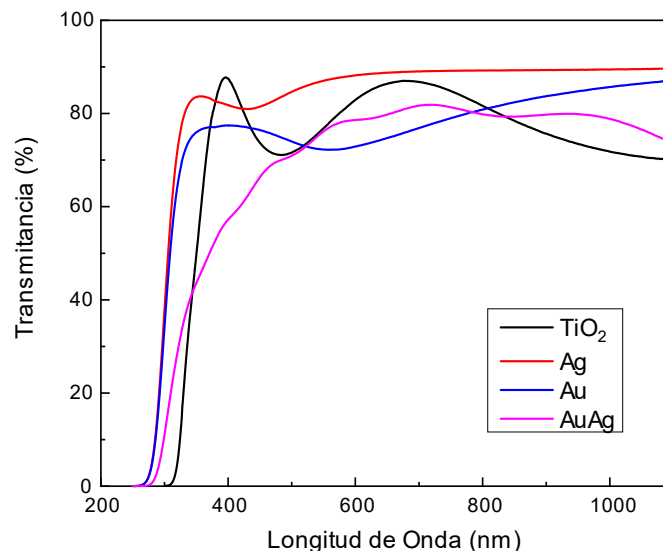


Figura 16. Espectro de transmitancia para las películas delgadas con Au y Ag.

Los espectros de absorción y transmisión (Figura 15 y 16) muestran en términos generales que la incorporación de nanopartículas metálicas de oro y plata en la estructura del TiO<sub>2</sub> modifica la longitud de onda necesaria para la activación del material, ya que en el espectro de absorción se puede apreciar un corrimiento de la banda de absorción hacia el azul, y por la intensidad de esta señal se confirma lo que a simple vista es evidente, que la película delgada es traslúcida [103].

El valor de la banda prohibida ( $E_g$ ) se determinó mediante el método de Tauc [104], asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor, el cálculo se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía del fotón (Figura 17a-b). Los valores se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente obtenidos del ajuste lineal [28], [49].

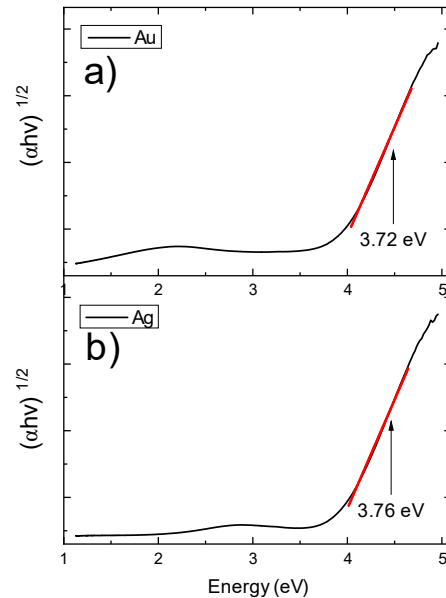


Figura 17. Gráficos de Tauc para películas delgadas modificadas con a) oro (Au) y b) plata (Ag).

Los valores de  $E_g$  obtenidos fueron 3.72 eV para la película delgada Au/TiO<sub>2</sub> y 3.76 eV para la película delgada Ag/TiO<sub>2</sub>. Estos valores de banda prohibida más altos de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con metales en comparación con el valor sin modificar (3.2 eV) se pueden atribuir al grosor de la película delgada, que modifica las propiedades ópticas [105]. En consecuencia, se requiere una mayor energía para activar las películas delgadas [28], [106].

## Perfilometría

El espesor de las películas delgadas se determinó usando la técnica de perfilometría, se midieron los espesores de las películas dando un valor de  $48.4 \pm 9.6$  nm (promedio de siete medidas), en la Figura 18 se muestra uno de los perfiles obtenidos.

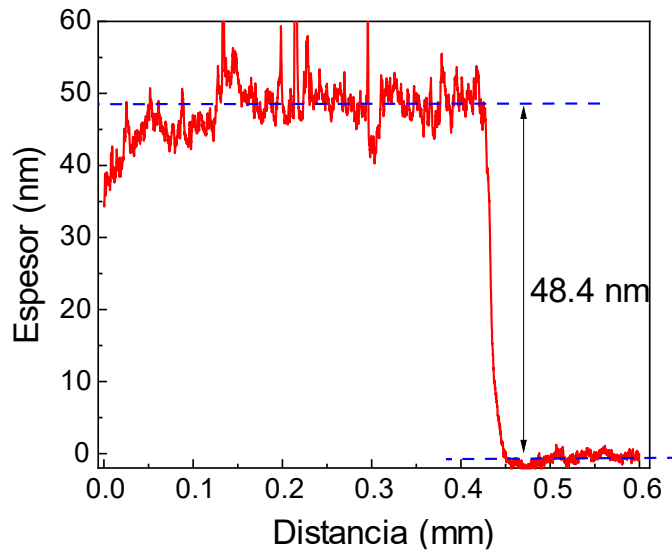
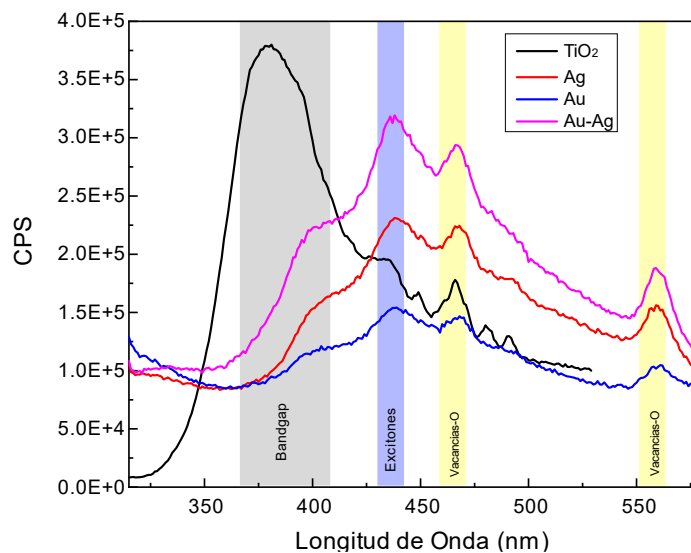


Figura 18. Espesor medido por perfilometría de una de las películas depositadas.

## ***Espectroscopía de Fotoluminiscencia***

La Figura 19 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia obtenidos para las películas delgadas. En términos generales, se observa que los espectros tienen la misma forma y ensanchamiento para cada película delgada. En estos espectros se pueden distinguir cuatro características principales, el hombro en el intervalo de longitud de onda de 375 a 400 nm (3.3 a 3.1 eV) puede atribuirse a las transiciones de banda a banda relacionadas directamente con la banda prohibida [87], [106]. Por otra parte, la señal entre 430 y 450 nm (2.9 a 2.7 eV) puede estar asociada a la producción de excitones (pares electrón-hueco) resultado de la interacción radiación-semiconductor [107], [108].



*Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de películas de TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Ag, Au y Au-Ag.*

Finalmente, las emisiones observadas en el intervalo de longitud de onda entre 450–475 nm (2.7 a 2.6 eV) y 550–575 nm (2.2 a 2.1 eV) se pueden atribuir a los estados superficiales del oxígeno en TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa [28], [44], [106]. Además, las diferencias en la intensidad de emisión revelan que modificar el semiconductor con el metal cambia la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. La película delgada con Au muestra una menor tasa de recombinación, mientras que la película delgada con presencia simultánea de Au y Ag, parece favorecer el proceso de recombinación.

## Experimentos Fotoelectroquímicos

En la Figura 20(a-d) se muestran los Voltamperogramas cíclicas para las diferentes películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag), y su respuesta cuando el material está expuesto a luz ultravioleta. En todos los casos es posible observar un aumento de corriente en el sentido de la reducción con la película delgada modificada con oro, mientras que la modificación con plata produce menor corriente, esto es claramente la contribución del metal sobre el material, lo que sugiere mayor presencia de oro sobre la superficie de la película delgada.

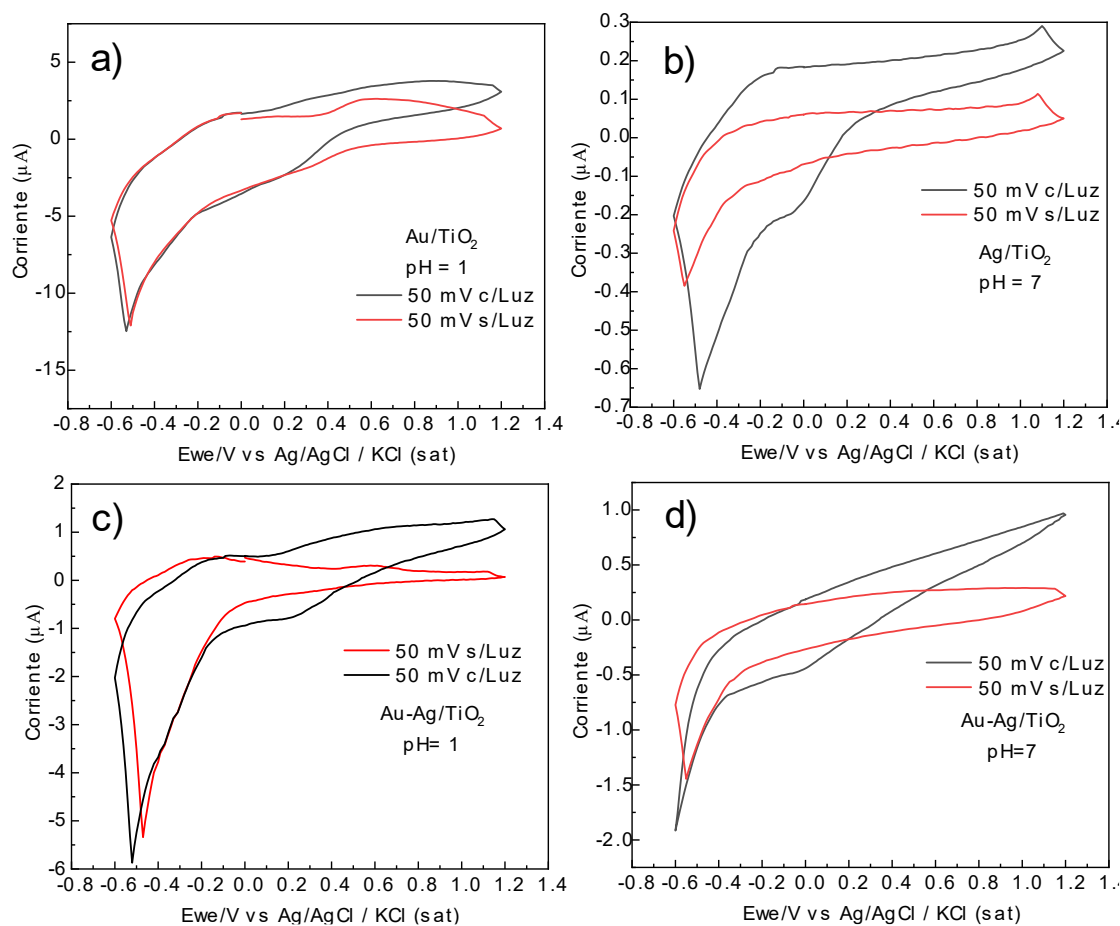


Figura 20. Voltamperogramas de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, en presencia y ausencia de luz UV; Los experimentos se realizaron a  $\text{pH} = 1$ ,  $0.05 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{pH} = 7$ ,  $0.1 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $50 \text{ mV/s}$  utilizando como contraelectrodo un hilo de platino.

Es posible observar que cuando los materiales son expuestos a luz ultravioleta (365 nm), hay un aumento de corriente en el sentido de la oxidación para todas las muestras, se puede inferir que el material está teniendo una respuesta fotoactiva en los procesos de oxidación. Esto puede atribuirse al efecto del metal, es decir, este puede promover la transferencia de carga sobre la superficie y como se ha mencionado, funcionar como una trampa de electrones y aumentar el tiempo de vida del par electrón-hueco disminuyendo la recombinación [78], [109].

Debido a la modificación de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas, se observa una ligera tendencia de reducción de la fotocorriente al polarizar hacia valores más anódicos. Este decremento se debe principalmente a que los metales nobles sirven como un medio con mayor conductividad más favorable que la difusión electrónica sobre el propio  $\text{TiO}_2$  debido a su naturaleza. De este modo, el electrón fotogenerado será colectado por el metal en lugar de ser extraído por el circuito externo. Lo anterior es más acentuado cuando el material es polarizado en un potencial donde el metal presenta su oxidación y adsorbe oxígeno ( $\sim 0.4$  V vs  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ ), donde la separación es casi nula y vuelve a recuperarse ligeramente al acercarse al límite de evolución del medio antes de pasar a la reducción del mismo (evolución de oxígeno en medio ácido) [110][111].

En la Figura 21(a-d) se muestran los resultados para los experimentos de voltamperometría lineal, para las diferentes películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag.



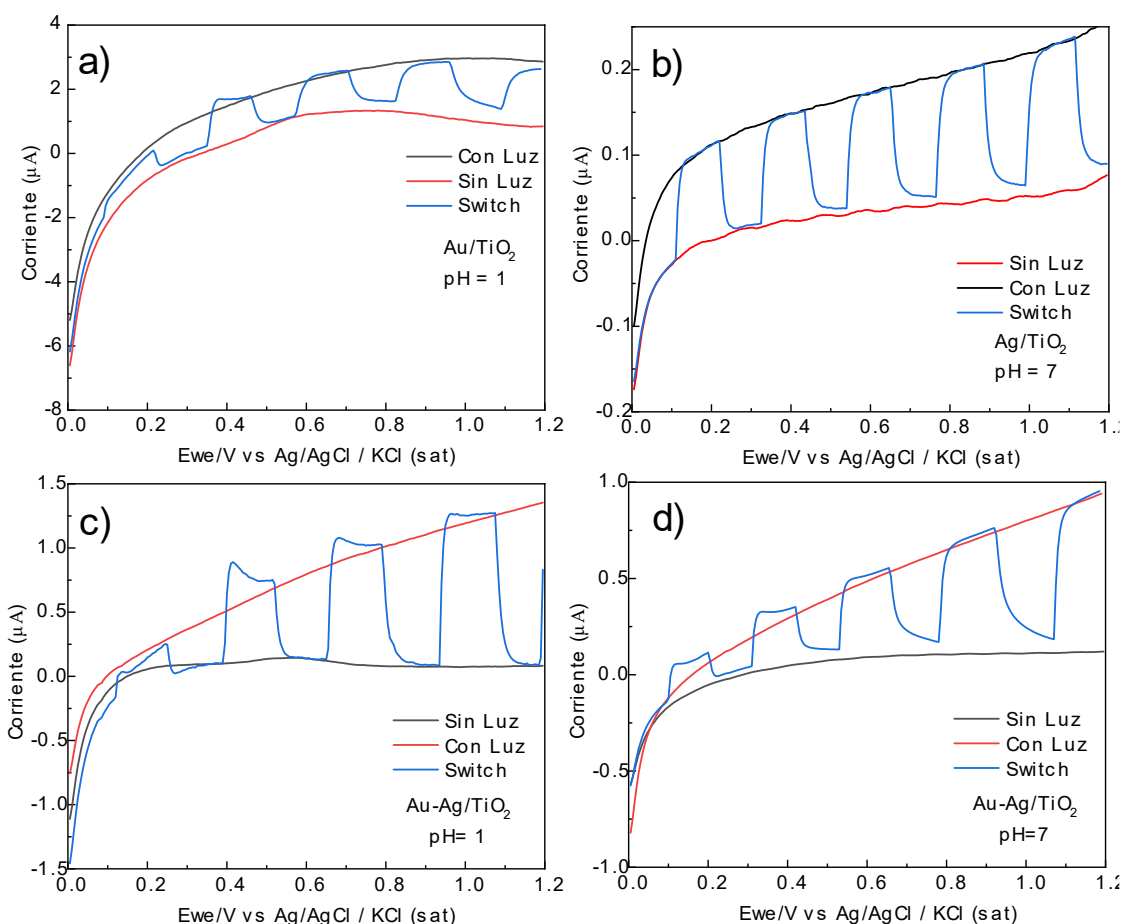


Figura 21. Voltamperogramas lineales de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> modificados con a) oro, b) plata, c) y d) oro y plata, con Luz, sin Luz y en modo switch; Los experimentos se realizaron a pH = 1, 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH = 7, 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50 mV/s utilizando como contraelectrodo un hilo de platino.

En estos experimentos se observó directamente el cambio de corriente cuando el material era irradiado o no, con luz ultravioleta, de este modo se puede concluir que todos los materiales muestran una respuesta cuando son excitados por fotones de 365 nm, es decir que el transporte de carga se ve beneficiado por la generación de pares electrón-hueco. Haciendo uso de esta técnica se evaluó el potencial necesario para vencer el proceso de recombinación posterior a la separación del par electrón-hueco del material. Realizando un barrido lineal en sentido anódico, también es posible observar el llamado potencial de encendido, es decir el cambio de corriente

cuando se irradia con luz, el cual es asociado al borde superior de la banda de valencia para los semiconductores tipo- $n$  [49].



UNIVERSIDAD  
**AUTÓNOMA**  
DE QUERÉTARO



FACULTAD  
DE INGENIERÍA



**DIPFI**  
POSGRADO  
INGENIERÍA



## Experimentos Fotocatalíticos

La Figura 22 muestra el espectro de absorción correspondiente al colorante verde de malaquita a una concentración de 50 mg/L. Las bandas ubicadas en 617, 427 y 317 nm son características del colorante [112]. La banda situada en 617 nm es la responsable del color, correspondiente al enlace azo de la molécula [113], [114].

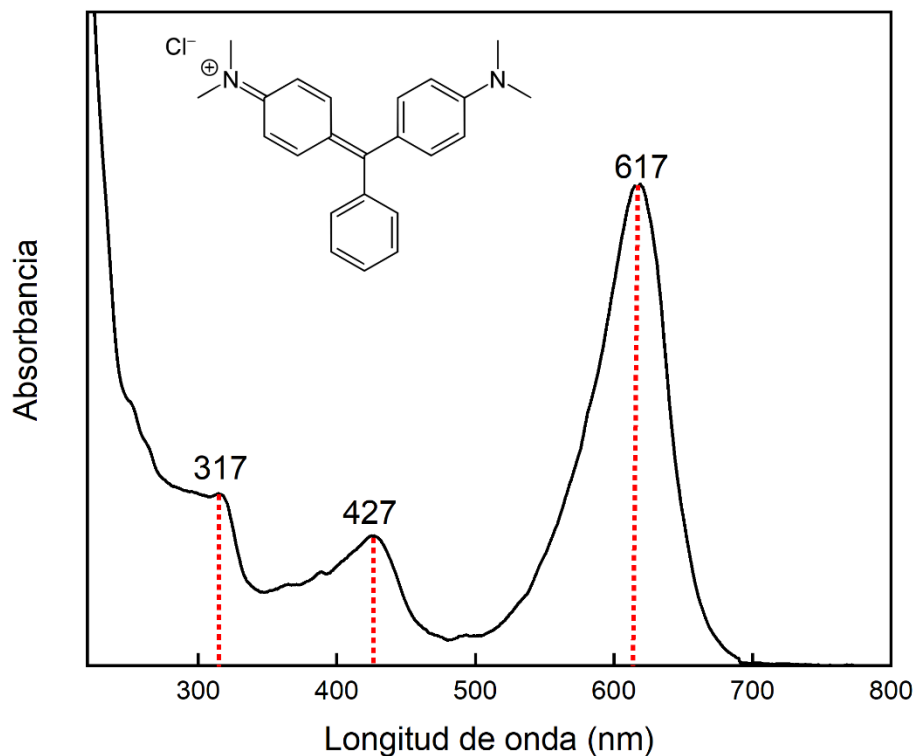


Figura 22. Espectro de absorción del colorante verde de malaquita.

La Figura 23(a-f) muestra los espectros de absorción de los experimentos de decoloración tomados a diferentes tiempos, con una concentración inicial de verde de malaquita de 50 mg/L, en donde se usó cada una de las películas delgadas como fotoánodos en procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos (EC y FEC respectivamente).

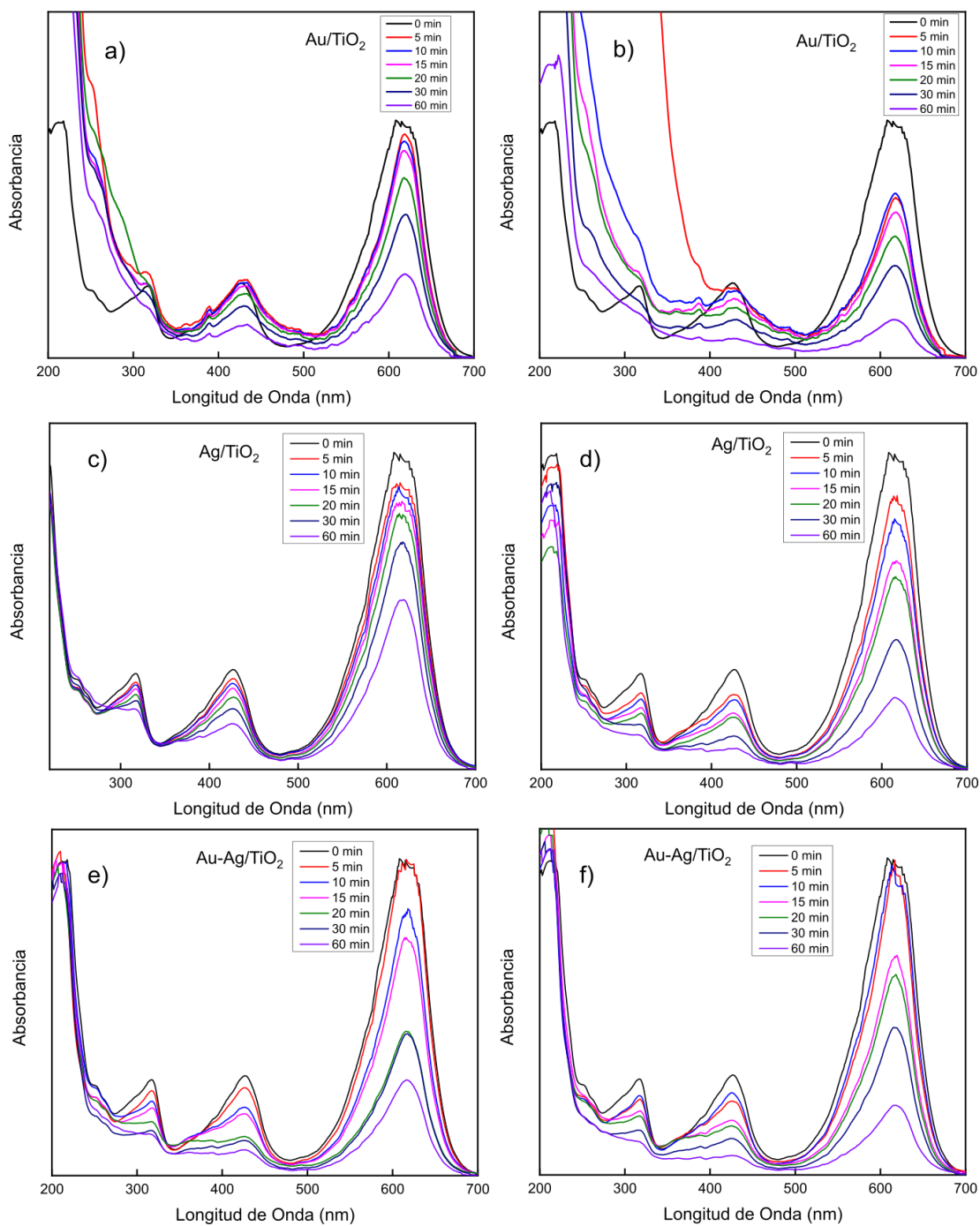


Figura 23. Espectros de absorbancia del colorante verde de malaquita usando los fotoánodos con Au, Ag y Au-Ag en procesos Electroquímicos (23a, 23c y 23e) y Fotoelectroquímicos (23b, 23d y 23f) a diferentes tiempos de reacción.

Las tres bandas correspondientes al verde malaquita a 617, 427 y 317 nm disminuyeron su intensidad con el voltaje eléctrico (Fig. 23a, 23c, 23e) y, en presencia de luz ultravioleta combinada con el voltaje eléctrico (Fig. 23b, 23d y 23f), con los tres fotoánodos.

La Figura 24 muestra una comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de decoloración por procesos EC y FEC para cada uno de los fotoánodos.

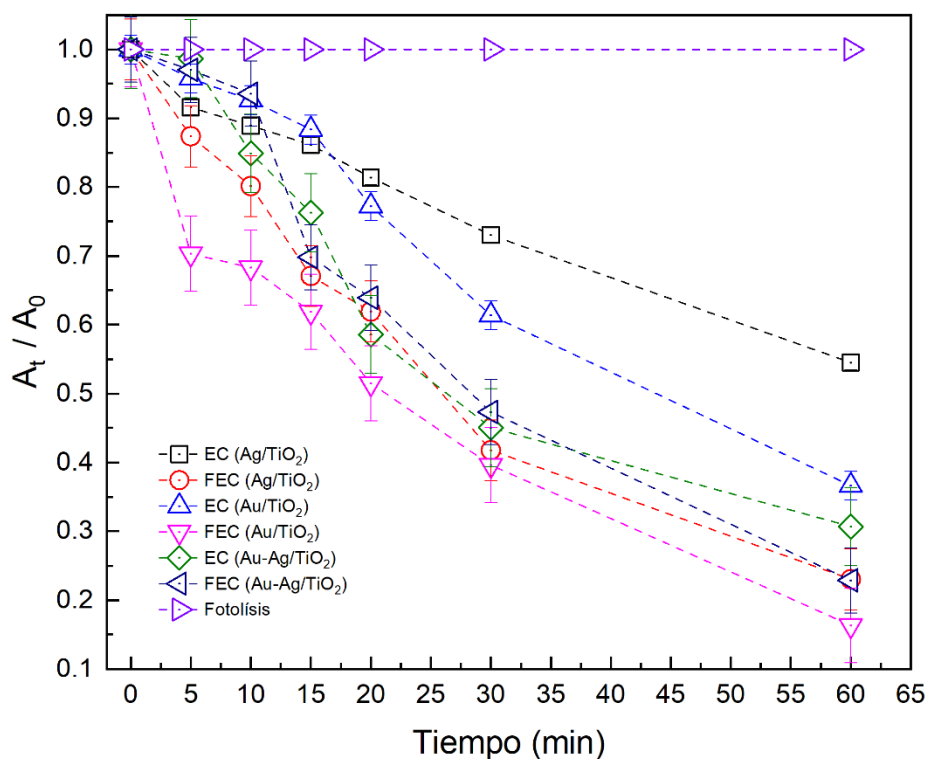


Figura 24. Comparación de la decoloración de la solución de colorante verde malaquita a pH = 1 por los fotoánodos en las pruebas EC y FEC.

La decoloración del colorante verde malaquita utilizando las tres películas delgadas como fotoánodos fue satisfactoria. En los experimentos de EC la menor remoción de color, cercana al 45%, se obtuvo con la película de Au/TiO<sub>2</sub>; seguida de la película de Ag/TiO<sub>2</sub>, con un 60% de eliminación de color; obteniéndose el máximo del 70% con la película de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> en un tiempo total de 60 min de reacción. En cuanto al experimento fotoelectrocatalítico (FEC), las películas de Ag/TiO<sub>2</sub> y Au-

Ag/TiO<sub>2</sub> alcanzaron aproximadamente el mismo grado de decoloración, cercano al 75%, mientras que la película delgada Au/TiO<sub>2</sub> alcanzó un grado máximo del 84%. Estos resultados para el porcentaje de decoloración de MG se relacionan directamente con los resultados obtenidos en la espectroscopía de fotoluminiscencia, ya que la película delgada con Au mostró una menor tasa de recombinación de pares electrón-hueco, lo que se traduce en un mayor tiempo de vida del par electrón-hueco en el proceso de fotoelectrocatalisis del TiO<sub>2</sub> para la degradación de moléculas orgánicas. [28], [32], [115].

Los resultados mostraron que cuando es aplicado un voltaje eléctrico, se afecta directamente el proceso de decoloración, como se ha reportado con el TiO<sub>2</sub> [28], [89], esto se puede observar debido a que en el proceso de fotólisis no hubo una decoloración de la solución y la diferencia con los resultados al aplicar voltaje eléctrico es significativa. Por otro lado, la irradiación con luz ultravioleta en los experimentos de fotoelectrocatalisis dio como resultado una mayor decoloración que cuando los experimentos se realizaron sin la aplicación de luz ultravioleta. El electrodo de Au/TiO<sub>2</sub> puede considerarse un fotoánodo funcional para procesos de oxidación avanzada, lo que abre la perspectiva de tener una ruta de formación novedosa para catalizadores soportados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio [28], [30]. Se ajustó un modelo cinético de pseudoprimer orden a los datos mostrados en la Figura 24 (Anexo II), utilizando el modelo Langmuir-Hinshelwood para construir un gráfico de  $\ln(A_t/A_0)$  con respecto al tiempo, determinándose los valores de las constantes cinéticas [116].

La Figura 25(a-b) muestra los ajustes lineales para todas a los gráficos mostrados en la Figura 24, con valores para las constantes cinéticas de  $9.87 \times 10^{-3}$  a  $25.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Tabla 3). Para los experimentos de EC, se puede ver que la carga de Au y Ag en el fotoánodo de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> aumentaron la decoloración en comparación con la modificación de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> de un solo metal. No obstante, para los experimentos de FEC, el fotoánodo de Au/TiO<sub>2</sub> resultó con la constante de reacción cinética más alta ( $28.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), esto como consecuencia de la presencia de nanopartículas metálicas en la película delgada de TiO<sub>2</sub> dando como resultado una



menor recombinación y una mayor fotocorriente, que se pueden observar en la fotoluminiscencia (Figura 19) y en las voltamperometrías lineales (Figura 21a), debido a las vacancias de oxígeno, o la transferencia interfacial de electrones [116], [117].

Tabla 2. Valores de la constante de velocidad ( $K_{Obs}$ ) para los diferentes fotoánodos aplicados a los procesos EC y FEC.

Muestra	$K_{Obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Muestra	$K_{Obs}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Ag/TiO <sub>2</sub> (EC)	9.87x10 <sup>-3</sup>	Ag/TiO <sub>2</sub> (FEC)	25.00x10 <sup>-3</sup>
Au/TiO <sub>2</sub> (EC)	17.56x10 <sup>-3</sup>	Au/TiO <sub>2</sub> (FEC)	28.67x10 <sup>-3</sup>
Au-Ag/TiO <sub>2</sub> (EC)	21.24x10 <sup>-3</sup>	Au-Ag/TiO <sub>2</sub> (FEC)	25.95x10 <sup>-3</sup>

Para tener una perspectiva más clara de la mejora del rendimiento obtenido mediante la incorporación de luz con un voltaje eléctrico (fotoelectrocatalisis), el grado de mejora electroquímica (E) y el grado de sinergia de los procesos (S) se calcularon usando las Ecuaciones (1) y (2), según lo reportado por Orimolade y Daskalaki [117], [118]:

$$E = (K_{FEC} - K_{FC})/K_{FEC} \quad E1$$

$$S = (K_{FEC} - (K_{FC} + K_{EC}))/K_{FEC} \quad E2$$

donde  $K_{FEC}$ ,  $K_{EC}$  y  $K_{FC}$  son las constantes de velocidad aparentes para la degradación fotoelectrocatalítica, electroquímica y fotocatalítica de MG. Como punto de partida, sabiendo que el TiO<sub>2</sub> es un semiconductor fotoactivo, se determinaron las  $K_{Obs}$  del proceso fotocatalítico ( $K_{FC}$ ), resultando en valores dentro de los órdenes de magnitud esperados, 1.5x10<sup>-2</sup> para la película de Ag/TiO<sub>2</sub>, 1.17x10<sup>-3</sup> para Au/TiO<sub>2</sub> y 1.17x10<sup>-3</sup> para Au-Ag/TiO<sub>2</sub>. Siendo valores menores a los observados en la Tabla 2 (EC y FEC), esto debido a que en los procesos fotocatalíticos convencionales los tiempos de reacción y la potencia de lámpara son

mayores, por lo cual la aplicación de un voltaje externo permite mejorar los procesos de decoloración [28], [89].

Para los fotoánodos, la sinergia del proceso fue  $S > 0$ , lo que confirma que el rendimiento obtenido con la degradación por FEC es más que una simple suma entre la presencia de un voltaje eléctrico y la luz ultravioleta. Para los fotoánodos de  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Au-Ag/TiO}_2$ , los valores de  $S$  fueron 0.01, 0.33 y 0.12, respectivamente. Los valores para el grado de mejora electroquímica ( $E$ ) calculados fueron del 40 % para la película de  $\text{Au-Ag/TiO}_2$ , mientras que para los fotoánodos de  $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$  en ambos casos fueron  $> 90$  %.

La presencia de nanopartículas metálicas de oro sobre la superficie confirmada por UV-Vis y la microscopía TEM representa, no solo una modificación sobre la película delgada de  $\text{TiO}_2$ , sino también una mejora en sus propiedades ópticas lo que se ve reflejado en la actividad fotoelectrocatalítica, esto podría deberse a la presencia del oro depositado sobre la película delgada en su forma metálica, lo cual explica el ensanchamiento en la señal para el modo vibracional  $E_g$  a  $537 \text{ cm}^{-1}$  observado en la espectroscopía Raman [105], [119]. El oro metálico favorece la migración de los electrones fotoinducidos de la banda de conducción a este, lo cual propicia una mejora en la separación de cargas. El oro en estado iónico puede comportarse como una trampa de electrones ( $\text{Au}^{+1}$ ) [120], siendo que puede actuar como oro metálico ya que tiende a comportarse como un donante de electrones para los oxígenos en la superficie, y por lo tanto generar especies reactivas de oxígeno lo cual es una evidente mejora en los procesos de fotoelectrocatalisis para el tratamiento de compuestos orgánicos [35], [121]. De igual manera, el oro además de ser un buen metal conductor, tiene la capacidad de evitar la recombinación del par electrón-hueco en el  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo que las especies generadas sobre el fotoánodo participen en más reacciones de oxidación, lo cual también concuerda con los resultados mostrados en fotoluminiscencia [28], [89], [107], [108].



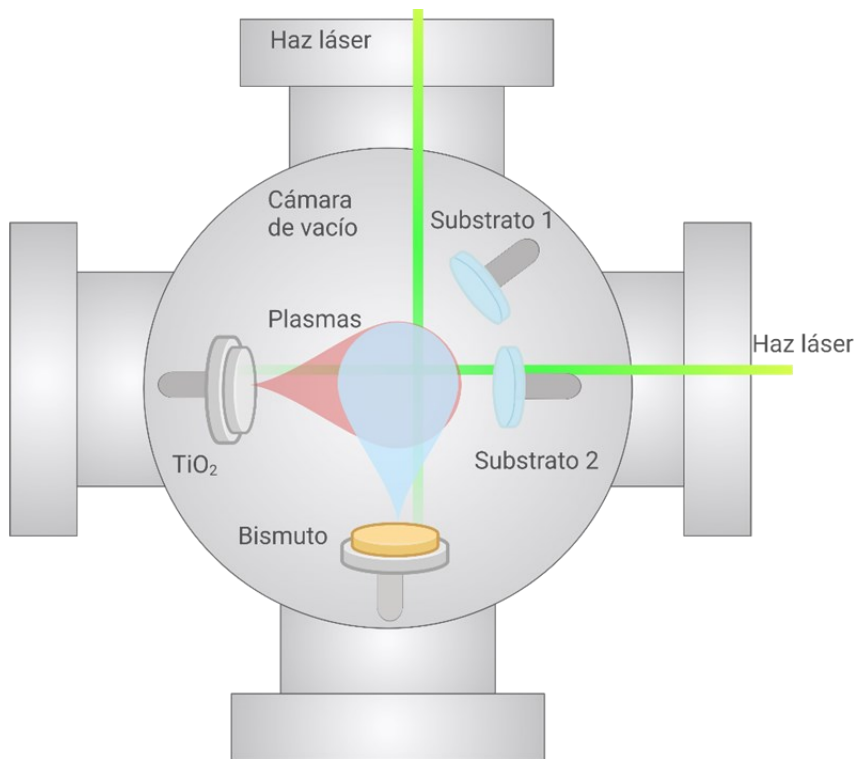
## CONCLUSIONES DEL CAPITULO II

Combinando dos técnicas físicas diferentes para formación de nanomateriales utilizando plasmas, se obtuvieron películas delgadas del semiconductor  $\text{TiO}_2$  modificadas con Au, Ag y Au-Ag. Los resultados experimentales demostraron que estos materiales pueden ser candidatos para ser usados como fotoánodos con aplicaciones potenciales en procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), para eliminar moléculas orgánicas que pudieran ser contaminantes y no biodegradables. La caracterización física y química de los materiales preparados mostró un material cristalino con fase anatasa de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y de la espectroscopía Raman. Los resultados UV-Vis y las imágenes TEM mostraron la presencia de nanopartículas metálicas de Au y Ag en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , con un tamaño promedio de 13 nm para las partículas de Ag. Los resultados de la espectroscopía de fotoluminiscencia revelaron diferentes bandas de emisión correspondientes a la generación de excitones, los estados de superficie del oxígeno y la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, además de una clara diferencia en las tasas de recombinación de los pares electrón-hueco. Se confirmó que los materiales son electroactivos por medio de técnicas electroquímicas. En las pruebas de fotoelectrocatalisis con el colorante verde malaquita se logró una eliminación de color máxima del 84% después de 60 min bajo radiación UV, aplicando un potencial eléctrico de 4.8 V. A partir del análisis cinético y del cálculo del grado de mejora electroquímica (E) y el grado de sinergia del proceso (S), fue posible evaluar los resultados de remoción de color y sentar un precedente para estudios posteriores sobre la formación y aplicación de este tipo de materiales. El uso del sistema híbrido en el que se combina ablación láser con sputtering permite depositar semiconductores y modificarlos aprovechando la independencia de ambos procesos, obteniendo así materiales que pueden aplicarse en procesos fotoelectrocatalíticos (FEC), como se muestra en los resultados presentados en este capítulo.



# CAPÍTULO III

**Películas delgadas de Bi/TiO<sub>2</sub> formadas utilizando un sistema de ablación láser por haces cruzados.**





## MATERIALES Y MÉTODOS

### ***Formación de las películas de $TiO_2$ modificadas con nanopartículas de bismuto por ablación láser.***

Se prepararon películas delgadas de  $TiO_2$  modificadas con bismuto en un sistema multicapa de  $Bi/TiO_2/Bi/.../TiO_2/Bi/TiO_2$  mediante la técnica de ablación láser utilizando una configuración de haces cruzados (Figura 25). El sistema de ablación láser utilizado consiste en una cámara de vacío evacuada por una bomba turbomolecular a una presión base cercana a  $8 \times 10^{-6}$  Torr. Para obtener la multicapa de nanopartículas de bismuto sobre  $TiO_2$ , se utilizó un láser para ablacionar alternativamente dos blancos,  $TiO_2$  y Bi (99,99 % de pureza con 2.54 cm de diámetro y 0.63 cm de espesor), colocados perpendicularmente entre sí. La ablación láser se realizó utilizando un láser Nd:YAG con emisión en el segundo armónico (532 nm) y una duración de pulso de 5 ns, trabajando a una tasa de repetición de 10 Hz. El plasma de  $TiO_2$  se generó con una fluencia láser cercana a  $26.0 \text{ J/cm}^2$  (energía por pulso = 100 mJ, diámetro de enfoque = 0.7 mm), mientras que el plasma de Bi se produjo con una fluencia cercana a  $1.8 \text{ J/cm}^2$  (energía por pulso = 14 mJ, diámetro de enfoque = 1.0 mm). Estas condiciones de ablación se eligieron en base a lo reportado por Escobar-Alarcon [8], [122].

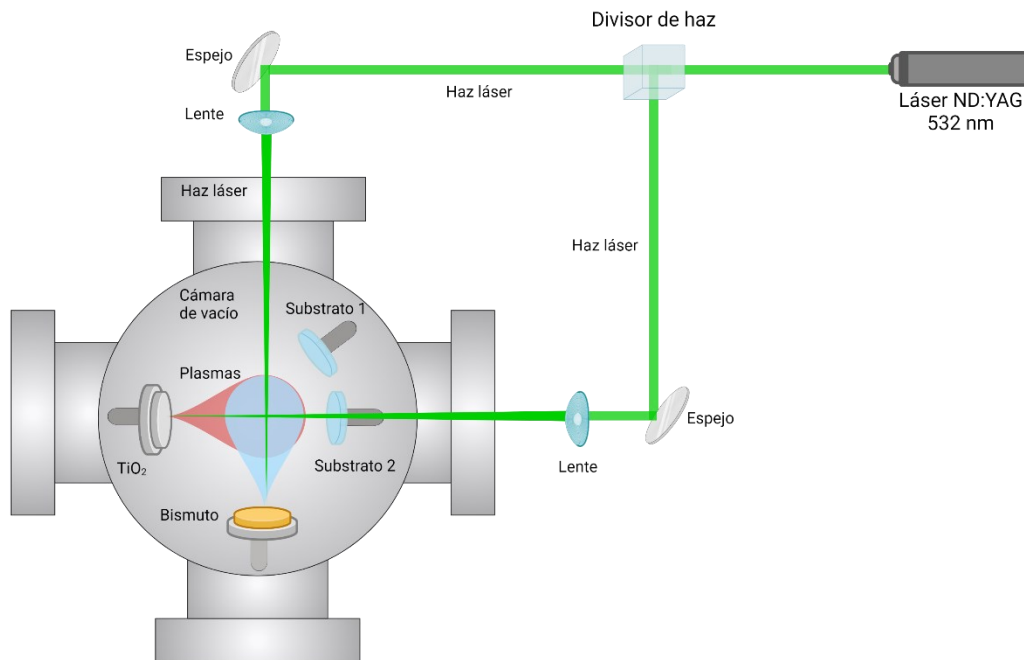


Figura 25. Sistema de Ablación Láser por haces cruzados.

Se depositaron películas delgadas sobre sustratos de vidrio ( $\sim 6.2 \text{ cm}^2$ ) colocados en dos posiciones diferentes como se observa en la Figura 25, el sustrato 1 (S1) se ubicó aproximadamente a  $45^\circ$  con respecto a las líneas de propagación de los plasmas; el sustrato 2 (S2) era paralelo a la línea de propagación del plasma de Bi, la distancia del blanco al sustrato fue de 4.2 cm para el S1 y 5 cm para el S2. Esta configuración se utilizó para preparar películas delgadas de óxido de titanio modificadas con diferentes tamaños y formas de nanopartículas de Bi en el mismo experimento. La estructura multicapa comenzó con el plasma de ablación de  $\text{TiO}_2$  durante 30 min; posteriormente, se bloqueó el haz láser sobre el blanco de  $\text{TiO}_2$  usando un obturador mecánico externo y se produjo el plasma de bismuto ablacionando el blanco usando diferente número de pulsos: 30, 100, 200 y 300; luego se bloqueó el haz láser en el blanco de Bi y se inició de nuevo la ablación del blanco de  $\text{TiO}_2$  durante 5 min (3000 pulsos). Este procedimiento se repitió siete veces para obtener 7 capas de  $\text{Bi/TiO}_2$ , se realizaron experimentos utilizando las diferentes cantidades de pulsos, como se observa esquemáticamente en la Figura 26.

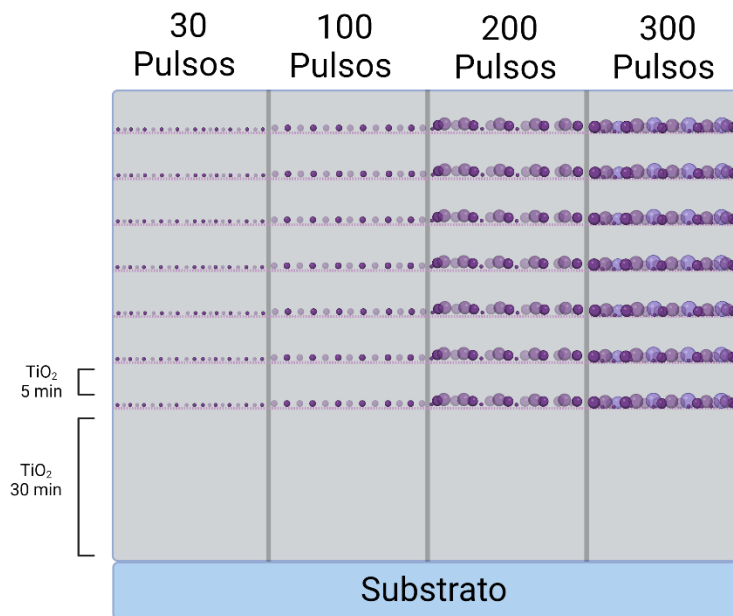


Figura 26. Esquema de la configuración multicapa preparada de  $\text{TiO}_2\text{-Bi}$

Después del depósito, las películas se sometieron a un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante una hora. Este tratamiento térmico promueve la transformación del  $\text{TiO}_2$  inicialmente amorfo a su fase cristalina [88].

## CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

### *Instrumentación*

Se caracterizaron las nanopartículas metálicas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-5400L), y microscopía electrónica de transmisión (TEM) (JEOL 2100), en este caso las nanopartículas se depositaron directamente sobre rejillas para TEM recubiertas de carbono. El voltaje de aceleración empleado fue de 20kV para el SEM y 200 kV para el TEM. La microestructura de las películas se estudió mediante espectroscopía Raman; los espectros se obtuvieron mediante un sistema micro-Raman (LabRam HR 800), equipado con un microscopio confocal (Olympus BX4) y un objetivo de microscopio 100X; las muestras se irradiaron utilizando el segundo armónico de un láser Nd:YAG (532 nm). Las mediciones ópticas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), para obtener los espectros de transmitancia de las películas de 200 a 1100 nm. Las propiedades de fotoluminiscencia de las películas delgadas se estudiaron mediante espectroscopía de fotoluminiscencia utilizando un espectrofluorómetro (FluoroMax 4, Horiba Jobyn Ivon) equipado con una lámpara de xenón de 150 W como fuente de excitación. Se utilizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar la composición elemental de las muestras. Los espectros XPS se adquirieron en los regímenes de baja y alta resolución con un espectrómetro (K-Alpha Thermo Scientific XPS). El pico de carbono a 284.8 eV se utilizó como estándar interno para compensar la carga de la muestra. Las mediciones se realizaron en una cámara de ultra-alto vacío (UHV) a presiones entre  $5 \times 10^{-9}$  y  $2 \times 10^{-8}$  Torr. El proceso de erosión utilizado en las mediciones de XPS se realizó utilizando iones  $\text{Ar}^+$  de 1 keV con una densidad de corriente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



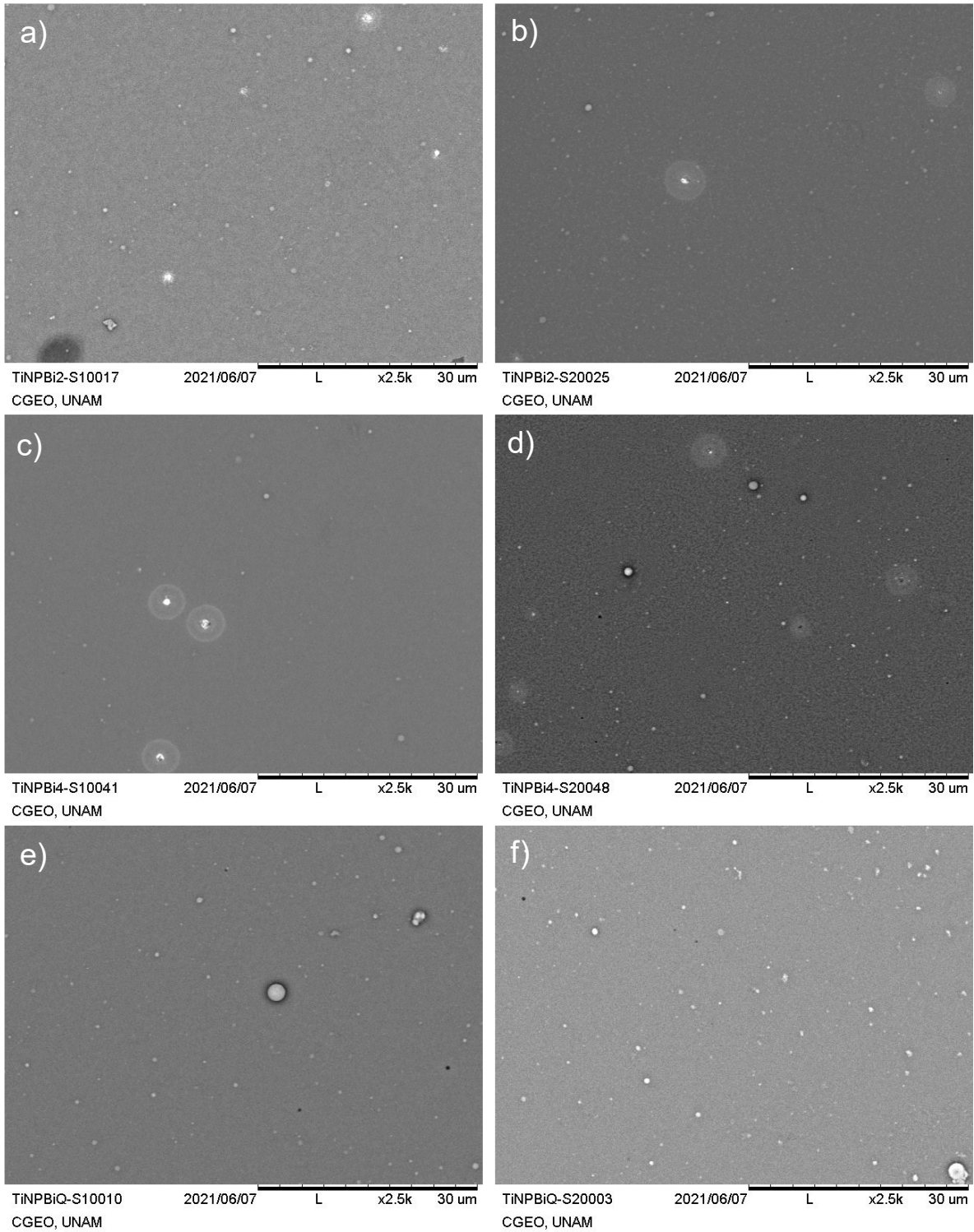
## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó, para observar la morfología superficial de las multicapas de Bi/TiO<sub>2</sub>. En la Figura 28 se muestran las micrográficas obtenidas para las muestras preparadas con 100, 200 y 300 pulsos para cada una de las posiciones de los substratos.

En la Figura 27(a-f) se observa material en forma de gotas sobre la superficie para cada una de las películas delgadas en cada posición de los substratos, lo cual es una característica de la técnica de ablación láser. Debido a la ubicación de los substratos dentro de la cámara, se podría inferir que en la posición S2 se forman mayor cantidad de partículas sobre la superficie de las películas delgadas con respecto a la posición S1, esto es visible para las películas con 200 y 300 pulsos (Fig. 27d y 27f). Esto se podría explicar por qué el substrato S2 se encuentra en la línea de expansión del plasma de TiO<sub>2</sub> [7], [83].

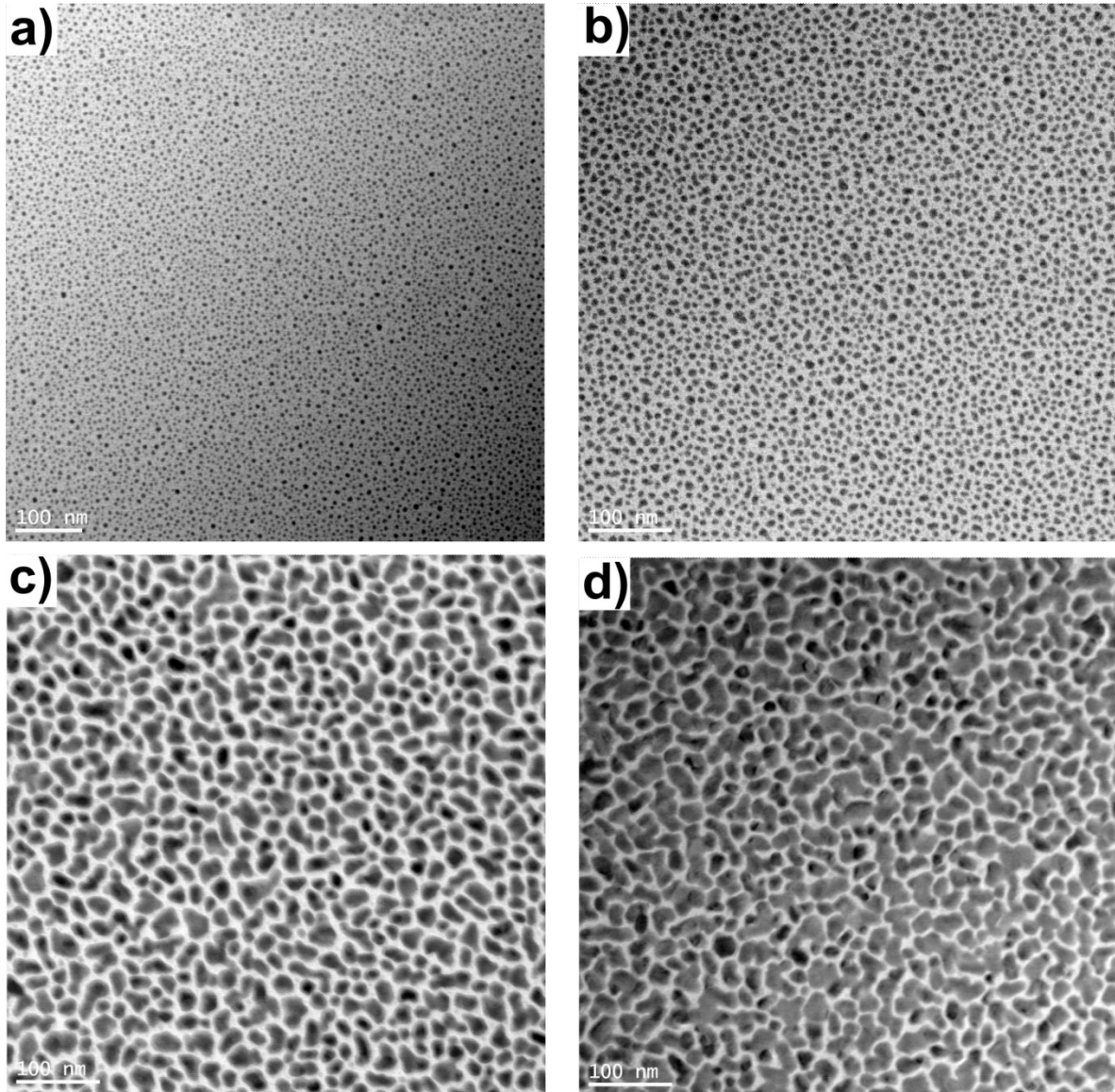




**Figura 27.** Micrografías de las multicapas para cada posición de sustrato. Preparadas utilizando: 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El tamaño y forma de las nanopartículas de bismuto con diferente cantidad de pulsos láser utilizados para ablacionar el blanco de bismuto se investigó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes representativas de las nanoestructuras de Bi obtenidas utilizando 30, 100, 200 y 300 pulsos se muestran en la Figura 28(a-d).



*Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser.*

Se realizó la estimación del tamaño de partícula para cada una de las muestras, se analizaron en promedio 100 partículas de cada micrografía correspondiente a la cantidad de pulsos utilizada. Como resultado se obtuvo la distribución de tamaño para las nanopartículas obtenidas (Fig. 30a-d).

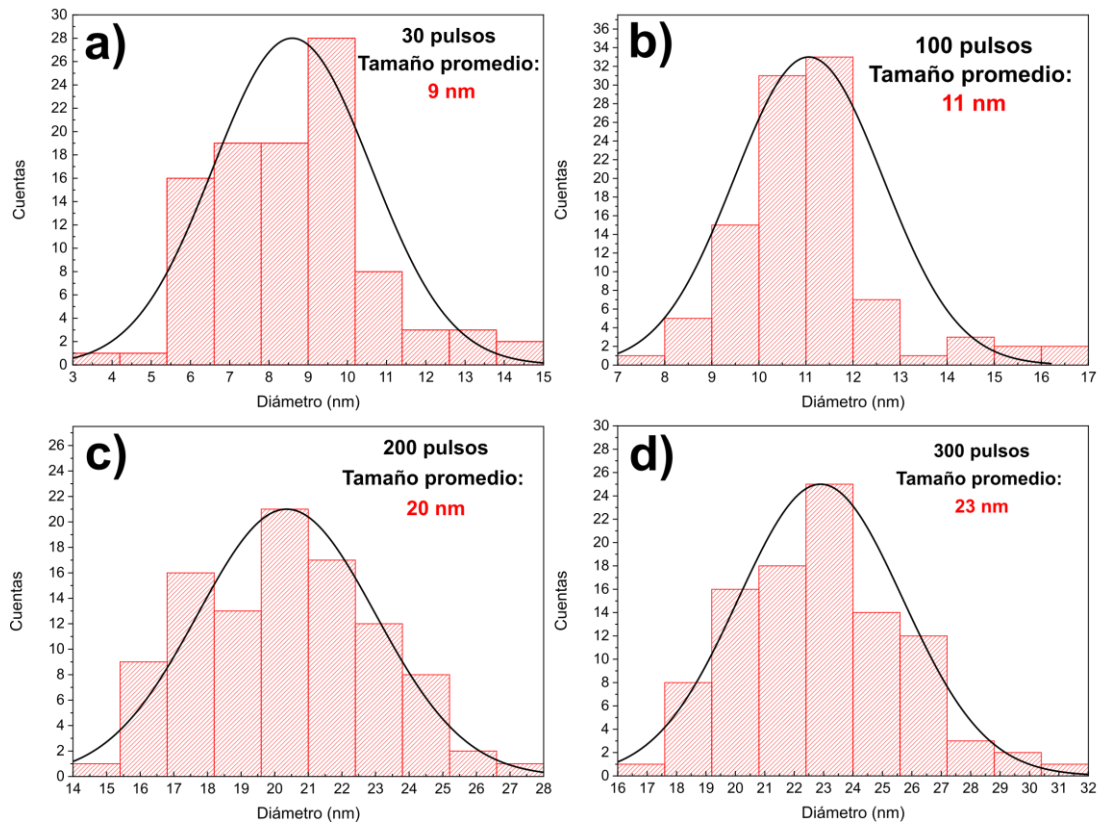


Figura 29. Distribución de tamaño de los depósitos de Bi utilizando (a) 30, (b) 100, (c) 200 y (d) 300 pulsos láser.

Como se observa en la Figuras 28a y 29a, la muestra preparada con 30 pulsos consiste en partículas con formas cuasi esféricas con un diámetro medio cercano a los 9 nm y una distribución de tamaños de 3 a 15 nm. La muestra depositada utilizando 100 pulsos (Fig. 28b y 29b) está formada por nanopartículas con tamaños mayores, con un diámetro medio cercano a los 11 nm, y una distribución de tamaño de 7 a 17 nm. Para la muestra preparada con 200 pulsos, el diámetro medio aumenta a 20 nm con una distribución de tamaño 14 a 28 nm (Fig. 28c y 29c). Finalmente, el depósito obtenido con 300 pulsos de láser (Fig. 28d y 29d), se observan nanoestructuras con un diámetro medio de 23 nm y una distribución de



tamaño de 16 a 32 nm, en la imagen 28d se pueden observar aglomerados de Bi. Estos resultados revelan que las capas de bismuto consisten en nanoestructuras con tamaños y formas variables según la cantidad de pulsos láser utilizados para ablacionar el blanco de bismuto.





## Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X para caracterizar la fase cristalina de las películas delgadas. En la Figura 30(a-f) se puede observar que se obtuvieron materiales cristalinos. Los patrones de difracción de las películas delgadas de Bi/TiO<sub>2</sub>, muestran las reflexiones de Bragg características de la fase rutilo, las cuáles se encontraron en  $2\theta = 27.5^\circ, 36.5^\circ, 41.2^\circ, 54.6^\circ, 56.1^\circ, 64.7^\circ$  y en  $68.9^\circ$  (ICDD PDF#75-1754), [89], [90]. La banda entre  $20^\circ$ - $35^\circ$  es característica del SiO<sub>2</sub> amorfo del sustrato [123].

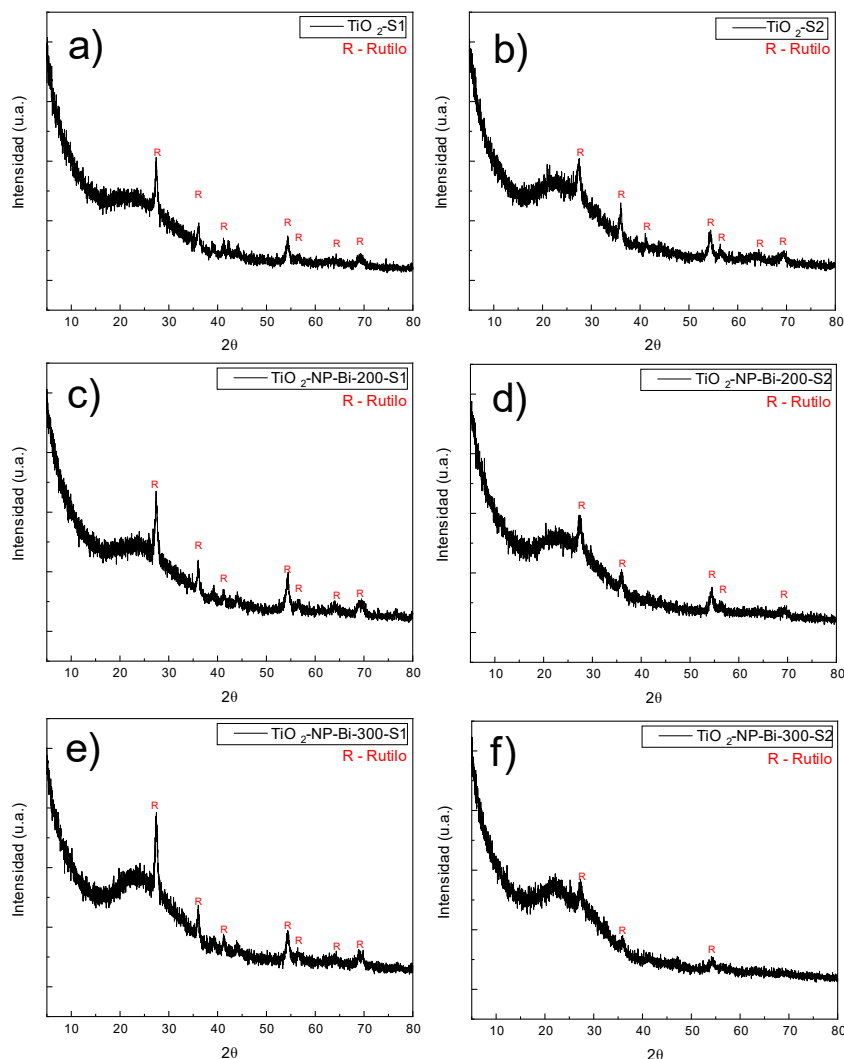


Figura 30. Difractogramas de las películas delgadas modificadas con Bi utilizando 100 pulsos a) S1 y b) S2, 200 pulsos c) S1 y d) S2, y 300 pulsos e) S1 y f) S2.

## ***Espectroscopía Raman***

Se realizó la caracterización por espectroscopía Raman para identificar los modos vibracionales obtenidos en las películas de Bi/TiO<sub>2</sub>, complementando la información acerca de su estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X. Las Figuras 31a y 31b muestran los espectros Raman obtenidos para las películas depositadas sobre los sustratos S1 y S2, respectivamente. En términos generales, estos espectros muestran modos vibracionales en 142 (B<sub>1g</sub>), 444 (E<sub>g</sub>) y 609 (A<sub>1g</sub>) cm<sup>-1</sup> característicos de la fase rutilo, la señal en 235 cm<sup>-1</sup> es provocada por los múltiples procesos de dispersión de fotones. La vibración E<sub>g</sub> se atribuye a una flexión antisimétrica del oxígeno central respecto al átomo en el eje central de Ti, el modo A<sub>1g</sub> se atribuye al estiramiento simétrico del enlace Ti-O del átomo central [28], [109], [124].

Los espectros correspondientes a las muestras obtenidas en el sustrato S2 (Fig. 31b), son menos intensos que los de las películas depositadas sobre el S1 (Fig. 31a). Esto podría atribuirse a un menor espesor de estas películas debido a una menor cantidad de átomos de Ti que llegan al sustrato S2 de acuerdo con la configuración geométrica mostrada en la Figura 25.



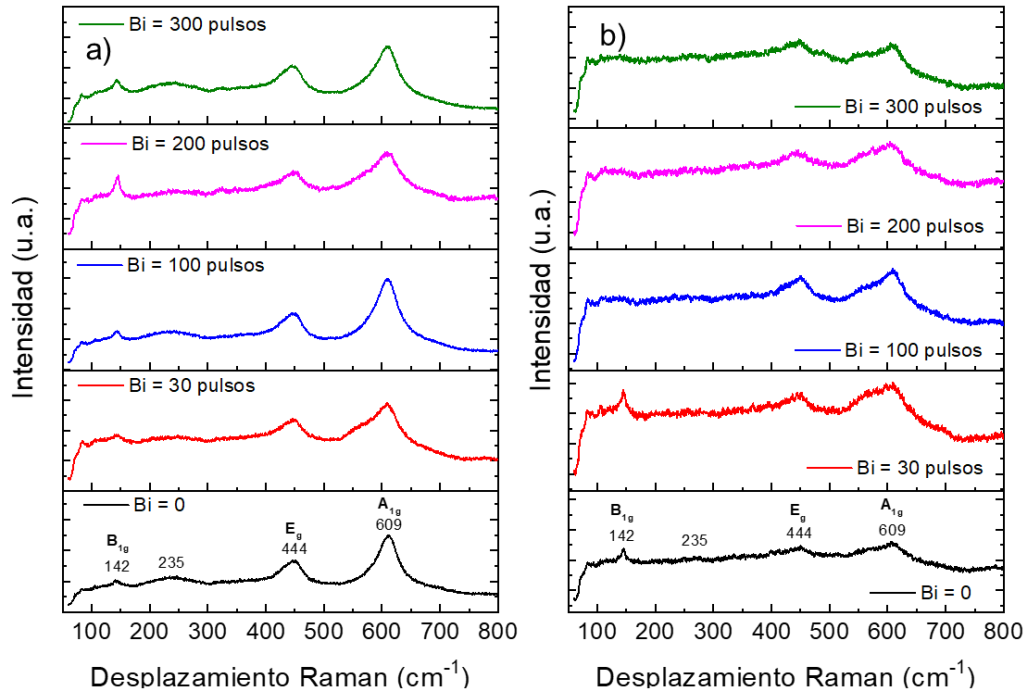


Figura 31. Espectros Raman de las multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> en las posiciones del sustrato (a) S1 y (b) S2.

Con el propósito de detectar la presencia de Bi en las películas se raspó la superficie de la película delgada preparada utilizando 300 pulsos de bismuto del sustrato S2 y se realizaron mediciones Raman en varios puntos del material desprendido. La Figura 32a muestra un espectro Raman representativo de una de tales medidas. Para realizar un análisis detallado, se realizó una deconvolución de este espectro que se ajustó con funciones de Lorentz. Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 32b y 32c, donde las funciones lorentzianas correspondientes a los picos Raman se representan en diferentes colores.

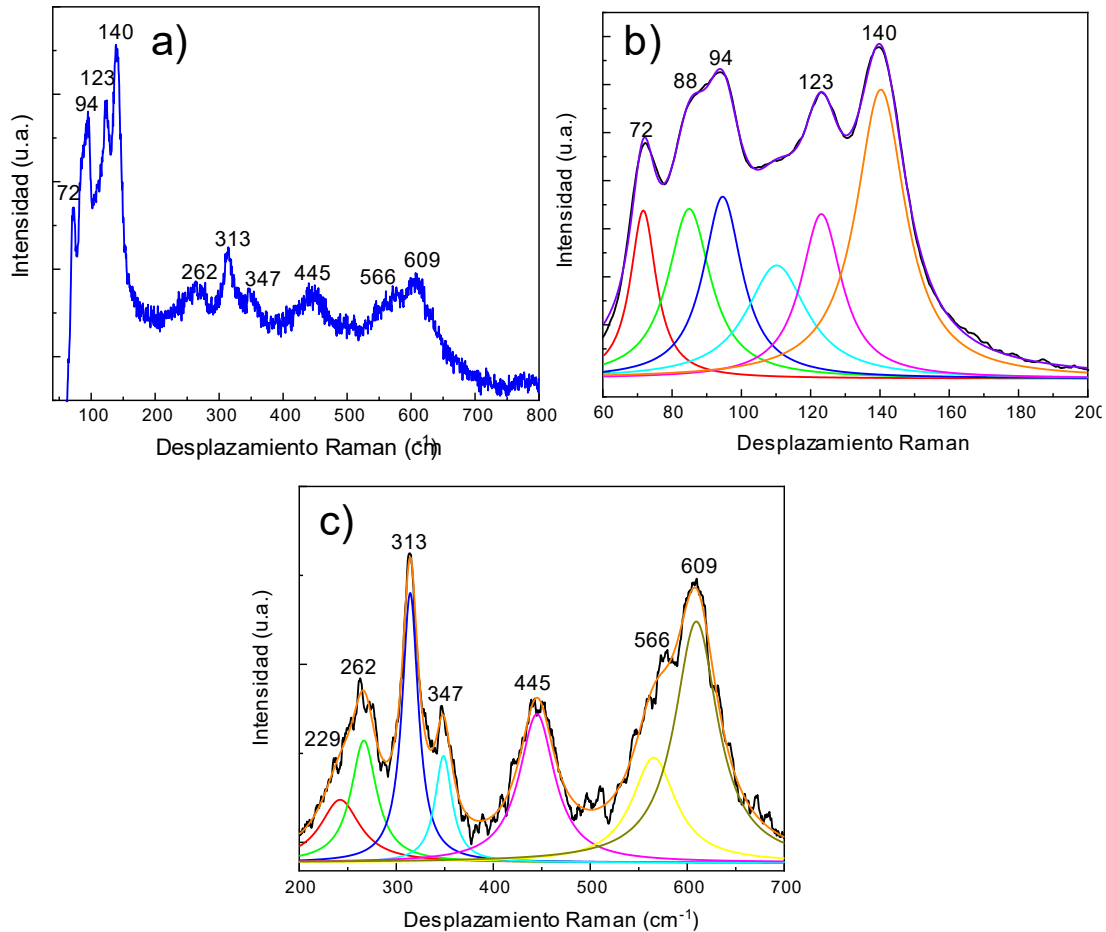


Figura 32. Espectros Raman de (a) multicapa preparados usando 300 pulsos en Bi para la posición del sustrato S2, (b) y (c) su deconvolución en dos regiones diferentes.

La figura 32b muestra modos vibracionales con máximos en 72, 88, 95, 114, 124, 140, 229, 266, 314, 348, 403, 444, 512, 565 y 610  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales en 72 y 95  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al Bi metálico [125], las señales a 140, 229, 444 y 610  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a  $\text{TiO}_2$  en una mezcla de anatasa-rutilo [124], y a 88, 114, 124, 266, 348, 403, 512 y 565  $\text{cm}^{-1}$  podrían atribuirse a la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [126]. Estos resultados muestran que las películas están formadas por una mezcla de dióxido de titanio, bismuto metálico y óxido de bismuto.

## Espectroscopía UV-Vis

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia por espectroscopía UV-Vis para determinar la energía de banda prohibida, el índice de refracción y el espesor de las multicapas. La Figura 33 muestra los espectros de transmitancia correspondientes a las películas depositadas sobre los substratos S1 (Fig. 33a) y S2 (Fig. 33b). Los espectros de transmitancia resultan similares entre las muestras depositadas sobre cada uno de los substratos. Una característica de estos espectros de transmitancia es la presencia de máximos y mínimos debido a efectos de interferencia. El espesor y el índice de refracción se determinaron utilizando el modelo de Goodman (Anexo III) y se muestran en la Tabla 3 [127].

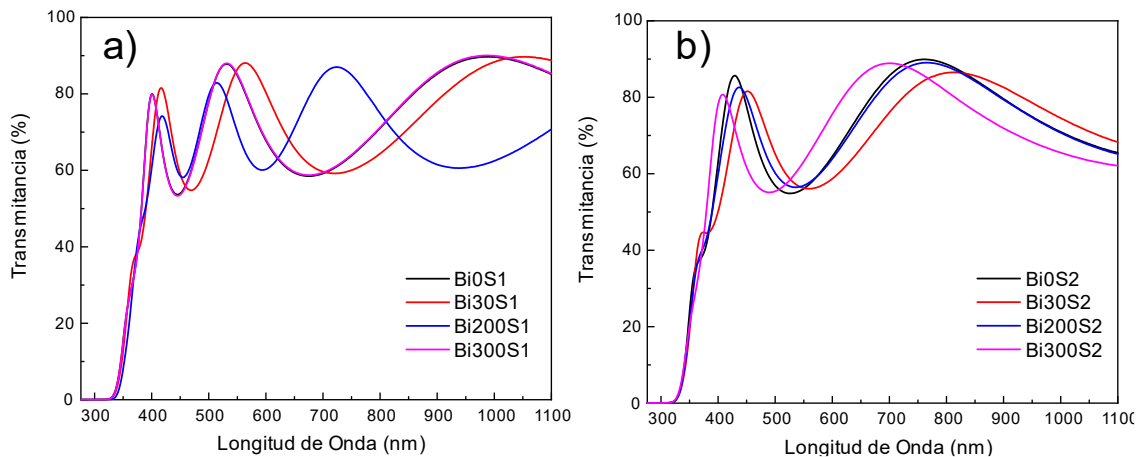


Figura 33. Espectros de transmitancia de las multicapas de  $\text{Bi/TiO}_2$  para la posición del substrato (a) S1 y (b) S2.

Para las películas sobre el substrato 1 (S1), los espesores se encontraron de 254 a 276 nm, mientras que los espesores variaron de 157 a 180 nm para el substrato 2 (S2); estos valores corresponden a tasas medias de depósito de  $7.2 \times 10^{-2}$  y  $4.6 \times 10^{-2} \text{ \AA/pulso}$  respectivamente. La diferencia observada se debe a una mayor densidad del plasma de titanio en la posición S1. En cuanto al índice de refracción, para S1 su valor varía de 2.4 a 2.7 y para S2 de 2.5 a 2.7, valores similares que corresponden al  $\text{TiO}_2$ . La energía de banda prohibida se determinó mediante el método Tauc, asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor [104]. Este proceso se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la

energía del fotón (Anexo IV). Los valores de banda prohibida (Tabla 4), se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente del ajuste lineal [28], [49]. Los valores obtenidos de la estimación de la banda prohibida fueron cercanos a 3.2 eV para cada película delgada de acuerdo con el valor de la banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina anatasa.

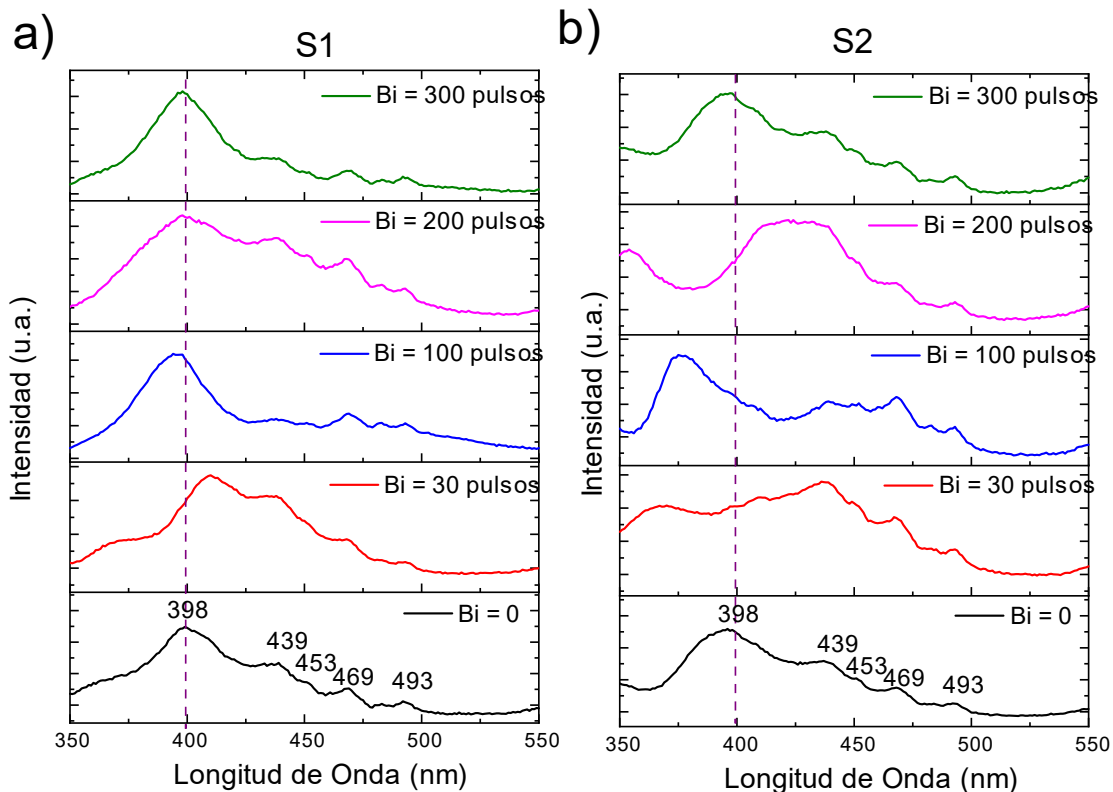
*Tabla 3. Propiedades ópticas calculadas para las multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> depositadas en ambas posiciones de substratos.*

<b>Muestra</b>	<b>Número de Pulsos Láser</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Índice de Refracción</b>	<b>Banda prohibida (eV)</b>
<b>Bi0-S1</b>	0	254	2.7	3.23
<b>Bi0-S2</b>	0	162	2.7	3.26
<b>Bi3-S1</b>	30	266	2.6	3.20
<b>Bi3-S2</b>	30	180	2.5	3.18
<b>Bi20-S1</b>	200	276	2.4	3.14
<b>Bi20-S2</b>	200	172	2.6	3.24
<b>Bi30-S1</b>	300	263	2.7	3.25
<b>Bi30-S2</b>	300	157	2.6	3.25

En relación con los resultados mostrados en la difracción de rayos X y la espectroscopía Raman, es posible observar como la disposición de los materiales en el arreglo multicapa no modifica las propiedades estructurales del  $\text{TiO}_2$ .

## ***Espectroscopia de Fotoluminiscencia***

La Figura 34 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos para las películas delgadas depositadas sobre ambos sustratos. En términos generales, los espectros tienen la misma forma para las películas depositadas sobre el sustrato S1 (Figura 34a). Se observan varias señales características para la emisión del rutilo en 396, 439, 451, 468, 484 y 493 nm. La emisión en 396 nm se atribuye a una transición entre bandas correspondiente a 3.1 eV en buen acuerdo con el valor de banda prohibida determinado a partir de mediciones de espectroscopía UV-Vis. Las señales en 451 y 468 nm se deben a excitones de banda, mientras que las señales en 484 y 493 corresponden a excitones de banda [128].



*Figura 34 Espectros de fotoluminiscencia para películas delgadas de  $TiO_2/Bi/TiO_2$ .*

La medición de fotoluminiscencia para las películas depositadas en el sustrato S2 (Figura 34b) muestra espectros completamente con diferentes señales, lo que pudiera deberse a la estructura electrónica del material compuesto depositado. Estos cambios son consecuencia de la presencia del Bi y la posición del sustrato.

## Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizaron dos mediciones XPS en todas las muestras para determinar los elementos presentes (Ti, O y Bi), así como el ambiente químico en que se encuentran. La primer medición se realizó en la superficie de las películas delgadas, mientras que la segunda se realizó después de 30 segundos de tiempo de erosión en el mismo punto. Para obtener información sobre la profundidad del erosionado después de 30 segundos, se analizó la muestra depositada mediante 200 pulsos láser sobre el blanco de Bi a través de un perfil de concentración en profundidad por XPS que se muestra en la Figura 35. Se observa que después de 340 segundos de erosionado con iones de Ar se alcanza el substrato de Silicio (Si), con estos datos y el correspondiente espesor de película de 266 nm obtenido con los valores de transmitancia, se determinó la tasa de bombardeo iónico resultando un valor de aproximadamente 0.78 nm/s.

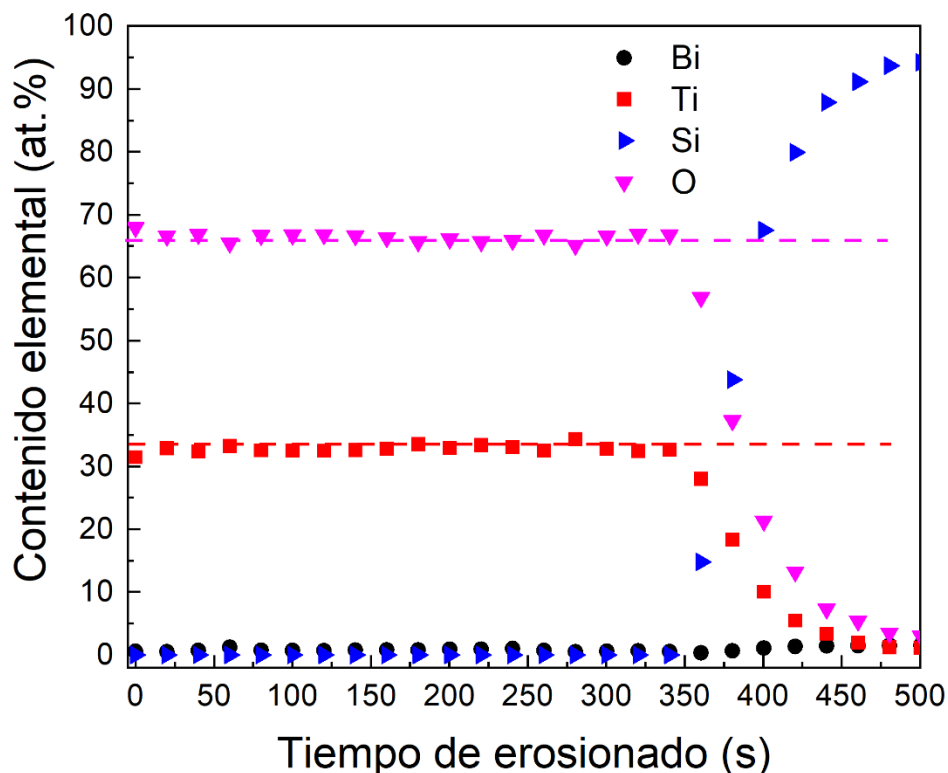


Figura 35. Perfil de concentración en profundidad de la muestra preparada usando 200 pulsos de Bi en la posición S1.



Esto da como resultado una profundidad de erosionado después de 30 segundos cercana a 23 nm, ligeramente más gruesa que el espesor promedio de la capa superior de  $\text{TiO}_2$  de 21 nm. Además, el perfil de XPS revela una distribución homogénea de Ti y O a lo largo del espesor de la película, las líneas horizontales indican la concentración atómica de Ti y O en  $\text{TiO}_2$  en buen acuerdo con los datos experimentales. No hay evidencia clara sobre la presencia del Bismuto debido a la baja cantidad de este elemento. Otro hecho revelado por este perfil es la presencia de una interfase no abrupta que indica una interdifusión película-substrato.

La Figura 36(a-f) muestra los espectros XPS de alta resolución para las regiones correspondientes a  $\text{Ti}2p$ ,  $\text{O}1s$  y  $\text{Bi}4f$  de las muestras depositadas sobre el substrato 1 (S1).

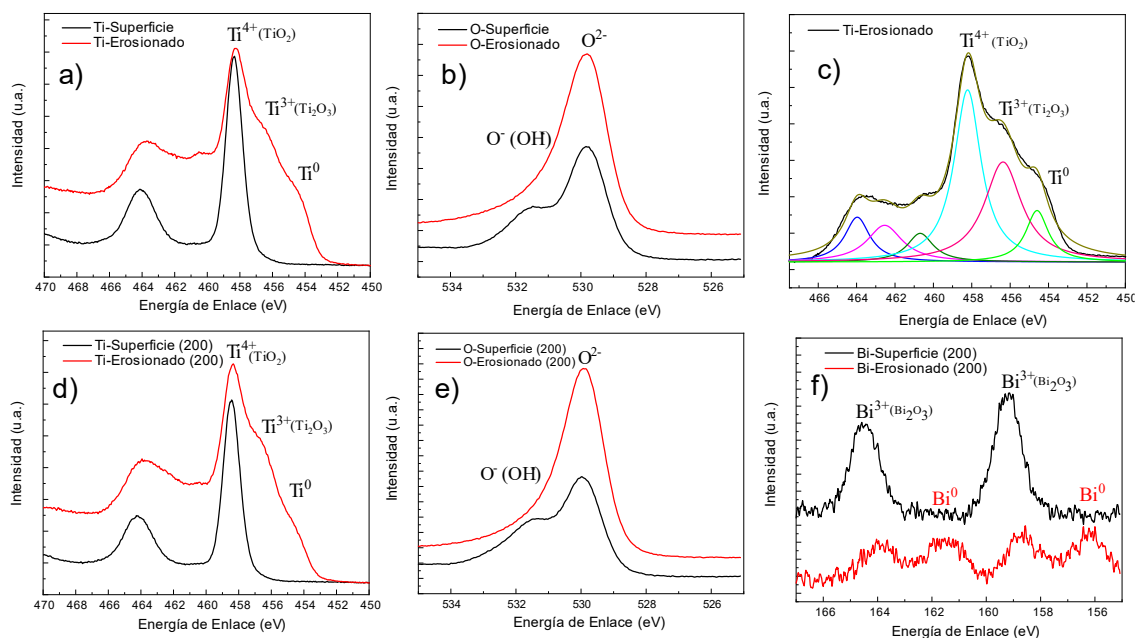


Figura 36. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a)  $\text{Ti}2p$ , (b)  $\text{O}1s$  y (c) la deconvolución de  $\text{Ti}2p$  de la muestra sin Bi y, (d)  $\text{Ti}2p$ , (e)  $\text{O}1s$  y (f)  $\text{Bi}4f$  para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S1.

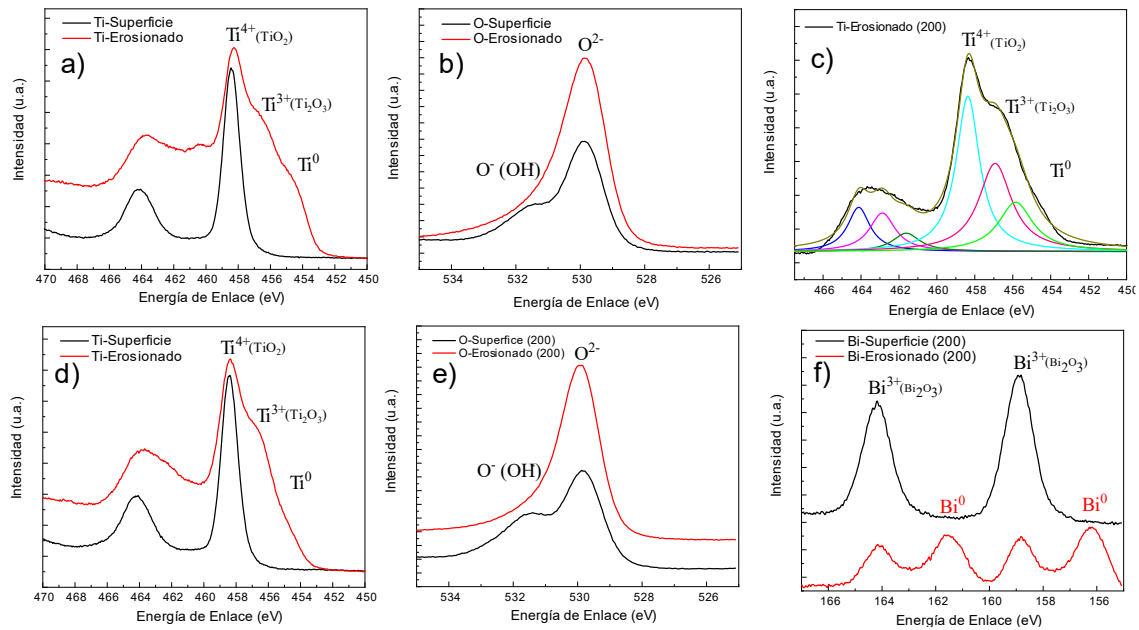
La Figura 36a muestra los espectros de la región  $\text{Ti}2p$  de la muestra sin bismuto. El espectro XPS obtenido de la superficie (línea negra) muestra un doblete con picos en 464.1 y 458.3 eV correspondientes a los orbitales  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , respectivamente. Su posición concuerda con el estado  $\text{Ti}^{4+}$  en los enlaces Ti-O de  $\text{TiO}_2$  [121], [129].

Después del erosionado, el pico de 458.3 eV muestra una forma asimétrica con al menos dos contribuciones de menor energía (línea roja), lo que indica la presencia de diferentes estados de oxidación. Su deconvolución (Fig. 36c) muestra la presencia de dos dobletes adicionales con picos de 456.4 y 462.5 eV para el primero y 454.5 y 460.7 eV para el segundo. El primero se atribuye a  $Ti^{3+}$  en  $Ti_2O_3$  [121], [129], mientras que el segundo se debe a  $Ti^0$  [130]. La presencia de titanio con estados de oxidación más bajos podría atribuirse a un efecto de erosionado químico preferencial de oxígeno (O) por los iones de argón ( $Ar^+$ ) utilizados, lo que promueve la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  y finalmente Ti metálico [131], [132].

Los espectros XPS de alta resolución para la región O1s de la muestra sin bismuto (Fig. 36b) muestran formas de pico asimétricas con componentes a energías mayores. Los espectros correspondientes a la superficie (línea negra) muestran un hombro cercano a 531.5 eV atribuido al  $O^-$  del hidroxilo ( $OH^-$ ) debido a los contaminantes superficiales adsorbidos [133]. El espectro adquirido después de 30 segundos de tiempo de erosionado (línea roja) prácticamente no muestra esa señal, lo que confirma su naturaleza superficial. El pico más intenso a 530.0 eV se atribuye a las especies de  $O^{2-}$ , lo que indica la presencia de  $TiO_2$  [133]. Las Figuras 36d y 36e muestran los espectros XPS de las regiones Ti y O, correspondientes a la muestra multicapa utilizando 200 pulsos de bismuto. Se observa un comportamiento muy similar al descrito anteriormente para muestras de  $TiO_2$  puro. Cabe mencionar que los espectros XPS de las regiones Ti y O de todas las muestras que contienen Bi muestran el mismo comportamiento. Este resultado indica que el  $TiO_2$  se produjo de manera homogénea para cada una de las muestras, y no se vio afectado por la presencia de Bi. La Figura 36f muestra la región Bi4f XPS de la muestra multicapa con 200 pulsos de bismuto por capa. El espectro correspondiente a la superficie (línea negra) muestra picos en 159.1 y 164.8 correspondientes a los orbitales  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$  asignados a  $Bi^{3+}$  en  $Bi_2O_3$  [134]. Después del erosionado (línea roja), además de estos picos, se observa un doblete en 156.6 y 161.8 característicos de  $Bi^0$  [134]. Este resultado revela que el Bi se incorpora como una mezcla entre partículas metálicas y óxidos, como se muestra en los resultados de espectroscopía Raman.



La Figura 37 muestra los espectros XPS para las regiones Ti2p, O1s y Bi4f correspondientes a las multicapas depositadas sobre el sustrato 2 (S2). Se ve que las regiones Ti2p y O1s (Fig. 37a-e) son casi idénticas a los espectros discutidos previamente para el sustrato 1 (S1), lo que muestra que el TiO<sub>2</sub> se produce sin importar la posición del sustrato. Las muestras con 30 y 300 pulsos de bismuto muestran la misma naturaleza de resultados para las zonas Ti2P y O1s (Anexo V).



**Figura 37.** Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra sin Bi y, (d) Ti2p, (e) O1s y (f) Bi4f para la película delgada con 200 pulsos de bismuto en la posición S2.

En cuanto a las señales de Bi (Fig. 37f) se observa nuevamente el mismo comportamiento con la única diferencia de una mayor intensidad que corresponde a una mayor cantidad de bismuto incorporado en el sustrato 2 (S2).

En la Figura 38(a-f) es posible observar los espectros XPS correspondientes a la zona Bi4f para las muestras con 30, 100 y 200 pulsos de bismuto en cada una de las posiciones de los substratos (S1 y S2), antes y después del erosionado.

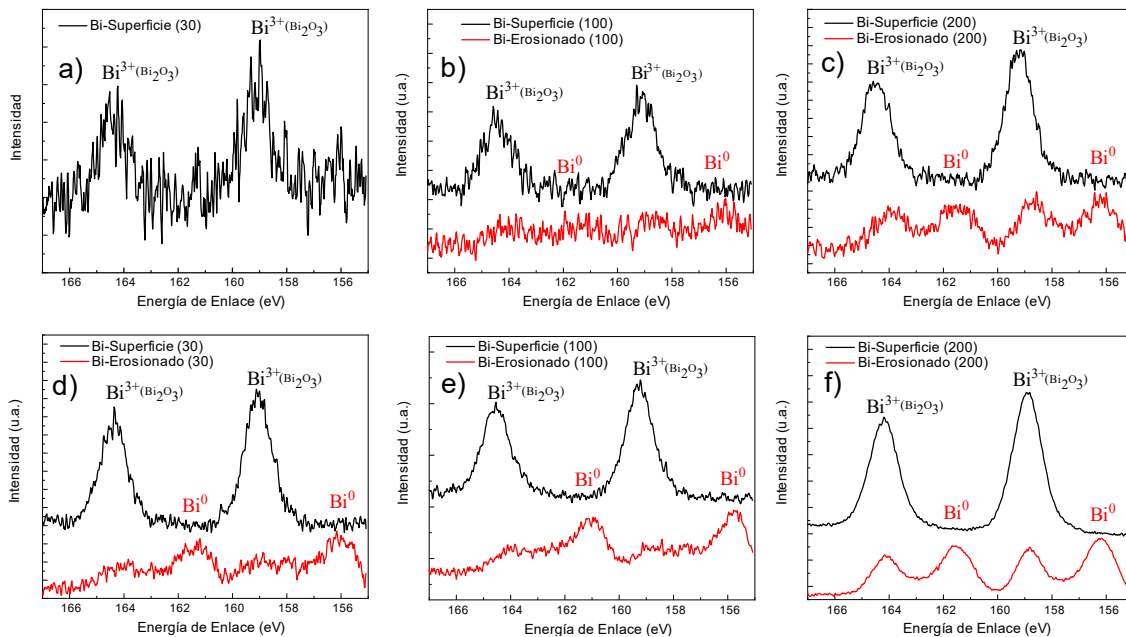


Figura 38. Espectros XPS de alta resolución de la región de energía de enlace correspondiente a Bi4f para las películas delgadas con a) 30, b) 100 y c) 200 pulsos de bismuto en la posición S1, y con d) 30, e) 100 y f) 200 pulsos de bismuto en la posición S2.

Las señales de bismuto observadas para las películas delgadas que se obtuvieron en la posición S2 son señales con mayor intensidad y con menor cantidad de ruido con respecto a las obtenidas en la posición S1. Además, es posible observar un aumento de la razón señal a ruido cuando la cantidad de pulsos aumentó, lo que se debe a la mayor cantidad de material depositada en esta posición, por lo que las multicapas obtenidas en el substrato S2 tienen un mayor contenido de Bi, como se mostró en el esquema de preparación de las películas delgadas (Figura 25).

### CONCLUSIONES DEL CAPITULO III

Se utilizó la técnica de ablación láser mediante la configuración de haces cruzados para preparar multicapas Bi/TiO<sub>2</sub> sobre sustratos colocados en diferentes posiciones. Las nanoestructuras de Bi se depositaron intercalándose con las capas de TiO<sub>2</sub>, lo cual se hizo ablacionando de manera alternada los blancos de TiO<sub>2</sub> y Bi. Con el propósito de obtener nanoestructuras de bismuto con diferente tamaño y forma se varió el número de pulsos (30, 100, 200 y 300) para formar cada capa de Bi. Las capas posteriores de TiO<sub>2</sub> tenían un espesor de aproximadamente 21 nm. Las nanopartículas de bismuto que se obtuvieron entre las capas de TiO<sub>2</sub> tienen un tamaño promedio de entre 9 y 23 nm dependiendo de la cantidad de pulsos que se usaron, lo que muestra que a menor número de pulsos se obtienen nanopartículas con forma cuasi esférica y a mayor cantidad de pulsos se depositan aglomerados de Bi. La caracterización de las multicapas preparadas indica la presencia de capas de TiO<sub>2</sub> cristalino en su fase rutilo, de acuerdo con los resultados de la difracción de Rayos X y la espectroscopía Raman. Las capas de bismuto consisten en nanoestructuras de bismuto compuestas por mezclas de bismuto metálico y óxidos de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados de XPS mostraron que la incorporación de Bi por este procedimiento no afecta las propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub>. La presencia de especies de Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>0</sup> después del proceso de erosionado se atribuye a una erosión química preferencial del oxígeno que conduce a la reducción de Ti<sup>4+</sup> a estados de oxidación más bajos. Se encontró que el espesor de las películas delgadas depende principalmente de la posición del sustrato. La espectroscopía UV-Vis revela que no se presentan cambios sustanciales en los espectros de transmitancia indicando propiedades ópticas similares al TiO<sub>2</sub>. La emisión de fotoluminiscencia cambia drásticamente con la posición del sustrato, lo que sugiere diferencias en la estructura electrónica para los materiales obtenidos en la posición S2, este comportamiento requiere mayor investigación.



## CONCLUSIONES GENERALES

Se obtuvieron materiales semiconductores con base en  $\text{TiO}_2$  en forma de películas delgadas mediante procesos físicos de depósito utilizando plasmas. Una serie de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  fueron obtenidas y modificadas con oro y plata utilizando un sistema híbrido que combina Ablación Láser con Sputtering. Además, utilizando la técnica de ablación láser mediante la configuración de haces cruzados se obtuvieron películas delgadas multicapa de  $\text{TiO}_2$  modificadas con nanopartículas de bismuto con diferente tamaño y forma. Se caracterizaron las propiedades ópticas, estructurales, vibracionales, morfológicas y luminiscentes de las películas delgadas con respecto a la posición del sustrato en el que fueron depositadas. Los resultados electroquímicos mostraron que los materiales obtenidos mejoraban su respuesta cuando adicionalmente a aplicarles voltaje eran iluminados con luz ultravioleta y por lo tanto serían mejores fotoánodos en procesos de fotocátalisis electroquímica. Los experimentos de fotoelectrocátalisis confirmaron que algunos de estos materiales tienen el potencial de ser aplicados en procesos de oxidación avanzada incrementando su eficiencia cuando el material se encuentra expuesto a una fuente de excitación como la luz ultravioleta. El uso de técnicas físicas para preparar materiales en forma de película delgada mediante métodos basados en plasmas ha demostrado que se puede realizar la modificación de materiales semiconductores para que estos puedan ser aplicados en procesos de fotocátalisis y potenciales aplicaciones en ventanas inteligentes.



## PERSPECTIVAS

Como trabajo futuro, haciendo uso de los dos tipos de película delgadas, se propone lo siguiente:

- Construir un dispositivo y validar el uso de este tipo de materiales en una aplicación como ventana inteligente.
- Estudiar la degradación de distintos compuestos orgánicos, comparando el proceso fotoelectrocatalítico con otros procesos de oxidación avanzada, como los métodos electro-Fenton (EF) y fotoelectro-Fenton (PEF).
- Se propone también realizar el estudio de los mecanismos de reacción involucrados en este tipo de procesos de oxidación avanzada.
- Estudiar las propiedades electrocinéticas de los materiales utilizados en forma de fotoánodos.
- Estandarización para la formación de las películas delgadas, así como modificación de los procesos y la incorporación de diferentes materiales, como no-metales u otros semiconductores.
- Obtención de materiales más complejos (como perovskitas) aprovechando la sinergia que ofrece usar las técnicas en un sistema híbrido.
- Desarrollo de un modelo computacional que describa y prediga las propiedades electrónicas y ópticas de este tipo de materiales en forma de película delgada.



## REFERENCIAS

- [1] “Gleick, P.H. (2002) Dirty water Estimated deaths from water-related diseases 2000-2020. Pacific Institute Research Report. Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security. [www.pacinst.org](http://www.pacinst.org) - References - Scientific Research Publishing.” .
- [2] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, “Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation,” *N. Biotechnol.*, vol. 32, no. 1, pp. 147–156, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.NBT.2014.01.001.
- [3] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.BIORI.2019.09.001.
- [4] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, Sep. 2015, doi: 10.1007/S40726-015-0015-Z/TABLES/2.
- [5] W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 2008, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [6] A. A. Voevodin, M. A. Capano, A. J. Safriet, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, “Combined magnetron sputtering and pulsed laser deposition of carbides and diamond-like carbon films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 2, pp. 188–190, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.117367.
- [7] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, and E. Haro-Poniatowski, “Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2020, doi: 10.1007/s00339-019-3200-x.
- [8] L. Escobar-Alarcon, D. A. Solís-Casados, F. González-Zavala, S. Romero, M. Fernandez, and E. Haro-Poniatowski, “Preparation of nanostructured Bi-modified TiO<sub>2</sub> thin films by crossed-beam laser ablation plasmas,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Mar. 2017, vol. 792, no. 1, p. 012006, doi: 10.1088/1742-6596/792/1/012006.
- [9] A. Balakrishnan and P. Pattathil, *Nanostructured electrochromic materials for smart switchable windows*. .
- [10] J. Tian and G. Cao, “Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells,” <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v4i0.22578>, vol. 4, no. 1, p. 22578, Jan. 2013, doi: 10.3402/NANO.V4I0.22578.





- [11] K. J. Klabunde, "Introduction to Nanotechnology," in *Nanoscale Materials in Chemistry*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–13.
- [12] G. K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition," *MRS Bull.*, vol. 17, no. 2, pp. 26–29, 1992, doi: DOI: 10.1557/S0883769400040586.
- [13] P. Ayyub, R. Chandra, P. Taneja, A. K. Sharma, and R. Pinto, "Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures," *Appl. Phys. A* 2001 731, vol. 73, no. 1, pp. 67–73, 2001, doi: 10.1007/S003390100833.
- [14] K. Lukaszewicz, "Review of Nanocomposite Thin Films and Coatings Deposited by PVD and CVD Technology," *Nanomaterials*, Dec. 2011, doi: 10.5772/25799.
- [15] S. A. Mazari *et al.*, "Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, p. 105028, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105028.
- [16] A. George *et al.*, "Two step synthesis of vanadium pentoxide thin films for optoelectronic applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 36, pp. 464–467, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.05.104.
- [17] J. Huotari, J. Lappalainen, J. Puustinen, and A. Lloyd Spetz, "Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 187, pp. 386–394, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SNB.2012.12.067.
- [18] R. Shwetharani, H. R. Chandan, M. Sakar, G. R. Balakrishna, K. R. Reddy, and A. V. Raghu, "Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18289–18308, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.03.149.
- [19] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, and Y. Li, "Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18373–18390, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.04.168.
- [20] Q. M. Mehran, M. A. Fazal, A. R. Bushroa, and S. Rubaiee, "A Critical Review on Physical Vapor Deposition Coatings Applied on Different Engine Components," <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1320648>, vol. 43, no. 2, pp. 158–175, Mar. 2017, doi: 10.1080/10408436.2017.1320648.
- [21] J. W. Xu, M. H. Chua, and K. W. Shah, *Electrochromic smart materials: fabrication and applications*. .
- [22] S. Garcia-Segura and E. Brillas, "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 31, pp. 1–35, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005.
- [23] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide



- photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [24] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [25] M. Xu *et al.*, “Photocatalytic Activity of Bulk TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 138302, Mar. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.138302.
- [26] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, “Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 14, no. 26, pp. 1e-23e, Oct. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646.
- [27] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. M. Al-Hussaini, “Review on: Titanium Dioxide Applications,” *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 17–29, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2018.11.159.
- [28] I. Olvera-Rodríguez *et al.*, “TiO<sub>2</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, pp. 189–198, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.05.020.
- [29] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, and N. D. Gohar, “Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–569, Oct. 30, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064.
- [30] L. A. Martínez-Chávez, E. M. Rivera-Muñoz, R. R. Velázquez-Castillo, L. Escobar-Alarcón, and K. Esquivel, “Au-Ag/TiO<sub>2</sub> Thin Films Preparation by Laser Ablation and Sputtering Plasmas for Its Potential Use as Photoanodes in Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP),” *Catal. 2021, Vol. 11, Page 1406*, vol. 11, no. 11, p. 1406, Nov. 2021, doi: 10.3390/CATAL11111406.
- [31] L. A. Martínez-Chávez, K. Esquivel, D. A. Solís-Casados, R. Velázquez-Castillo, E. Haro-Poniatowski, and L. Escobar-Alarcón, “Nanocomposite Bi/TiO<sub>2</sub> multilayer thin films deposited by a crossed beam laser ablation configuration,” *Appl. Phys. A 2021 12711*, vol. 127, no. 11, pp. 1–9, Oct. 2021, doi: 10.1007/S00339-021-04957-0.
- [32] D. M. de Santiago Colín *et al.*, “Sonochemical coupled synthesis of Cr-TiO<sub>2</sub> supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structures and chemical simulation of the degradation mechanism of Malachite Green dye,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 364, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.06.004.
- [33] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, “Surface modification of TiO<sub>2</sub>



- photocatalyst for environmental applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, pp. 1–20, 2013, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.
- [34] R. A. Spurr and H. Myers, “Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957, doi: 10.1021/ac60125a006.
- [35] M.-X. Chen and X. H. Yan, “A new magic titanium-doped gold cluster and orientation dependent cluster-cluster interaction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 17, p. 174305, May 2008, doi: 10.1063/1.2916588.
- [36] M. I. Cabrera, O. M. Alfano, and A. E. Cassano, “Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51, pp. 20043–20050, Dec. 1996, doi: 10.1021/JP962095Q/SUPPL\_FILE/JP20043.PDF.
- [37] P. Salvador, “Hole diffusion length in n-TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 8, p. 2977, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.333358.
- [38] Y. J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, and P. Yang, “Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5060–5069, Jun. 2012, doi: 10.1021/NN300679D/SUPPL\_FILE/NN300679D\_SI\_001.PDF.
- [39] Y.-H. Tseng *et al.*, “Emerging applications using metal-oxide semiconductor thin-film devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 9, p. 090503, May 2019, doi: 10.7567/1347-4065/AB1868.
- [40] U. Joost *et al.*, “Reversible Photodoping of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photochromic Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 24, pp. 8968–8974, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04813.
- [41] Y. Zhang *et al.*, “Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: An overview,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 2, pp. 145–154, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.03.020.
- [42] J. W. Gerlach and S. Mändl, “Correlation between RBS, reflectometry and ellipsometry data for TiO<sub>2</sub> films deposited on Si,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 242, no. 1–2, pp. 289–292, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.NIMB.2005.08.044.
- [43] D. Li, X. Guo, H. Song, T. Sun, and J. Wan, “Preparation of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Nano-graphite composite anode for electrochemical degradation of ceftriaxone sodium,” *J. Hazard. Mater.*, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.03.007.
- [44] R. Nechache, M. Nicklaus, N. Diffalah, A. Ruediger, and F. Rosei, “Pulsed laser deposition growth of rutile TiO<sub>2</sub> nanowires on Silicon substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 48–52, Sep. 2014, doi:



10.1016/J.APSUSC.2014.05.123.

- [45] H. Kim, "Eason-Chapter11 - Transparent Conducting Oxide Films," *Pulsed Laser Depos. Thin Film.*, pp. 239–260, 2007.
- [46] S. Cao, S. Zhang, T. Zhang, Q. Yao, and J. Y. Lee, "A Visible Light-Near-Infrared Dual-Band Smart Window with Internal Energy Storage," *Joule*, vol. 3, no. 4, pp. 1152–1162, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JOULE.2018.12.010.
- [47] P. T. Landsberg, *Basic Properties of Semiconductors*. Elsevier, 2016.
- [48] M. Shur, *Physics of semiconductor devices*. Prentice-Hall, Inc., 1990.
- [49] J. A. Díaz-Real, J. Ma, and N. Alonso-Vante, "Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 471–479, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.06.008.
- [50] J. Workman, "7 - UV-VIS Spectroscopy Charts," J. B. T.-T. H. of O. C. Workman, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, p. 63.
- [51] P. Y. Yu and M. Cardona, "Introduction BT - Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties," pp. 1–15, 2010, Accessed: Sep. 15, 2022. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_1).
- [52] P. Y. Yu and M. Cardona, "Optical Properties I," pp. 243–344, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_6.
- [53] "Quasi-Particles : M. I. Kaganov, I. M. Lifshits : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive." <https://archive.org/details/kaganov-lifshits-quasi-particles-mir-1979/page/13/mode/2up> (accessed Sep. 15, 2022).
- [54] P. Y. Yu and M. Cardona, "Optical Properties II," pp. 345–426, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_7.
- [55] B. Crowell *et al.*, "HANDS-ON TUTORIAL ON THE PWscf / FPMD / CP PACKAGE," *Philos. Sci.*, vol. 3, no. 11, p. 306, 2004, Accessed: Sep. 15, 2022. [Online]. Available: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-00710-1>.
- [56] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-Hill, 2003.
- [57] P. Y. Yu and M. Cardona, "Introduction," pp. 1–15, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-00710-1\_1.
- [58] M. Jithin *et al.*, "Growth, mechanism and properties of TiO<sub>2</sub> nanorods embedded nanopillar: Evidence of lattice orientation effect," *Superlattices Microstruct.*, vol. 109, pp. 145–153, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.SPMI.2017.04.046.
- [59] M. Salamati, G. Kamyabjou, M. Mohamadi, K. Taghizade, and E. Kowsari, "Preparation of TiO<sub>2</sub>@W-VO<sub>2</sub> thermo-chromic thin film for the application of



energy efficient smart windows and energy modeling studies of the produced glass,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 218, pp. 477–482, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.046.

- [60] F. S. Al mashary *et al.*, “Effect of growth techniques on the structural, optical and electrical properties of indium doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 766, pp. 194–203, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.360.
- [61] B. Dai, C. Lu, J. Kou, Z. Xu, and F. Wang, “Photocatalytic performance of PMN-PT@TiO<sub>2</sub> highly enhanced by alternative spatial electric field induced charge separation effect,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 988–995, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.069.
- [62] H. Pan, “Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 584–601, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.117.
- [63] R. López, R. Gómez, and S. Oros-Ruiz, “Photophysical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Cr sol-gel prepared semiconductors,” *Catal. Today*, vol. 166, pp. 159–165, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.010.
- [64] Y. Ochoa, Y. Ortigón, and J. E. R. Páez, “Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema,” *Rev. Fac. Ing.*, no. 52, pp. 29–40, 2013.
- [65] R. Daghri, P. Drogui, and D. Robert, “Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review,” 2013, doi: 10.1021/IE303468T.
- [66] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 520–529, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [67] J. Fang *et al.*, “Mesoporous plasmonic Au–TiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalytic water reduction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 17853–17861, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.023.
- [68] T. Luttrell *et al.*, “Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 515–582, Feb. 2014, doi: 10.1038/srep04043.
- [69] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 177–179, Mar. 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03980-9.
- [70] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, “A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3669–3686, Jun. 2011, doi: 10.1007/s10853-011-5378-y.
- [71] C.-C. Chan, C.-C. Chang, W.-C. Hsu, S.-K. Wang, and J. Lin, “Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films,” *Chem. Eng. J.*, vol. 152,



no. 2, pp. 492–497, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.05.012.

- [72] H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, and P. Lianos, *Chapter 8 TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse*, vol. 2, no. C. Elsevier, 2010.
- [73] J. F. Escobedo, E. N. Gomes, A. P. Oliveira, and J. Soares, “Ratios of UV, PAR and NIR components to global solar radiation measured at Botucatu site in Brazil,” *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 169–178, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.RENENE.2010.06.018.
- [74] Y. Kobayashi *et al.*, “Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Pt core–shell particles by electroless metal plating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, pp. 88–92, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.018.
- [75] X. F. Lei, X. X. Xue, and H. Yang, “Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, pp. 396–403, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.045.
- [76] A. Cybula, G. Nowaczyk, M. Jarek, and A. Zaleska, “Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1155/2014/918607.
- [77] M. Khairy and W. Zakaria, “Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 23, no. 4, pp. 419–426, 2014, doi: 10.1016/j.ejpe.2014.09.010.
- [78] F. B. Li and X. Z. Li, “The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO<sub>2</sub> catalyst,” *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103–1111, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00201-1.
- [79] “Smith, D. (1995) Thin Film Deposition Principles and Practice. McGraw-Hill, Inc., New York. - References - Scientific Research Publishing.” .
- [80] P. Luis, E. Alarcón, E. C. Carvajal, and S. Romero Hernández, “4 4 4 4 4 Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear Contacto Nuclear PLASMAS producidos por un láser para la formación de películas delgadas.”
- [81] M. A. Virji and A. B. Stefaniak, “A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures,” *Compr. Mater. Process.*, vol. 8, pp. 103–125, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00811-6.
- [82] S. Ravi-Kumar, B. Lies, H. Lyu, and H. Qin, “Laser Ablation of Polymers: A Review,” *Procedia Manuf.*, vol. 34, pp. 316–327, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.PROMFG.2019.06.155.
- [83] M. S. Brown and C. B. Arnold, “Fundamentals of Laser-Material Interaction



and Application to Multiscale Surface Modification,” *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 135, pp. 91–120, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-10523-4\_4.

- [84] J. Hoffman, “The effect of recoil pressure in the ablation of polycrystalline graphite by a nanosecond laser pulse,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 23, p. 235201, May 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/23/235201.
- [85] P. Asanithi, S. Chaiyakun, and P. Limsuwan, “Growth of silver nanoparticles by DC magnetron sputtering,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/963609.
- [86] R. Wei, J. J. Vajo, J. N. Matossian, and M. N. Gardos, “Aspects of plasma-enhanced magnetron-sputtered deposition of hard coatings on cutting tools,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 158–159, pp. 465–472, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00289-X.
- [87] L. Escobar-Alarcón, F. Gonzalez-Zavala, D. A. Solis-Casados, M. Fernandez, J. Aspiazu, and E. Haro-Poniatowski, “Zn-modified TiO<sub>2</sub> thin films deposited by combining plasmas produced by laser ablation and magnetron sputtering,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 5, pp. 1–7, May 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1770-7.
- [88] A. S. Bakri *et al.*, “Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1788, no. 1, p. 030030, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4968283.
- [89] R. Hernández *et al.*, “Au-TiO<sub>2</sub> Synthesized by a Microwave- and Sonochemistry-Assisted Sol-Gel Method: Characterization and Application as Photocatalyst,” *Catalysts*, vol. 10, no. 9, p. 1052, Sep. 2020, doi: 10.3390/catal10091052.
- [90] K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, and H. Tada, “TiO<sub>2</sub> Crystal Form-Dependence of the Au/TiO<sub>2</sub> Plasmon Photocatalyst’s Activity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 12, pp. 7111–7117, Mar. 2012, doi: 10.1021/jp301681n.
- [91] K. M. Lee, D. J. Lee, and H. Ahn, “XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 3122–3125, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2004.06.002.
- [92] R. Scipioni *et al.*, “Preparation and characterization of nanocomposite polymer membranes containing functionalized SnO<sub>2</sub> additives,” *Membranes (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 123–142, Mar. 2014, doi: 10.3390/membranes4010123.
- [93] X. Zheng, X. Qiao, F. Luo, B. Wan, and C. Zhang, “Low-cost high-performance NO<sub>2</sub> sensor based on nanoporous indium tin oxide (ITO) film,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 346, p. 130440, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.SNB.2021.130440.
- [94] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, p. 6, 2012, doi: 10.1186/2251-7235-6-6.



- [95] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2010.11.024.
- [96] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, and L. Kavan, "Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 42, p. 14567, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2cp42763j.
- [97] Jing Zhang, Meijun Li, Zhaochi Feng, and Jun Chen, and C. Li\*, "UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk," 2005, doi: 10.1021/JP0552473.
- [98] C. Leyva-Porras *et al.*, "Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid assisted sol–gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 627–636, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.041.
- [99] S. J. Jiménez Sandoval and J. G. Ramírez Mora, "Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores," in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. Jiménez, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 61–84.
- [100] H. R. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez Vázquez, M. A. Vidal Borbolla, M. Rojas López, and H. Pérez Ladrón de Guevara, "Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores.," in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 37–60.
- [101] X. Huang and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," *Journal of Advanced Research*, vol. 1, no. 1. Elsevier, pp. 13–28, Jan. 01, 2010, doi: 10.1016/j.jare.2010.02.002.
- [102] H. Y. Jung, I. S. Yeo, T. U. Kim, H. C. Ki, and H. B. Gu, "Surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles on a TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 432, pp. 266–271, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.237.
- [103] N. Kruse and S. Chenakin, "XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 367–376, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.05.039.
- [104] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, Jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [105] M. S. Rodrigues *et al.*, "Functional behaviour of TiO<sub>2</sub> films doped with noble metals," *Surf. Eng.*, vol. 32, no. 8, pp. 554–561, Aug. 2016, doi:





10.1179/1743294415Y.0000000085.

- [106] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, and E. Haro-Poniatowski, "Thin films prepared by a hybrid deposition configuration combining two laser ablation plasmas with one sputtering plasma," *Appl. Phys. A* 2019 1261, vol. 126, no. 1, pp. 1–8, Dec. 2019, doi: 10.1007/S00339-019-3200-X.
- [107] L. Kernazhitsky *et al.*, "Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 199–204, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2013.09.068.
- [108] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press, 1993.
- [109] K. Esquivel *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO<sub>2</sub> systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140, pp. 213–224, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.047.
- [110] B. Hoyos, C. Sánchez, and J. González, "CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt-Ru/C POR ELECTRO-DESORCIÓN DE H<sub>2</sub>," *Año*, vol. 71, pp. 29–34, 2004, Accessed: Jun. 14, 2019. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/pdf/496/49614105.pdf>.
- [111] A. Rodes, M. A. Zamakhchari, K. El Achi, and J. Clavilier, "Electrochemical behaviour of Pt(100) in various acidic media: Part I. On a new voltammetric profile of Pt(100) in perchloric acid and effects of surface defects," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 305, no. 1, pp. 115–129, Apr. 1991, doi: 10.1016/0022-0728(91)85206-5.
- [112] D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, and F. Valencia, "Malachite green degradation in simulated wastewater using Nix:TiO<sub>2</sub> thin films," *Fuel*, vol. 110, pp. 17–22, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.10.042.
- [113] X. Liu, S. An, W. Shi, Q. Yang, and L. Zhang, "Microwave-induced catalytic oxidation of malachite green under magnetic Cu-ferrites: New insight into the degradation mechanism and pathway," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 395, pp. 243–250, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.028.
- [114] C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan, "UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 520–528, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.011.
- [115] F. González-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, D. A. Rebollar, R. Basurto, and E. Haro-Poniatowski, "Deposition and photocatalytic activity of Ag: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Jun. 2016, vol. 1817, no. 1, pp. 22–27, doi: 10.1557/opl.2016.49.



- [116] R. Matarrese *et al.*, “Integrated Au/TiO<sub>2</sub> Nanostructured Photoanodes for Photoelectrochemical Organics Degradation,” *Catal.* 2019, Vol. 9, Page 340, vol. 9, no. 4, p. 340, Apr. 2019, doi: 10.3390/CATAL9040340.
- [117] B. O. Orimolade *et al.*, “Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 103607, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2019.103607.
- [118] V. M. Daskalaki, I. Fulgione, Z. Frontistis, L. Rizzo, and D. Mantzavinos, “Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO<sub>2</sub>/ITO film anode and BDD cathode,” *Catal. Today*, vol. 209, pp. 74–78, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.CATTOD.2012.07.026.
- [119] K.-H. Yang and C.-M. Chang, “Surface-enhanced Raman scattering-active Au/TiO<sub>2</sub> films prepared by electrochemical and photochemical methods,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 372–377, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2012.10.040.
- [120] X. Z. L. and F. B. Li, “Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment,” 2001, doi: 10.1021/ES001752W.
- [121] U. Diebold, “Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: a brief review,” *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003, doi: 10.1007/s00339-002-2004-5.
- [122] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, and A. Sánchez-Pineda, “Structural characterization of TiO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 137, no. 1–4, pp. 38–44, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00486-3.
- [123] A. Rosales, A. Maury-Ramírez, R. M. De Gutiérrez, C. Guzmán, and K. Esquivel, “SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Coating: Synthesis, Physical Characterization and Photocatalytic Evaluation,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 120*, vol. 8, no. 4, p. 120, Mar. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8040120.
- [124] U. Balachandran and N. G. Eror, “Raman spectra of titanium dioxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 276–282, May 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90006-8.
- [125] K. Trentelman, “A note on the characterization of bismuth black by Raman microspectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 5, pp. 585–589, May 2009, doi: 10.1002/JRS.2184.
- [126] S. N. Narang, N. D. Patel, and V. B. Kartha, “Infrared and Raman spectral studies and normal modes of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *J. Mol. Struct.*, vol. 327, no. 2–3, pp. 221–235, Nov. 1994, doi: 10.1016/0022-2860(94)08160-3.
- [127] A. M. Goodman, “Optical interference method for the approximate



- determination of refractive index and thickness of a transparent layer,” *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 17, p. 2779, Sep. 1978, doi: 10.1364/ao.17.002779.
- [128] H. Ge, F. Xu, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, “S-Scheme Heterojunction TiO<sub>2</sub>/CdS Nanocomposite Nanofiber as H<sub>2</sub>-Production Photocatalyst,” *ChemCatChem*, vol. 11, no. 24, pp. 6301–6309, Dec. 2019, doi: 10.1002/CCTC.201901486.
- [129] U. Diebold and T. E. Madey, “TiO<sub>2</sub> by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 4, no. 3, pp. 227–231, Jul. 1996, doi: 10.1116/1.1247794.
- [130] B. Siemensemeyer and J. W. Schultze, “XPS and UPS studies of gas-phase oxidation, electrochemistry and corrosion behaviour of Ti and Ti<sub>5</sub>Ta,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 309–314, Jul. 1990, doi: 10.1002/SIA.740160164.
- [131] R. Simpson, R. G. White, J. F. Watts, and M. A. Baker, “XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 79–87, May 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.02.006.
- [132] G. Greczynski and L. Hultman, “Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 542, p. 148599, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.148599.
- [133] E. Mcca and J. P. Wightman, “Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method,” *Surf. INTERFACE Anal. Surf. Interface Anal.*, vol. 26, pp. 549–564, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8.
- [134] H. Akazawa and H. Ando, “X-ray photoelectron spectroscopy characterization of fluorite and perovskite phases in Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>2+y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9-z</sub> films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, p. 083704, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3499252.
- [135] F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A. A. L. Zinatizadeh, and A. Akhbari, “Photocatalytic degradation of aniline using TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a vertical circulating photocatalytic reactor,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/430638.
- [136] B. Szczepanik, P. Słomkiewicz, D. Wideł, M. Czaplicka, and L. Frydel, “Kinetics and Mechanism of Aniline and Chloroanilines Degradation Photocatalyzed by Halloysite-TiO<sub>2</sub> and Halloysite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites,” *Catal. 2021, Vol. 11, Page 1548*, vol. 11, no. 12, p. 1548, Dec. 2021, doi: 10.3390/CATAL11121548.
- [137] K. V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, “Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 82–84, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.CATCOM.2007.05.019.



## ANEXOS

### ANEXO I. Determinación del tamaño de cristalito por el método de Williamson-Hall.

Debido a que el método de Scherrer tiene una dependencia ( $1/\cos\theta$ ) con el ángulo de difracción para el cálculo de tamaño de cristalito, Williamson y Hall sugirieron un método que considera el tamaño de los cristales así como el efecto de la presencia de deformaciones de la red cristalina. [94], [95]. Este método supone un comportamiento de tipo lineal al considerar que el ancho integral ( $\beta_{Total}$ ) considerado como la anchura a media altura (Full Width at Half Maximum = FWHM), es la suma de las contribuciones por efecto del tamaño de cristalito y la deformación del cristal, representándose como:

$$\beta_{Total} = \beta_e + \beta_L = C \epsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad Ec. 1$$

Dónde  $\beta$  es el ensanchamiento de las líneas de difracción debido a la deformación del cristal,  $\beta_L$  corresponde al tamaño de cristalito según Scherrer,  $\epsilon$  es la micro deformación y  $C$  es una constante de tensión para materiales sólidos. Multiplicando la ecuación 1 por  $\cos\theta$ , con el fin de eliminar el  $\cos\theta$  del término correspondiente a  $\beta_L$ , se obtiene la siguiente relación lineal:

$$\beta \cos\theta = C \epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad Ec. 2$$

Graficando  $\beta \cos\theta$  con respecto a  $\sin\theta$  se obtiene un gráfico lineal, en el cual la pendiente se relaciona con la deformación ( $C \epsilon$ ) y del valor de la ordenada al origen se puede determinar el tamaño del cristalito. Este grafico es conocido como el gráfico de Williamson-Hall (W-H plot).

## ANEXO II. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

De manera general, la fotocatalisis heterogénea puede definirse como la aceleración de una reacción química por medio de un catalizador sólido, activado mediante radiación luminosa. El mecanismo de degradación de compuestos orgánicos mediante un proceso de fotocatalisis, consta de cuatro pasos: absorción de un fotón y generación de los portadores de carga, separación de cargas y migración a los sitios de reacción, reacciones químicas sobre la superficie y recombinación de las cargas [135]. La determinación de las constantes de velocidad de degradación de compuestos orgánicos requiere el conocimiento de las constantes de adsorción de este compuesto en la superficie del fotocatalizador [136]. La cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) es la expresión más utilizada para determinar la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos [137]. La expresión de L-H que explica la formación de productos puede ser descrita por:

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_t K C}{1 + K C} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde  $r$ , representa la velocidad de reacción,  $C$  la concentración del reactivo,  $t$  es el tiempo  $k_t$  y  $K$ , son las constantes de reacción y constante de adsorción en el equilibrio. De acuerdo con la ecuación 3, según se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. La cinética de las reacciones fotocatalíticas de la mayoría de los compuestos orgánicos, se describen mediante un comportamiento de pseudo primer orden en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood.

La ecuación cinética de primer orden tiene la siguiente forma:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad \text{Ec. 4}$$

donde:  $C_t$  es la concentración de reactivo en el tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración de reactivo inicial,  $k$  es la constante de pseudo primer orden y  $t$  es el tiempo de reacción [136].



### ANEXO III. Determinación del espesor y el índice de refracción por el método de Goodman.

El espesor de la película se calculó usando el método de Goodman [127], mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_1^2 - \text{sen}\Theta^2)^{1/2}} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

- $t$  = espesor de la película delgada (nm)
- $M_{ab}$  = número de máximos o mínimos que separan estos extremos
- $\lambda_a$  y  $\lambda_b$  = son las longitudes de onda de dos extremos (mínimos o máximos)
- $n_1$  = Índice de refracción de la película delgada
- $\Theta$  = Ángulo de incidencia

Y a partir de la siguiente ecuación se obtiene el valor del índice de refracción del material ( $n_1$ ):

$$n_1 = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{r2}) + [(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho_{r2})^2 - 4n_0^2 + n_2^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

- $n_0$  = Índice de refracción del aire ( $n_0 = 1$ )
- $n_2$  = Índice de refracción del sustrato ( $n_2 = 1.7$  para FTO y 1.5 para Vidrio)
- $\rho_{T2}$  = Relación entre las transmitancias

$$\rho_T = \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad \text{Ec. 5}$$

## ANEXO IV. Gráficos de Tauc de los materiales multicapa Bi/TiO<sub>2</sub>.

La energía de banda prohibida se determinó mediante el método Tauc, asumiendo transiciones indirectas debido a la naturaleza del semiconductor [104]. Este proceso se realizó graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía del fotón (Figura A.1). Los valores de banda prohibida se obtuvieron mediante un ajuste lineal de la porción lineal de la curva, determinando su intersección con el eje de energía del fotón como el cociente de la ordenada al origen con la pendiente del ajuste lineal [28], [49].

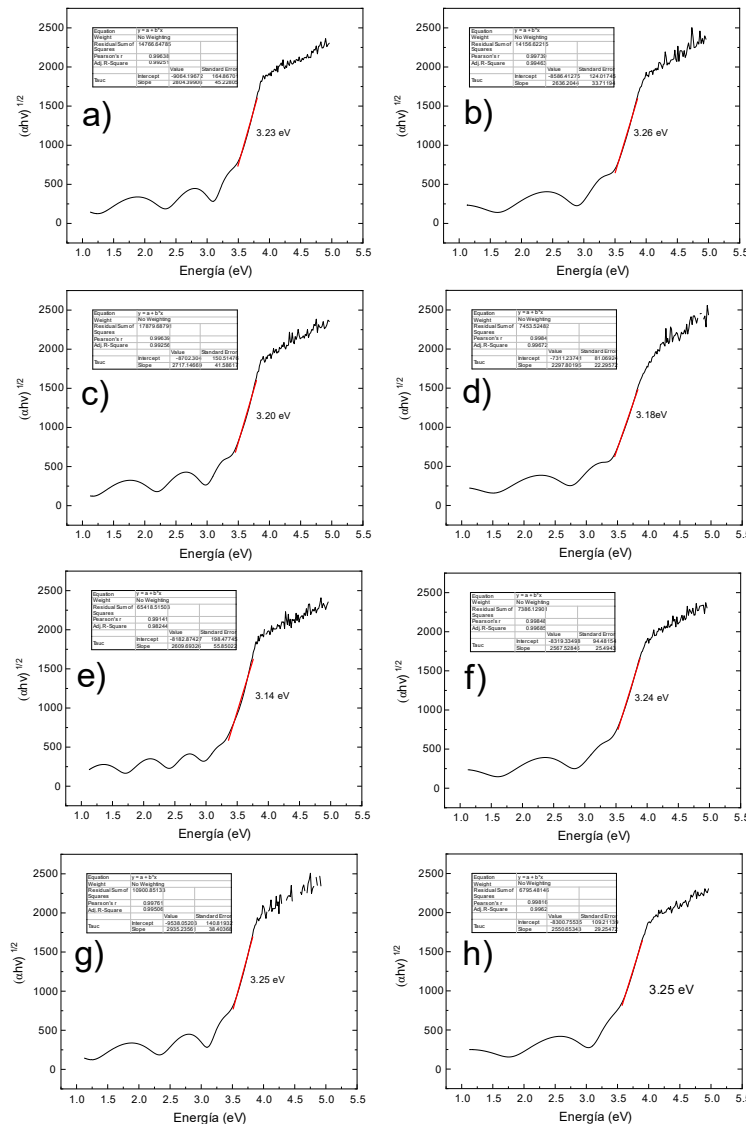


Figura A. 1. Gráficos de Tauc para las películas delgadas modificadas con a) 30, c) 100, e) 200 y g) 300 pulsos de bismuto obtenidas en el sustrato S1, y con b) 30, d) 100, f) 200 y h) 300 pulsos de bismuto obtenidas en el sustrato S2.

## ANEXO IV. Gráficos de XPS.

Las Figuras A.2 y A.3 muestran los espectros XPS de alta resolución para las regiones correspondientes a Ti2p y O1s de las muestras con 30 y 300 pulsos de bismuto depositadas sobre el substrato 1 (S1) y el substrato 2 (S).

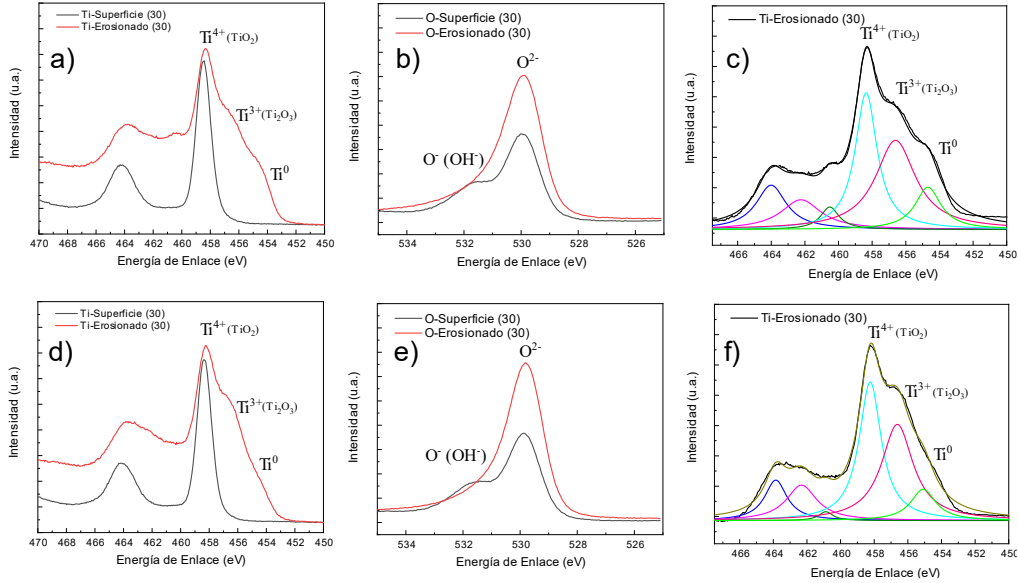


Figura A. 2. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra con 30 pulsos de bismuto en el substrato S1, y en las mismas zonas (d-f) en el substrato S2.

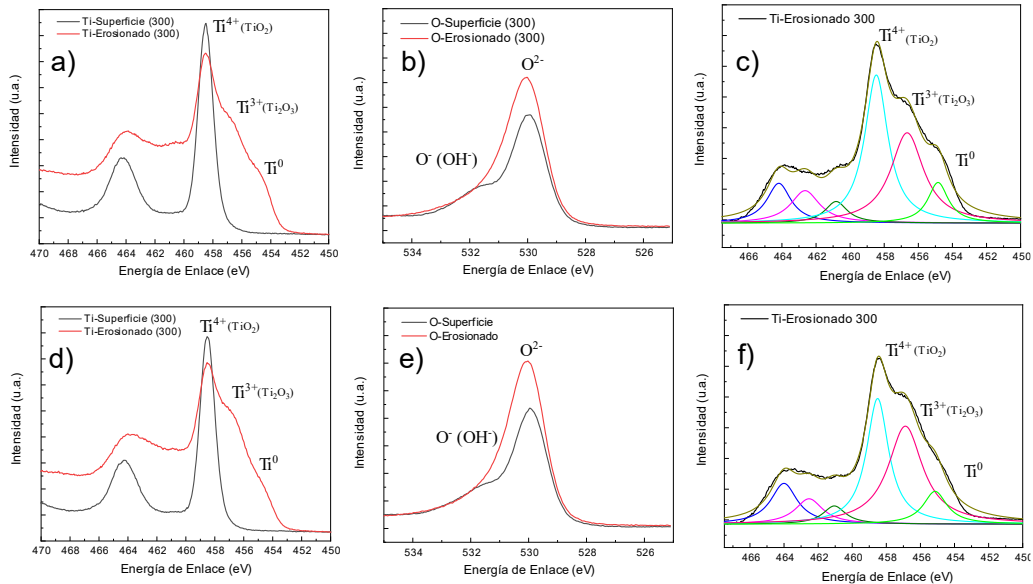


Figura A. 3. Espectros XPS de alta resolución de las regiones de energía de enlace correspondientes a (a) Ti2p, (b) O1s y (c) la deconvolución de Ti2p de la muestra con 300 pulsos de bismuto en el substrato S1, y en las mismas zonas (e-f) en el substrato S2.