

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

Estudio de las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de películas de óxidos metálicos del sistema ZnO-SnO₂ y bicapas TiO₂-SnO₂ obtenidas por Sol-Gel

Tesis que presenta

Daisy Yvette Torres Martínez

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Directores de Tesis:

Dra. Rebeca Castanedo Pérez

Dr. Gerardo Torres Delgado

Santiago de Querétaro, Qro.

Julio de 2015

CLASIF..	CQ 00261
ADQUIS..	CQ-277-SSI
FECHA:	13 - Enero - 2016
PROCED..	Doc 2015
	\$ _____

ID: 224703-1001

Para mi amado esposo:

Fabricio Nápoles Rivera

y mis hermosas hijas:

Victoria Elizabeth y Andrea Yvette

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar doy gracias a **Dios**, mi Creador por ser tan misericordioso conmigo y rodearme de grandes ángeles que me han ayudado y enseñado tanto. Gracias Dios mío por las oportunidades que me has dado en la vida que me han llevado a tener bendiciones como esta.

"Señor que tanto me has dado, sé misericordioso y concédeme algo más: Un corazón agradecido" – *San Pablo*

A mi esposo **Fabrico Nápoles Rivera** por haberme motivado en los momentos difíciles, por ayudarme a no rendirme cuando creía que no lo iba a poder lograr, por comprenderme, por tu paciencia y amor infinitos. ¡Te amo y es un privilegio para mí ser tu esposa, eres mi inspiración!

A mis hijas **Victoria Elizabeth** y **Andrea Yvette** por que han llenado de alegría mis días, porque siendo tan pequeñas me han enseñado las cosas más grandes y hermosas de la vida. Gracias por ser el proyecto más importante de mi vida y por enseñarme a amar de una forma que no sabía que podía ¡Son mi mejor regalo!

A mis padres el **Sr. Mario Antonio Torres** y la **Sra. Alma Leticia Martínez** por ayudarme en cada momento, porque siempre me han alentado a lograr lo inimaginable, por creer en mí, porque han sido mis más grandes maestros en la vida, por darme valores y por ser las personas más valientes que conozco. A mis queridos hermanos **Jenny, María, Roberto** y **Angélica** por ser mis mejores amigos, por su ayuda y aliento en los momentos más difíciles. ¡Familia este logro también es de todos ustedes!

A mis queridos amigos **Diana Zarate, Gerardo Arreola, José Juan Gervacio, Zorba Hernández, Janani Diliegros, Francisco Flores, Claudia Pérez, Javier Alejandro Berumen** y **Alejandro Giménez**. Gracias por todo lo que han hecho por mí y sobre todo por haber sido mi familia mientras estuve en Querétaro, siempre los voy a llevar en mi corazón y sé que siempre podré contar con ustedes, ¡los quiero mucho!

A la **Dra. Rebeca Castanedo Pérez** por compartir conmigo sus conocimientos y darme la oportunidad de trabajar una vez más con usted. Le agradezco que haya confiado en mí a pesar de las dificultades, por haber sido paciente, pero sobre todo le agradezco su calidez humana. Es una persona de valores, fuerte y decidida. Doctora usted es un modelo a seguir para muchos y lo es para mí, nunca voy a dejar de agradecerle y de admirarla.

Al **Dr. Gerardo Torres Delgado** por ayudarme en mi formación académica y por transmitirme con paciencia y esmero sus conocimientos. Es usted un gran ejemplo de dedicación y de entrega a su trabajo.

A mi comité sinodal: La **Dra. Sandra A. Mayén Hernández**, al **Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval**, al **Dr. Arturo Mendoza Galván** y al **Dr. Orlando Zelaya Ángel** por sus comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo.

Al **Dr. Arturo Mendoza Galván** por su generosa ayuda, dedicación y por haber compartido conmigo su experiencia y conocimientos. Es usted un investigador al cual le tengo un gran respeto y cariño.

Al **Q.A. Martín A. Hernández** por su amistad y por su asistencia técnica. Gracias por tu ayuda en el análisis y en los cálculos realizados a partir de los difractogramas de rayos X.

A la **M.C. Cytia Ivett Zúñiga** por su amistad sincera y su asistencia técnica. Al **Dr. Joaquín Márquez** por su asistencia técnica.

A todo el personal que labora en Cinvestav, quienes realizan una labor sumamente importante. Agradezco especialmente a la **Dra. Emma G. Santillán** responsable de la biblioteca, a **Sergio López Serrano** de compras y a las secretarías **Mónica Hernández**, a **Margarita Escobosa** y a **Raquel Badillo**, quienes siempre me dieron un trato cordial y amigable.

A la **Dra. Betzabe González Campos** investigadora del Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas de la UMSNH por su amistad y su ayuda desinteresada.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico otorgado a través de la beca del doctorado. Este trabajo fue realizado con el apoyo económico del proyecto CB-2008-106912 del CONACYT y del proyecto PICCO10-81 del **Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF)**. Al **Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ)** por su apoyo económico en la difusión de este proyecto en congresos.

Al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. unidad Querétaro** por darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional y haber sido mi hogar durante mis estudios de doctorado.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE.....	IV
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABLAS	XI
Resumen.....	XII
Abstract.....	XIII
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 2 ANTECEDENTES.....	4
2.1. Contaminación en agua.....	4
2.2. Fotocatálisis Heterogénea.....	6
2.2.1. Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico	8
2.2.1.1. Modificación del semiconductor	8
2.2.1.2. Uso de un sistema de semiconductores acoplados.....	9
2.3. Parámetros que influyen en el proceso de oxidación-reducción del fotocatalizador.....	10
2.3.1. El pH de la solución a degradar.....	10
2.3.2. Características del fotocatalizador.....	10
2.3.3. Temperatura.....	10
2.3.4. Intensidad de la radiación.....	10
2.3.5. Diseño del reactor.....	11
2.4. Técnicas de Sol-Gel	11
2.4.1. Método de inmersión-remoción.....	13
2.5. Cinética química.....	14
2.5.1. Mediciones de velocidad de reacción	15
2.5.2. Leyes de velocidad para reacciones.....	16
2.5.3. Reacciones de primer orden.....	18
2.6. Propiedades físicas y/o químicas de interés de semiconductores con actividad fotocatalítica.....	20
2.6.1. Óxido de zinc.....	20
2.6.2. Óxido de estaño (IV).....	21
2.6.3. Óxido de titanio.....	22
2.7. Propiedades ópticas.....	23
2.7.1. Ancho de banda prohibida E_g	23

2.7.1.1. Absorción fundamental	24
2.7.1.2. Transiciones directas permitidas	25
2.7.1.3. Estructura de bandas de energía	26
2.7.2. Reflexión (R) y Transmisión (T)	28
2.7.3. Elipsometría	31
Capítulo 3 OBJETIVOS	34
Capítulo 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
4.1. Obtención de las soluciones precursoras $(\text{ZnO})_{1-x} + (\text{SnO}_2)_x$	35
4.2. Obtención de las soluciones precursoras para la elaboración de bicapas de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$	36
4.3. Obtención de las películas delgadas por el método de inmersión-remoción	38
4.3.1. Películas del sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a bajas temperaturas	39
4.3.2. Películas de sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a altas temperaturas	40
4.3.3. Bicapas de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$	40
4.4. Caracterización estructural	41
4.5. Caracterización fotocatalítica	43
4.6. Caracterización óptica	44
4.6.1. Espectrofotómetro UV-Vis	44
4.6.2. FilmTek™ 3000	45
4.6.3. Elipsómetro	45
4.7. Caracterización morfológica	47
Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1. Películas del sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a 450°C, 500°C y 550°C	49
5.1.1. Propiedades estructurales	49
5.1.2. Propiedades ópticas	50
5.1.2.1. Películas sinterizadas a 500°C estudiadas con el FilmTek™ 3000	54
5.1.2.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido: Películas multicapas	55
5.1.2.2. Análisis de espectros experimentales	57
5.1.3. Propiedades fotocatalíticas	66
5.1.4. Propiedades morfológicas	70
5.2. Películas del sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a 700 °C y 900 °C	78
5.2.1. Propiedades estructurales	78
5.2.2. Propiedades fotocatalíticas	85
5.3. Bicapas de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ obtenidas por sol-gel, $T_s = 450$ °C	88
5.3.1. Propiedades estructurales	88

5.3.2. Propiedades fotocatalíticas.....	89
5.3.3. Propiedades morfológicas	94
Capítulo 6 CONCLUSIONES	96
Capítulo 7 PERSPECTIVAS.....	99
Capítulo 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Etapas de la fotocatalisis utilizando TiO_2	6
Fig. 2.2. Proceso fotocatalítico en un grano cristalino.	7
Fig. 2.3. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	8
Fig. 2.4. Diagrama de energía de un sistema fotocatalítico tipo bicapa de TiO_2 - SnO_2	9
Fig. 2.5. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	11
Fig. 2.6. Representación esquemática del proceso de inmersión-remoción.	13
Fig. 2.7. Variación de la concentración con el tiempo.	15
Fig. 2.8. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita.	21
Fig. 2.9. Estructura cristalina del SnO_2 tipo rutilo.	22
Fig. 2.10. Estructura cristalina del TiO_2 tipo anatasa.	23
Fig. 2.11. Transición de los electrones en las bandas de energía prohibida directa.	25
Fig. 2.12. Estructura de bandas de energía del SnO_2	27
Fig. 2.13. Estructura de bandas de energía del ZnO	27
Fig. 2.14. Estructura de bandas de energía del TiO_2	28
Fig. 2.15. Geometría de rayos de luz para reflexión y transmisión especular.	29
Fig. 2.16. Cambio de estado de polarización por reflexión.	32
Fig. 4.1. Procedimiento para preparar soluciones precursoras por la técnica de sol-gel. .	35
Fig. 4.2. Esquema de preparación de solución precursora de TiO_2 y caja de guantes con atmósfera de N_2 utilizada en el proceso.	37
Fig. 4.3. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución de SnO_2	37
Fig. 4.4. Proceso de inmersión-remoción y tratamiento térmico.	39
Fig. 4.5. Serie de bicapas de TiO_2 - SnO_2 elaboradas.	41
Fig. 4.6. Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV.	42
Fig. 4.7. Medidas de absorbancia de soluciones de <i>AM</i> con concentraciones conocidas y curva de calibración de <i>AM</i>	43
Fig. 4.8. Reactor con lámpara de luz <i>UV</i> y arreglo celda-solución-película.	44
Fig. 4.9. Espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, de la marca Perkin-Elmer modelo Lambda-2.	44
Fig. 4.10. Equipo de medición de espectros FilmTek™ 3000.	45
Fig. 4.11. Elipsómetro Horiba UVISEL DH-10.	46
Fig. 4.12. Diagrama del modelo para evaluar las películas delgadas multicapas sobre sustrato de vidrio.	47
Fig. 4.13. Microscopio JEOL JSPM 5200.	48

Fig. 5.1. Patrones de difracción de rayos x de películas delgadas policristalinas del sistema ZnO-SnO ₂ , sinterizadas a: (a) 450 °C, (b) 500 °C y (c) 550 °C.	49
Fig. 5.2. Espectros de transmisión óptica de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 450, 500 y 550 °C.	51
Fig. 5.3. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ y ajuste lineal para las películas delgadas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a diferentes temperaturas.	53
Fig. 5.4. Espectros de reflectancia y transmitancia de películas delgadas del sistema ZnO-SnO ₂ y películas delgadas de ZnO y SnO ₂ sinterizadas a 500 °C, sobre sustrato de vidrio (línea punteada).	54
Fig. 5.5. Micrografías a 50000x de una película de ZnO con 5 recubrimientos, sinterizada a 500°C.	56
Fig. 5.6. Micrografías de una película Zn:Sn(80:20) con 6 recubrimientos, sinterizada a 500 °C. Magnificación: Izq. 25000x, der. 50000x.	56
Fig. 5.7. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 1 recubrimiento.	59
Fig. 5.8. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 3 recubrimientos.	60
Fig. 5.9. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 5 recubrimientos.	61
Fig. 5.10. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de Zn:Sn(80:20) con 2 recubrimientos.	62
Fig. 5.11. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de Zn:Sn(80:20) con 3 recubrimientos.	63
Fig. 5.12. Datos experimentales y ajustes: de R y T, de SE y constantes ópticas n y κ de películas de Zn:Sn(80:20) con 6 recubrimientos.	64
Fig. 5.13. Espectros de absorbancia de AM a diferentes tiempos de irradiación utilizando una película Zn:Sn(80:20) como fotocatalizador.	67
Fig. 5.14. $[AM]$ normalizada como función de los tiempos de irradiación a diferentes temperaturas de sinterizado para las películas delgadas del sistema ZnO-SnO ₂	68
Fig. 5.15. Gráfica de $\ln [AM]_{normalizada}$ vs. tiempo de irradiación de una película delgada Zn:Sn(80:20), $T_S = 500$ °C.	69
Fig. 5.16. (a) Constantes de velocidad de reacción k en función del porcentaje atómico de Sn y (b) tiempos de vida media $t_{1/2}$ en función del contenido de Sn, a las diferentes temperaturas de sinterizado $T_S = 450$ °C [■], $T_S = 500$ °C [●], $T_S = 550$ °C [Δ].	70

Fig. 5.17. Imagen de <i>AFM</i> de una película de Zn:Sn(80:20) sinterizada a 450 °C.	71
Fig. 5.18. Imagen de <i>AFM</i> de una película de Zn:Sn(80:20) sinterizada a 500 °C.	71
Fig. 5.19. Imágenes 3D de <i>AFM</i> con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 450 °C.	72
Fig. 5.20. Imágenes 3D de <i>AFM</i> con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 500 °C.	73
Fig. 5.21. Imágenes 3D de <i>AFM</i> con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 550 °C.	74
Fig. 5.22. Imágenes <i>AFM</i> , 5 μm x 5 μm en 3D de películas delgadas Zn:Sn(80:20) sinterizadas diferentes temperaturas.	76
Fig. 5.23. Imágenes <i>AFM</i> , 5 μm x 5 μm en 3D de películas delgadas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 500 °C.	77
Fig. 5.24. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 500 °C.	79
Fig. 5.25. Tamaño de cristal en función de la composición Zn:Sn de películas sinterizadas a 500 °C.	80
Fig. 5.26. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 700 °C.	81
Fig. 5.27. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 900 °C.	84
Fig. 5.28. Gráficas de $[AM]_{normalizada}$ en función del tiempo de irradiación para las películas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a 500, 700 y 900 °C.	86
Fig. 5.29. Gráfica de constantes de velocidad k en función de la T_s	87
Fig. 5.30. Difractogramas de rayos X de películas de TiO ₂ y SnO ₂ con 6 recubrimientos, $T_s = 450$ °C.	88
Fig. 5.31. Difractogramas de rayos X de bicapas de TiO ₂ -SnO ₂ , $T_s = 450$ °C.	89
Fig. 5.32. Gráficas de $[AM]_{normalizada}$ en función del tiempo de irradiación para las bicapas de TiO ₂ -SnO ₂ y películas delgadas de TiO ₂ y SnO ₂ con 6 recubrimientos, $T_s = 450$ °C.	91
Fig. 5.33. Gráficas de las constantes de velocidad de reacción k (izquierda) y tiempos de vida media $t_{1/2}$ (derecha) de las bicapas, SnO ₂ y TiO ₂ , $T_s = 450$ °C.	92
Fig. 5.34. Gráfica de $Ln [AM]_{normalizada}$ en función del tiempo de irradiación de películas delgadas de TiO ₂	93

Fig. 5.35. Gráfica de k vs. T_S de todas las películas delgadas y bicapas elaboradas en este trabajo..... 94

Fig. 5.36. Imágenes AFM, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ en 3D de bicapas de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ y películas delgadas de TiO_2 y SnO_2 con 6 recubrimientos, $T_S = 450\ ^\circ\text{C}$ 95

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas de los reactivos utilizados en la elaboración de soluciones.	38
Tabla 4.2. Parámetros utilizados en el difractómetro de rayos X para la medición de las muestras.	42
Tabla 5.1. Valores de E_g para las películas del sistema ZnO-SnO ₂ sinterizadas a diferentes temperaturas.	53
Tabla 5.2. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de ZnO con 1 capa.	65
Tabla 5.3. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 2 capas.	65
Tabla 5.4. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 3 capas.	66
Tabla 5.5. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 6 capas.	66
Tabla 5.6. Porcentajes de ZnO, SnO ₂ y Zn ₂ SnO ₄ en fase cristalina presentes en las películas sinterizadas a 700 °C.	82
Tabla 5.7. Porcentajes de ZnO, SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ y Zn ₂ SiO ₄ en fase cristalina presentes en las películas sinterizadas a 900 °C.	85

Resumen

En este trabajo se elaboraron películas del sistema ZnO-SnO₂ y películas tipo bicapa del sistema TiO₂-SnO₂ mediante la técnica de sol-gel. Las películas del sistema ZnO-SnO₂ fueron obtenidas variando la concentración de estaño (X) respecto al Zn(100-X), de 0 a 100 % atómico en pasos de 10, mediante la mezcla de volúmenes calculados de las soluciones precursoras independientes. Las concentraciones de estaño en porcentajes atómicos de este elemento (X) se variaron en la solución precursora con respecto al Zn (100-X) en donde: 0, 10, 20, 30, 40 y 100 % at. Todas las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y de silicio por el método de inmersión-remoción a diferentes velocidades de sacado. A todos los sustratos recubiertos se les dio un secado de una hora a 100 °C. Los recubiertos con ZnO-SnO₂, fueron sinterizados a 450 °C, 500 °C, 550 °C, 700 °C y 900 °C; los de bicapas TiO₂-SnO₂ sólo se sinterizaron a 450 °C. Se emplearon las siguientes técnicas para caracterizar las distintas películas obtenidas: difracción de rayos X, espectroscopías UV-Vis, elipsometría y microscopía de fuerza atómica. Se determinó además, el desempeño fotocatalítico mediante el fotoblanqueado de soluciones acuosas de concentración conocida de azul de metileno. Algunos de los patrones de difracción de rayos x de las películas del sistema ZnO-SnO₂ muestran la presencia de cristales de estannato de zinc Zn₂SnO₄. A partir de los espectros de transmitancia y reflectancia a incidencia normal, así como por espectroscopia elipsométrica, se logró establecer la influencia del número de capas en las propiedades ópticas de las películas del sistema ZnO-SnO₂. Los datos de reflectancia (R), transmitancia (T) y elipsometría (SE) fueron analizados simultáneamente con un modelo multicapa usando un programa de computadora. A partir del cálculo de las constantes cinéticas de reacción, se determinó que la mejor actividad fotocatalítica la presentó la película con $X = 20$ % atómico de Sn, sinterizada a 500 °C. La dependencia de las propiedades fotocatalíticas respecto de las morfológicas, es discutida para todas las películas obtenidas.

Abstract

In this work photocatalytic thin films of the ZnO-SnO₂ binary system and TiO₂-SnO₂ bilayer type films were obtained by the sol-gel dip coating technique. The thin films of the ZnO-SnO₂ binary system were obtained at different atomic concentrations starting from the mixture of ZnO and SnO₂ precursor solutions. The tin atomic concentration percentages (X) in the precursor solutions with respect to Zn (100- X) were: 0, 10, 20, 30, 40 and 100 at %. The films were deposited by the dipping coating method on glass and silicon substrates at different withdrawal speeds, dried at 100 °C for 1 hour and then sintered for 1 hour in open atmosphere. The films of the ZnO-SnO₂ binary system were sintered at 450 °C, 500 °C, 550 °C, 700 °C and 900 °C. And the TiO₂-SnO₂ bilayer type films were sintered at 450 °C. The thin films and the bilayers were characterized with different techniques: X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, ellipsometry and atomic force microscopy. The photocatalytic activity was quantified with the bleaching of methylene blue solutions with known concentration. Several x-ray diffraction patterns of the films of the binary system ZnO-SnO₂ show the presence of zinc stannate crystals, Zn₂SnO₄. In the optical characterization of the thin films of the ZnO-SnO₂ binary system the influence of the number of layers on the optical properties of the films was investigated by normal incidence transmittance (T) and reflectance (R) spectra as well as by spectroscopic ellipsometry (SE). The R , T and SE data were simultaneously analyzed with a multilayered model using software. The kinetic constants of the reactions were calculated and the best photocatalytic activities were obtained in the films with $X = 20$ at. % of Sn and sintered at 500 °C. The effect of the morphological properties on the photocatalytic activity is discussed for all the thin films obtained in this work.

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

La disponibilidad del agua para consumo en el mundo, se ha visto afectada por la presencia de contaminantes, algunos de los cuales han sido considerados como de alto riesgo para la salud humana. El impacto ambiental depende del grado de exposición, el cual es debido a la dispersión y a la concentración resultante en el medio ambiente. Muchos de los problemas se presentan cuando se da una bioacumulación de compuestos, los cuales al llegar a su concentración óptima pueden tener serias consecuencias frente a la salud de los organismos en los cuales se acumuló, ya que se pueden almacenar en el cuerpo por distintas vías, no sólo por ingestión, sino por contacto con la piel, la respiración o por medio de los alimentos que estuvieron en contacto con dicha agua. Dentro de la amplia gama de tecnologías de descontaminación, se encuentra la fotocatalisis; está ha sido ampliamente estudiada en los últimos 35 años y ha demostrado ser muy eficiente en la eliminación de contaminantes de diversa índole. En esta técnica se hace uso de un material semiconductor, por lo que se ha puesto mucha atención al estudio sistemático para el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores. Especialmente al desarrollo de películas delgadas de óxidos semiconductores tales como el TiO_2 . El TiO_2 ha sido ampliamente reconocido como un material con buenas características fotocatalíticas y puede ser usado en la descomposición de contaminantes orgánicos tanto en fase gaseosa como en solución acuosa [1, 2]. Resulta de gran interés el mejoramiento de la actividad fotocatalítica en semiconductores para la degradación de compuestos orgánicos en agua y aire [3]. Los semiconductores que poseen propiedades fotocatalíticas pueden ser utilizados en la purificación de aguas de desecho dando lugar a la completa mineralización de los contaminantes [4-6]. La fotocatalisis depende de la energía de los pares electrón-hueco y de su grado de separación [7]; en este sentido, se han probado diferentes estrategias para prolongar el tiempo de separación. El acople de dos semiconductores con diferentes anchos de banda prohibida es una de las formas más efectivas para retardar la recombinación de los pares electrón-hueco [3, 8, 9], en contraste con un semiconductor fotocatalizador constituido solamente de un óxido.

Muchos sistemas de semiconductores acoplados han mostrado una alta eficiencia fotocatalítica, tales como ZnO-SnO₂ [3, 10, 11] y mezclas del sistema ZnO-SnO₂ constituidos de compuestos ternarios, debido al incremento de la separación de cargas y que se amplía el intervalo de energía de fotoexcitación. La atención se ha centrado en el TiO₂, sin embargo existen otros compuestos con actividad fotocatalítica similar. Por lo anterior, es importante desarrollar nuevos materiales con buenas propiedades fotocatalíticas y que además puedan obtenerse mediante técnicas sencillas y económicas como la técnica de sol-gel. Varios métodos han sido desarrollados para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO₂, tales como: la incorporación de metales nobles en la superficie, el incremento del área superficial, la elaboración de aleaciones de semiconductores [12, 13] y el acople de dos semiconductores [14, 15].

En el grupo de trabajo se ha usado la técnica sol-gel para preparar películas delgadas constituidas de diferentes óxidos: TiO₂, ZnO, óxido de cadmio (CdO), óxido de indio (In₂O₃) y mezclas de CdO - ZnO, CdO - titanato de cadmio (CdTiO₃), y de ZnO - titanato de zinc (Zn₂TiO₄); estas mezclas son llamadas también películas de óxidos multicomponentes. La actividad fotocatalítica fue evaluada mediante el fotoblanqueado de azul de metileno en solución acuosa. Las películas delgadas presentan una alta actividad fotocatalítica, especialmente aquellas constituidas por mezclas de óxidos; es por ello que resulta de gran interés el estudio de nuevos óxidos multicomponentes. En el grupo de trabajo se obtuvo también el óxido de estaño (SnO₂) con la técnica de sol-gel, con lo cual se abre la posibilidad de estudiarlo en mezclas con otros óxidos tales como el ZnO y el TiO₂ a fin de establecer sus propiedades fotocatalíticas. Se ha reportado que el estannato de zinc (Zn₂SnO₄) presenta buena actividad fotocatalítica en la degradación de anaranjado de metilo [16] y en la de azul de metileno [17], así como en la degradación de benceno en solución acuosa [18]. Es por ello que resulta de gran interés la obtención de mezclas con ZnO y SnO₂. Por otro lado, se ha realizado investigación de la actividad fotocatalítica de bicapas de SnO₂ y TiO₂ [19] en fase líquida para degradar anaranjado de metilo [20].

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes de la investigación realizada en donde se detallan los principios de la fotocatalisis heterogénea, además se describen los parámetros que influyen para que el proceso se lleve a cabo de manera eficiente. En éste, también se presenta una descripción en torno a la cinética química que se lleva a cabo en las reacciones de primer orden. Posteriormente se hace mención de algunas propiedades físicas y químicas de interés de los óxidos semiconductores utilizados en la elaboración de las películas con propiedades fotocatalíticas. Finalmente se presentan los principios de las técnicas de caracterización más destacadas en este trabajo. En el capítulo 3 se presentan los objetivos generales y particulares de esta tesis. En el capítulo 4 se encuentra la descripción del desarrollo experimental llevado a cabo en la obtención de las películas delgadas de los óxidos metálicos del sistema ZnO-SnO₂ y las bicapas TiO₂/SnO₂, mediante la técnica de sol-gel en donde se describen los procedimientos llevados a cabo en la obtención de las soluciones precursoras así como las condiciones de elaboración de las películas. También se presentan las características de los equipos utilizados en la caracterización estructural, óptica, fotocatalítica y morfológica de las películas elaboradas. En el capítulo 5 se presentan los resultados y hasta discusión, este capítulo está dividido en varias secciones en donde se exponen y comentan los resultados obtenidos en cada sistema estudiado, correlacionando las propiedades estructurales, ópticas, fotocatalíticas y morfológicas. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones correspondientes para cada uno de los sistemas estudiados, en el capítulo 7 se encuentran las perspectivas y finalmente en el capítulo 8 se presentan las referencias bibliográficas.

Capítulo 2 ANTECEDENTES

2.1. Contaminación en agua

La creciente demanda de la sociedad por este vital líquido, ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías que permiten tratar aguas con contaminantes de diversos orígenes. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, entre otras). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso siguiente del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). La mayoría de los PAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [21-25]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [22,26-27], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Ventajas de los procesos avanzados de oxidación:

- No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

La eficiencia de estas técnicas se debe a que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO^\bullet . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar a los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (O_3). Dentro de los PAOs se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [28]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental [29] debido a que el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible. Debe notarse que la fotocatalisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes en el aprovechamiento de la energía solar.

2.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, semiconductor de banda ancha) que modifica la velocidad de reacción química sin ser transformado químicamente. En la fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo un proceso fotoquímico capaz de producir radicales hidroxilo (OH^\bullet), las cuales son especies altamente oxidantes, en cantidades suficientes para descomponer compuestos orgánicos a CO_2 , iones inorgánicos y agua (Fig.2.1).

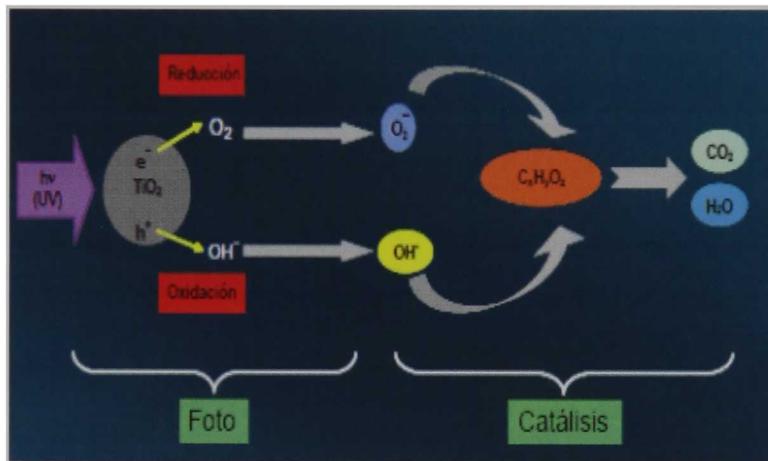


Fig. 2.1. Etapas de la fotocatalisis utilizando TiO_2 .

En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar debido a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.

La Figura 2.2 se esquematizan los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética, es decir cuando un fotón absorbido con $h\nu > E_g$ da lugar a un par electrón-hueco dentro del semiconductor. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media es

2. ANTECEDENTES

del orden de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas.

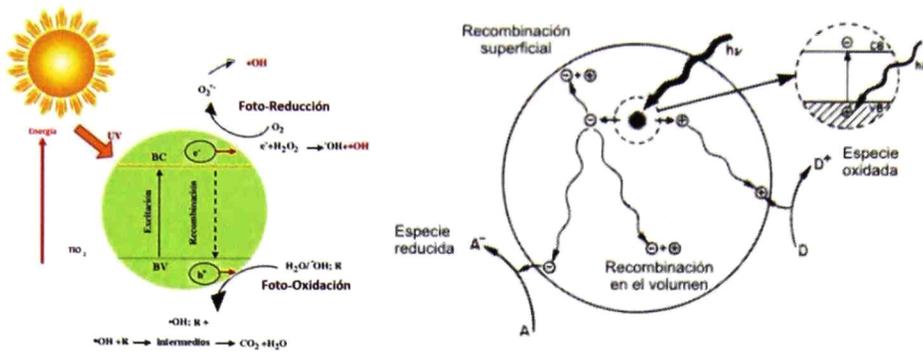


Fig. 2.2. Proceso fotocatalítico en un grano cristalino.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el volumen de la partícula. En este proceso los electrones se difunden hacia la superficie del grano y oxidan las especies A y los huecos se difunden a la superficie del grano y reducen las especies D.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Fig. 2.3 se presentan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $Red_2 \rightarrow Ox_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $Ox_1 \rightarrow Red_1$. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

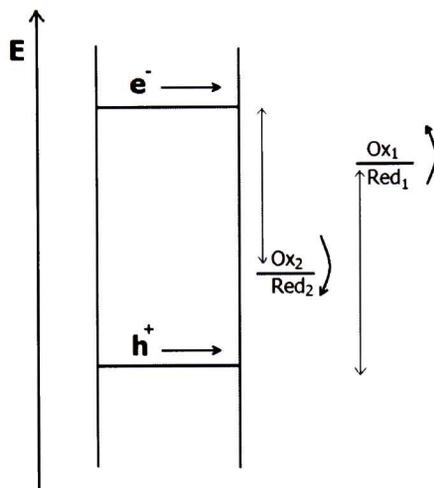


Fig. 2.3. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea.

2.2.1. Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico

2.2.1.1. Modificación del semiconductor

Ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, agregando metales en la superficie del semiconductor [30,31]. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, debido a que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición. El

TiO₂ ha sido dopado con diversos iones metálicos con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica y también se ha trabajado en sensibilizar este catalizador a longitudes de onda mayores (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos.

2.2.1.2. Uso de un sistema de semiconductores acoplados

Un método efectivo para mejorar la AF implica suprimir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados a través del acoplamiento de dos diferentes semiconductores [32,33]. El acoplamiento de semiconductores es utilizado para evitar la recombinación del par electrón-hueco, en el cual la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos (ver Figura 2.4). De esta manera, se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas, además de esto, se logra extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas, y así mismo reducir la energía necesaria para excitar el sistema [34].

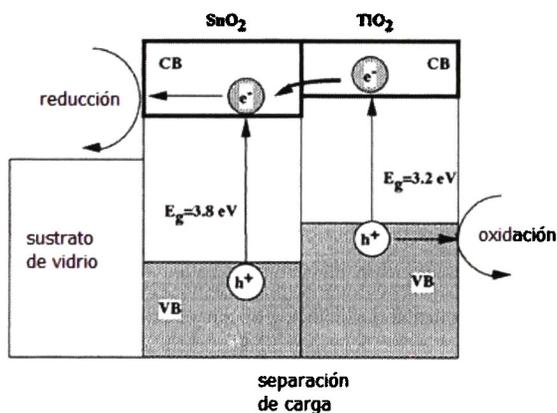


Fig. 2.4. Diagrama de energía de un sistema fotocatalítico tipo bicapa de TiO₂/SnO₂.

2.3. Parámetros que influyen en el proceso de oxidación-reducción del fotocatalizador

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso y que como consecuencia resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se señalan algunos de los más importantes.

2.3.1. El pH de la solución a degradar

Normalmente el proceso fotocatalítico es más eficiente en un medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades físicas superficiales del fotocatalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del fotocatalizador.

2.3.2. Características del fotocatalizador

Son características ventajosas para un fotocatalizador un área superficial alta, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. En el caso de que se encuentre en forma de polvos, además de que debe ser químicamente estable, es decir que no debe consumirse durante la reacción.

2.3.3. Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas foto químicamente por absorción de fotones.

2.3.4. Intensidad de la radiación

La radiación incidente (en el intervalo UV-Vis) utilizada en el proceso fotocatalítico debe ser lo suficientemente energética ($h\nu > E_g$) para que sea posible la generación de pares

electrón-hueco en el material semiconductor. La fuente de luz puede ser artificial (lámparas) o natural (radiación solar). En la Figura 2.5 se muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio de orden a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [35] aun cuando aumente la intensidad de la radiación

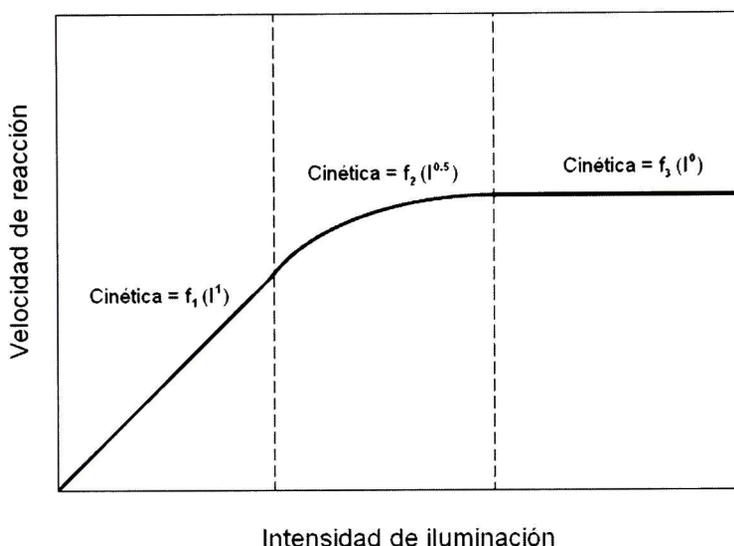


Fig. 2.5. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

2.3.5. Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, la distribución de la luz, tipo de flujo principalmente, van a influir en el rendimiento final del proceso fotocatalítico.

2.4. Técnicas de Sol-Gel

Como ya se mencionó, el fotocatalizador juega un papel importante en el proceso fotocatalítico. Dicho fotocatalizador puede encontrarse como polvos o depositado sobre algún sustrato. Para ambos casos, existen una gran variedad de técnicas de preparación

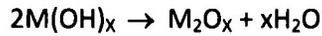
que van desde muy caras y sofisticadas, hasta económicas y fáciles de implementar en el laboratorio. La técnica sol-gel, pertenece a este segundo grupo, consiste en la preparación de soles transparentes, también llamadas soluciones precursoras, que eventualmente llevan a la obtención de geles. En la preparación de los soles se utilizan sales metálicas o algún alcóxido metálico. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un coloide es una suspensión en que la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como las de van der Waals y las que son debidas a las cargas superficiales. Las partículas en solución suelen ser muy grandes y a causa de sus interacciones comienza un proceso de densificación que busca minimizar su energía, tal proceso da lugar a la producción de largas cadenas poliméricas en su medio acuoso. Un gel es una estructura sólida continua que contiene una fase líquida. El proceso de gelación consiste en el crecimiento de cúmulos debidos a la condensación de polímeros o por la agregación de partículas hasta que estos cúmulos se junten formando enlaces dando lugar a la formación de un cúmulo gigante único denominado gel. El punto de gel es el tiempo en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante; la formación de enlaces no se detiene en el punto de gel ya que los segmentos de la red pueden moverse lo suficientemente cerca uno de otro y así permitir una mayor condensación u otros procesos de formación de enlaces [36].

Existen diferentes tipos de materiales precursores que pueden ser empleados en la preparación de un sol; todos ellos deben ser solubles en compuestos orgánicos y deben convertirse fácilmente en el óxido que se desea a través de la hidrólisis o mediante la reacción química o descomposición térmica u oxidativa. Probablemente los mejores materiales precursores para la preparación de soluciones por la técnica sol-gel son los materiales conocidos como alcóxidos. Los alcóxidos tiene la siguiente formula general:



donde M es el metal, R es el grupo álcali y x es el estado de valencia del metal. Todos los alcóxidos metálicos, con dos notables excepciones, son hidrolizados rápidamente al

hidróxido u óxido correspondiente. La reacción global de la hidrólisis y condensación puede ser representada como sigue:



El subproducto, ROH, es un alcohol alifático el cual se remueve volátilmente. Las dos excepciones notables son los alcóxidos de silicio y fósforo.

2.4.1. Método de inmersión-remoción

En este trabajo se emplearon materiales fotocatalíticos obtenidos en películas delgadas. Así como existen diversas técnicas de obtención de óxidos semiconductores, hay diversas metodologías para recubrir sustratos y depositar películas. En particular se usó el método de inmersión-remoción. Este método es ampliamente utilizado en la elaboración de películas delgadas, permite el depósito de óxidos sobre sustratos que pueden ser simples vidrios portaobjetos, hasta figuras geométricas complejas. La Figura 2.6 muestra un esquema del este método.

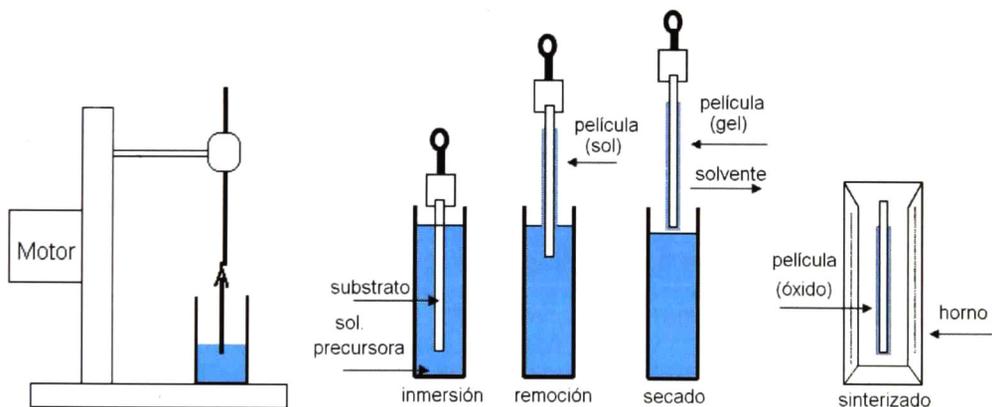


Fig. 2.6. Representación esquemática del proceso de inmersión-remoción.

Los principios del proceso de recubrimiento es la hidrólisis de los compuestos del metal en la solución alcohólica. Éstos, son convertidos en óxidos por la hidrólisis y la

policondensación que ocurren durante y después del contacto del sustrato con la solución. Es importante tener en consideración, que la velocidad de reacción de la hidrólisis y condensación para la formación del gel debe ser mayor a la velocidad de cristalización de la solución, para poder obtener recubrimientos transparentes y uniformes. El buen mojado de los sustratos es muy importante y esto hace que el etanol sea el solvente más utilizado, otros alcoholes y solventes pueden ser utilizados también. El contenido de agua para la reacción de hidrólisis puede ser agregado a la solución, dependiendo de la velocidad de reacción para la formación del óxido ya que en ocasiones las soluciones se prehidrolizan y precondensan. Tales soluciones tienen una vida útil limitada debido a que la reacción se lleva a cabo continuamente. Durante la formación de la película delgada, en la etapa de la evaporación del solvente, agua y vapores son difundidos desde la atmósfera controlada al recubrimiento para continuar con el proceso de hidrólisis. Al mismo tiempo continúa el proceso de policondensación hasta la formación a alta temperatura del óxido puro [37].

2.5. Cinética química

La fotodegradación de diversos contaminantes puede ser modelada a través de la teoría cinética. Como se mencionó en el apartado de fotocatalisis, el proceso se da vía reacciones redox catalizadas por un óxido semiconductor irradiado con luz adecuada. A partir de la cuantificación experimental de concentraciones, por ejemplo, se puede establecer matemáticamente la velocidad de la reacción y la interrelación de ésta con variables como la temperatura o la presencia del catalizador. Las velocidades de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química, por experimentación se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas. La presencia de un catalizador (fotocatalizador) o inhibidor puede cambiar la velocidad en varios órdenes de magnitud.

2.5.1. Mediciones de velocidad de reacción

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando también las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición; debe variar lo suficiente en el curso de la reacción como para permitir hacer una distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo. La Fig. 2.7 indica esquemáticamente la variación de concentración de los reactivos o productos en función del tiempo. La concentración de cualquier reactivo disminuye desde su valor inicial hasta el de equilibrio y la concentración de cualquier producto aumenta desde su valor inicial (generalmente cero) hasta el de equilibrio.

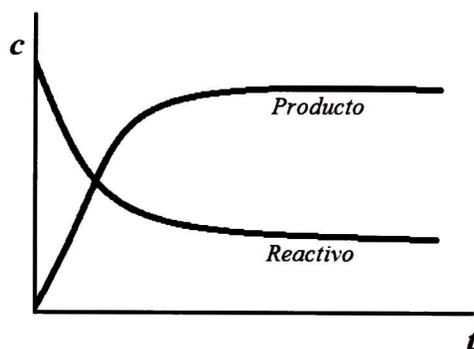


Fig. 2.7. Variación de la concentración con el tiempo.

La tarea ahora es analizar con exactitud las curvas de la figura anterior, comenzando por describir las diversas leyes de velocidad encontradas por experimentación.

Considérese una ecuación química en la forma general

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (2.1)$$

donde A_i es la fórmula química de la i -ésima especie que participa en la reacción química, y ν_i es el correspondiente coeficiente estequiométrico. Para cualquier reactivo ν_i es

negativo y para cualquier producto v_i es positivo. El número de moles de la i -ésima especie n_i está dado por

$$n_i = n_i^0 + v_i r \quad (2.2)$$

donde r es el avance de la reacción, n_i^0 es inicialmente el número de moles de la i -ésima especie, esto es, cuando $r = 0$. Entonces, diferenciando en función del tiempo, obtenemos

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{dr}{dt} \quad (2.3)$$

Definiendo a la velocidad de reacción como la velocidad de incremento del avance con el tiempo:

$$\text{Velocidad de reacción} \equiv \frac{dr}{dt} \quad (2.4)$$

La velocidad de cambio de número de moles de la i -ésima especie está dada por la ecuación (2.3), que invirtiéndola resulta

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.5)$$

Hay que tomar en cuenta que la velocidad de reacción (dr/dt) no está definida hasta tener una ecuación química balanceada [38].

2.5.2. Leyes de velocidad para reacciones

La velocidad de reacción es función de la temperatura, la presión y las concentraciones de las distintas especies de reacción, c_i , y pueden depender de las concentraciones, c_x , de especies como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecer en la reacción global. Además, si la reacción se produce homogéneamente (esto es, tan sólo en una sola fase), la velocidad es proporcional al volumen de la fase, V . Si la reacción ocurre sobre una superficie activa, la velocidad es proporcional al área de la superficie activa, A . Por tanto,

en forma muy general, es posible expresar a la velocidad de reacción como la suma de las velocidades de las reacciones homogéneas y de superficie:

$$\frac{dr}{dt} = Vf(T, p, c_i, c_x) + AF(T, p, c_i, c_x) \quad (2.6)$$

donde $f(T, p, c_i, c_x)$ y $F(T, p, c_i, c_x)$ son funciones a determinar a partir de datos experimentales. La ecuación (2.6) es la ley de velocidad para la reacción.

Las reacciones se clasifican cinéticamente en homogéneas y heterogéneas. Una reacción homogénea tiene lugar en una sola fase; una reacción heterogénea se produce al menos en parte, en más de una fase. Un tipo común de reacción heterogénea tiene una velocidad que depende del área de una superficie que está expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede encontrarse en la pared interior del recipiente de reacción o puede ser la superficie de un catalizador sólido.

En muchos casos, la ley de velocidad tiene la forma sencilla

$$\frac{dR}{dt} = \frac{d(r/V)}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots \quad (2.7)$$

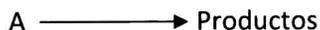
en la que $c_A^\alpha, c_B^\beta, c_C^\gamma, \dots$, denotan las concentraciones de las especies participantes y k, α, β, γ son constantes. La constante k es la constante de velocidad de la reacción, o la velocidad específica de la reacción, ya que k es la velocidad si todas las concentraciones son unitarias. En general, la constante de velocidad de reacción depende de la temperatura y la presión. La constante α es el *orden de reacción* respecto a A, β es el *orden de reacción* respecto a B y γ lo es respecto a C. El *orden global de la reacción* es la suma: $\alpha + \beta + \gamma$.

El orden de la reacción gobierna la forma matemática de la ley de velocidad y, por tanto, la variación de la concentración de todas las especies con el tiempo. El orden de la reacción respecto a las varias especies debe obtenerse *por experimentación*. La

determinación experimental del orden de reacción respecto a las varias sustancias que toman parte es uno de los primeros objetivos de una investigación cinética [38].

2.5.3. Reacciones de primer orden

Considérese una reacción de descomposición simple del tipo



Como la sustancia A es el único reactivo, se balancea la ecuación con el coeficiente de A igual a la unidad. Supóngase que la reacción es de primer orden respecto a A y que la velocidad no depende de la concentración de ningún producto; entonces la ley de velocidad es

$$\frac{dR}{dt} = kc \quad (2.8)$$

donde c es la concentración de A.

Para integrar esta ecuación, se debe expresar c como una función de R o R como una función de c . En cualquier caso, se obtiene la relación dividiendo la ecuación (2.2) entre V .

$$c = c_0 - R \quad (2.9)$$

y después diferenciamos en función del tiempo:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dR}{dt} \quad (2.10)$$

Utilizando este valor de dR/dt en la ecuación (2.8) se encuentra que

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (2.11)$$

Reordenando, podemos separar las variables,

$$\frac{dc}{c} = -kdt \quad (2.12)$$

e integrar desde $t = 0$, cuando $c = c_0$, hasta t ; entonces

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \quad (2.13)$$

o bien

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (2.14)$$

que también puede expresarse como

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2.15)$$

Así pues, para una descomposición de primer orden, la concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo. Después de medir c como una función del tiempo, es posible ver si la reacción es de primer orden en A, graficando $\ln(c/c_0)$ en función de t . Según la ecuación (2.14), esta gráfica debe ser una línea recta si la reacción es de primer orden en A. Si se encuentra que los puntos experimentales yacen sobre una línea recta, entonces se concluye que la reacción es de primer orden en A. La pendiente de esta recta es igual a $-k$.

La vida media de la reacción, $t_{1/2}$, es el tiempo necesario para que la concentración de A alcance la mitad de su valor inicial. Por lo tanto, cuando $t = t_{1/2}$, $c = \frac{1}{2}c_0$. Poniendo estos valores en la ecuación (2.14), se obtiene $\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$, de modo que

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (2.16)$$

Una de las formas de evaluar la constante de velocidad de una reacción es determinar la vida media para diferentes concentraciones iniciales de reactivo A. Si la vida media es independiente de la concentración inicial, la reacción es de primer orden y la constante de velocidad se calcula aplicando la ecuación (2.16). La vida media sólo es independiente de la concentración inicial en las reacciones de primer orden [38].

2.6. Propiedades físicas y/o químicas de interés de semiconductores con actividad fotocatalítica

2.6.1. Óxido de zinc

El óxido de zinc, ZnO, es un material semiconductor de la familia II-IV, con un ancho de banda prohibida de 3.37 eV y con una energía de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente [39]. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurtzita (Fig.2.8). En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje c, con un desplazamiento entre ellos de 0.38 c, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a= 3.253 \text{ \AA}$ y $c= 5.213 \text{ \AA}$.

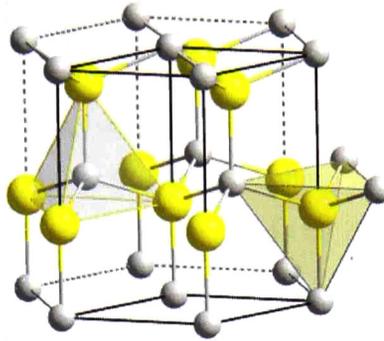


Fig. 2.8. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita.

El ZnO en película delgada se caracteriza por ser un material no estequiométrico, comúnmente policristalino. Este óxido es un excelente candidato para diversas aplicaciones tales como dispositivos fotovoltaicos [40], sensores de gas [41], ventanas ópticas en paneles solares [42], láser ultravioleta a temperatura ambiente [43] y tiene un gran desempeño como fotocatalizador [44]. El ZnO tiene un punto de fusión de 2250 K y una densidad de 5675 kg m^{-3} , además es insoluble en agua pero al ser un material anfótero reacciona fácilmente en ácidos y bases.

Se han elaborado películas delgadas de ZnO a partir de varias técnicas tales como depósito de vapores químicos (CVD) [45], erosión catódica [46], ablación con láser pulsado (PLD) [47], evaporación [48], spray pirólisis [49], epitaxia de haces moleculares [43] y sol-gel [50]. La técnica de sol-gel tiene múltiples ventajas debido a su sencillez, al buen control de la composición en la película, seguridad, bajo costo de los equipos y materiales.

2.6.2. Óxido de estaño (IV)

El óxido de estaño (IV), SnO_2 , en película delgada es un semiconductor tipo n, debido a vacancias de oxígeno y átomos de estaño en sitio intersticial. Se caracteriza por tener una banda de energía prohibida directa E_g ancha de alrededor de 3.6 eV. Además, tiene una alta transmisión óptica en la región UV-visible y una buena conductividad eléctrica. El óxido de estaño (IV), SnO_2 tiene una estructura tetragonal tipo rutilo. La estructura

crystalina del SnO_2 contiene seis átomos –dos estaños y cuatro oxígenos– como se muestra en la Fig.2.9. Cada átomo de estaño (catión) se encuentra en el centro rodeado de seis átomos de oxígeno (aniones) los cuales se encuentran ubicados aproximadamente en las esquinas de un octaedro regular, y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño ubicados aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero. Los parámetros de red son $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.185 \text{ \AA}$.

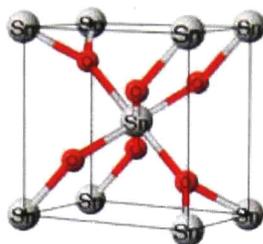


Fig. 2.9. Estructura cristalina del SnO_2 tipo rutilo.

Este óxido ha sido ampliamente usado como electrodo transparente en dispositivos electrónicos, además ha sido utilizado como sensor de gas, fotocatalizador, como electrodo transparente y capa colchón en celdas solares de heterounión. El SnO_2 es estable químicamente es decir es muy resistente al ataque químico, es mecánicamente duro y térmicamente resistente. La densidad de este material a 300 K es 6.95 g cm^{-3} y el punto de fusión de $1630 \text{ }^\circ\text{C}$ [51].

El SnO_2 ha sido sintetizado por numerosos métodos, tales como depósito químico en fase vapor, sol-gel, spray pirólisis, erosión catódica, electrodeposición y láser pulsado y sus propiedades eléctricas y ópticas han sido caracterizadas [52].

2.6.3. Óxido de titanio

El óxido de titanio (IV), TiO_2 se presenta estructuralmente en la naturaleza como rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). La estructura cristalina de interés en este trabajo es la anatasa (Fig. 2.10) puesto que esta fase cristalina presenta una buena actividad fotocatalítica. La anatasa tiene

mayor área superficial y más sitios activos para la adsorción que el rutilo y por lo tanto mayor actividad fotocatalítica que las otras fases cristalinas. El TiO_2 ha sido ampliamente utilizado en la purificación y desinfección de agua y aire, y en el tratamiento de residuos peligrosos debido a que tiene una gran estabilidad química, por su poder reductor cuando es foto inducido y su baja toxicidad [53-55].

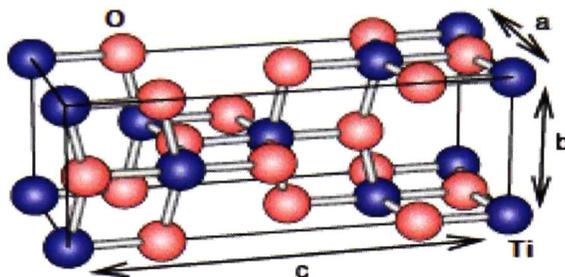


Fig. 2.10. Estructura cristalina del TiO_2 tipo anatasa.

El TiO_2 es un material con buenas características físicas y químicas adecuadas para aplicaciones en película delgada, es un semiconductor tipo n con una banda de energía prohibida directa de 3.2 eV y una energía de banda prohibida indirecta de 3.0 eV [56]. El TiO_2 en película delgada ha sido muy utilizado en dispositivos micro electrónicos tales como capacitores [57] gracias a que tiene una buena transmitancia en el intervalo de la luz visible y un índice de refracción alto [58].

El TiO_2 ha sido elaborado mediante diversos métodos tales como oxidación térmica [59] o anódica [60] de titanio, evaporación de haz de electrones [61], depósito de vapores químicos [62] y sol-gel [63].

2.7. Propiedades ópticas

2.7.1. Ancho de banda prohibida E_g

El método más directo o tal vez el más sencillo para investigar la estructura de banda de un semiconductor es a través de su espectro de absorción. En el proceso de absorción, un

fotón con una energía conocida excita a un electrón de menor energía a uno de mayor energía. La absorción es expresada en términos de un coeficiente $\alpha(h\nu)$ el cual está definido como la razón relativa de la disminución de intensidad de la luz $L(h\nu)$ a lo largo de la trayectoria de propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (2.17)$$

2.7.1.1. Absorción fundamental

En el caso de de ZnO, SnO₂ y TiO₂ la absorción óptica se debe principalmente a transiciones de electrones de banda a banda, es decir la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Ésta se manifiesta con un incremento rápido en la absorción, puede ser usada para determinar la energía de la banda prohibida en los semiconductores.

Debido a que el momento de un fotón, h/λ , (λ es la longitud de onda de la luz) es muy pequeño comparado al momento de un cristal h/a (a es el parámetro de red), el proceso de absorción debería conservar el momento del electrón. El coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ para un fotón de energía $h\nu$ es proporcional a la probabilidad P_{if} para las transiciones desde un estado inicial a un estado final y la densidad de electrones en el estado inicial, n_i , y la densidad de estados disponibles, n_f , este proceso puede ser asumido para todas las posibles transiciones entre estados separados por una energía diferente o igual a $h\nu$:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2.18)$$

2.7.1.2. Transiciones directas permitidas

Considerado transiciones directas entre dos valles donde todas las transiciones con conservación de momento son permitidas (Fig. 2.11).

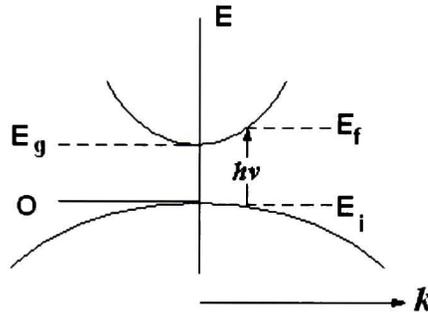


Fig. 2.11. Transición de los electrones en las bandas de energía prohibida directa.

La probabilidad de las transiciones P_{if} es independiente de la energía de los fotones. Cada estado inicial a E_i está asociado a un estado final con E_f tal que

$$E_f = h\nu - |E_i| \tag{2.19}$$

Pero en bandas parabólicas,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_e^*} \tag{2.20}$$

y

$$E_i = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_h^*} \tag{2.21}$$

Por lo tanto,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \tag{2.22}$$

La densidad de estados asociados está dada por

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi\hbar^2 d\kappa}{(2\pi)^3} \quad (2.23)$$

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2.24)$$

donde m_r es la masa reducida dada por $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$. Por lo tanto el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.25)$$

donde A^* es una constante, α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ la energía de los fotones (eV), se puede calcular el valor del ancho de banda prohibida E_g , extrapolando la parte lineal de la curva al eje de energía ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) se determina el valor del ancho de banda prohibida del material (eV).

A^* está dada por:

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (2.26)$$

2.7.1.3. Estructura de bandas de energía

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida. Las bandas limitan el ancho de banda prohibida (E_g) de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles ocupados más altos y los niveles

desocupados más bajos. Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados, la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía [64]. En las Fig. 2.12, 2.13 y 2.14 se presentan la estructura de bandas de energía de SnO₂ [65], ZnO [66] y TiO₂ [67] respectivamente.

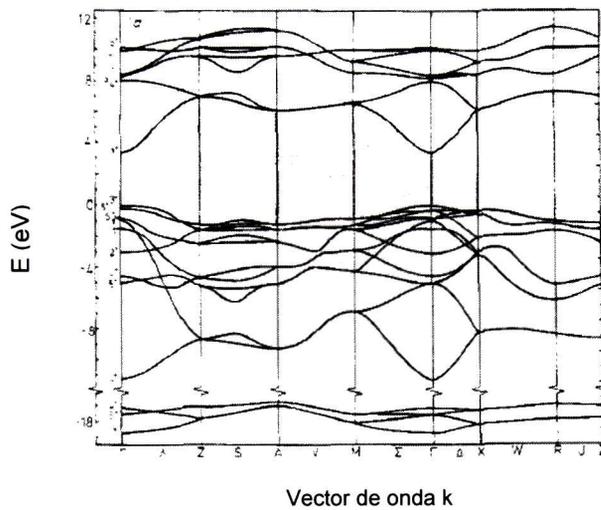


Fig. 2.12. Estructura de bandas de energía del SnO₂.

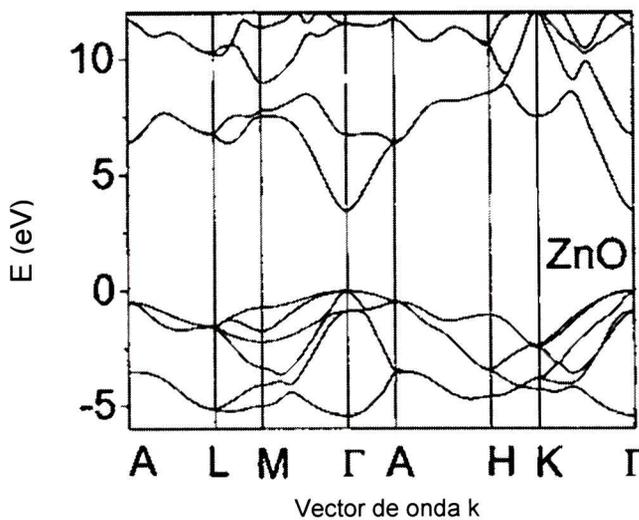


Fig. 2.13. Estructura de bandas de energía del ZnO.

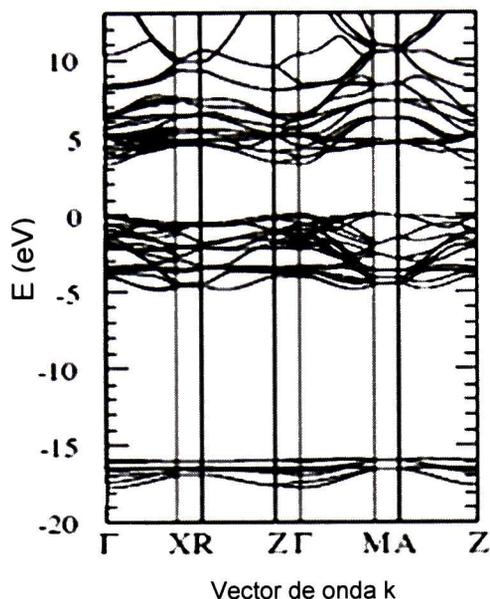


Fig. 2.14. Estructura de bandas de energía del TiO₂.

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos lo suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas [64].

2.7.2. Reflexión (R) y Transmisión (T)

Si se hace incidir una luz sobre la superficie lisa de un aislante o sobre la interface entre dos aislantes con índices de refracción diferentes, esta será reflejada y refractada. La Fig. 2.15 muestra las trazas de estos tres rayos.

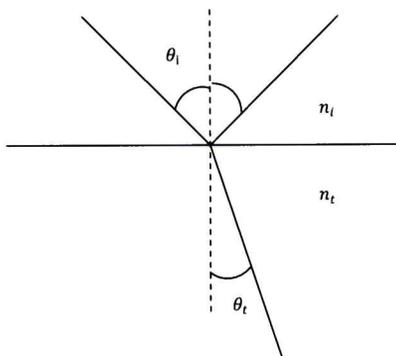


Fig. 2.15. Geometría de rayos de luz para reflexión y transmisión especular.

Los rayos incidentes, reflejados y refractados caen sobre el mismo plano de incidencia. El haz reflejado de la superficie plana y pulida, se propagará con un ángulo $\theta_r = -\theta_i$ igual al ángulo de incidencia (reflexión especular). La ley de reflexión es válida para cualquier superficie lo suficientemente lisa como para producir reflexión especular (por ejemplo, superficies con una rugosidad menor a 1/10 de la longitud de onda de la luz), el haz refractado o transmitido se propagará con un ángulo θ_t que sigue la ley de Snell:

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2.27)$$

donde n_i y n_t son los índices de refracción del aire y del medio incidente (vidrio) respectivamente.

La intensidad de los haces reflejado y refractados deben satisfacer el requerimiento de que los componentes paralelos de los campos eléctricos y magnéticos totales sean continuos a través de las fronteras del aislante. Estas relaciones dan origen a las ecuaciones de Fresnel.

A una incidencia normal ($\theta_i = \theta_t = 0$), los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión son

$$r_{||} = r_{\perp} = \frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \quad (2.28)$$

$$t_{||} = t_{\perp} = \frac{2n_i}{n_i + n_t} \quad (2.29)$$

La reflectancia (o coeficiente de reflexión), definida como la relación entre las intensidades de los haces reflejado e incidente, y la transmitancia (o coeficiente de transmisión) dada por la relación entre las intensidades de los haces transmitido e incidente, se obtienen de los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión:

$$R = r * r \quad (2.30)$$

$$T = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) t * t \quad (2.31)$$

Para una incidencia normal, la reflectancia (o reflectividad) R y transmitancia T pueden ser escritas como

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \left(\frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \right)^2 \quad (2.32)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{4n_i^2}{(n_i + n_t)^2} \left(\frac{n_t}{n_i} \right) \quad (2.33)$$

La transmitancia tiene un término adicional encerrado en paréntesis en la ecuación (2.31) debido al cambio en el índice de refracción entre los medios de incidencia y transmisión. Este término se cancela debido a la multiplicación con su inverso si hay otra interface presente y el haz óptico regresa al medio de incidencia.

Si se tiene un material cuyo coeficiente de absorción α no es despreciable, el índice de refracción es complejo $N_t = n_t + i\kappa$, donde κ es el coeficiente de extinción dado por $\kappa = \alpha\lambda/4\pi$, entonces la reflectividad y transmitancia a incidencia normal es:

$$R_1 = \frac{(n_i - n_t)^2 + \kappa^2}{(n_i + n_t)^2 + \kappa^2} \quad (2.34)$$

$$T = \frac{4n_i^2}{(n_i + n_t)^2 + \kappa^2} \left(\frac{n_t}{n_i} \right) \quad (2.35)$$

Debido a la diferencia en los requerimientos de continuidad para haces ópticos con diferentes polarizaciones, los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión con ángulos diferentes a la incidencia normal tienen ecuaciones diferentes. Para rastrear la polarización, es necesario distinguir entre las polarizaciones con el campo eléctrico en el plano de incidencia (paralelas, \parallel , o polarizaciones-p) de polarizaciones con el campo eléctrico normales al plano de incidencia (normales, \perp , o polarizaciones-s). Usando n_i y N_t para los índices de refracción de los medios de incidencia y transmisión respectivamente, los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión pueden ser escritos como sigue (ecuaciones de Fresnel):

$$\begin{aligned} r_s(\perp) &= \frac{n_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \\ r_p(\parallel) &= \frac{n_i \cos \theta_t - N_t \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} t_s(\perp) &= \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \\ t_p(\parallel) &= \frac{2n_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \end{aligned}$$

2.7.3. Elipsometría

La Elipsometría es una técnica óptica que analiza el cambio de polarización de la luz reflejada por la superficie de una muestra. Este análisis puede proveer información sobre propiedades dieléctricas, químicas y conductivas entre otras de un material. El dispositivo para realizar la elipsometría está compuesto por una fuente de luz polarizada que incide en la muestra y la reflexión especular llega al detector pasando por otro polarizador. La relación de la intensidad de la luz polarizada paralelamente al plano (r_p) y la luz polarizada perpendicular al plano (r_s) es igual a:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

la cual es expresada en término de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ ; donde Ψ es el cambio en la amplitud y Δ es la diferencia de fase entre las ondas p y s .

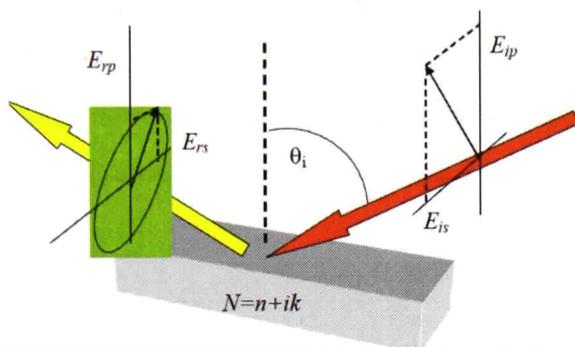


Fig. 2.16. Cambio de estado de polarización por reflexión.

En la elipsometría espectroscópica se miden estos valores como función de la longitud de onda, los cuales al ser utilizados conjuntamente con un modelo basado en la ley de Fresnel hacer posible la obtención de las constantes ópticas del material así como algunas propiedades de la película. Los coeficientes de Fresnel r_p y r_s están relacionados con el índice de refracción y el coeficiente de extinción de cada recubrimiento del sistema por la ley de Snell.

Los datos de Ψ y Δ que son determinados por el elipsómetro se comparan con los del modelo para obtener el mejor ajuste, lo cual queda determinado al minimizar el error medio cuadrático (MSE)

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N [(\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp})^2 + (\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp})^2]$$

donde N es el número de parejas (Ψ, Δ) , M el número parámetros variables y los superíndices mod y exp son los valores del modelo y del experimento, respectivamente.

2. ANTECEDENTES

El error en las predicciones del modelo se cuantifican en términos de las unidades de la variable calculada mediante la raíz del error cuadrático medio *RMSE* (por sus siglas en inglés: Root Mean Squared Error). Este indicador es usado frecuentemente y su definición viene dada por

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [O_i - P_i]^2}{N}}$$

donde O_i y P_i representan la muestra (de tamaño N) de los valores observados y los calculados por el modelo, respectivamente. En este caso un valor de $RMSE=1$ indica un ajuste perfecto.

Capítulo 3 OBJETIVOS

- Obtener películas delgadas de óxidos del sistema ZnO-SnO₂ y bicapas TiO₂-SnO₂ por la técnica de sol-gel.
- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas del sistema ZnO-SnO₂ y bicapas TiO₂-SnO₂.
- Determinar las fases cristalinas y amorfas presentes en las películas en función de los parámetros de crecimiento.
- Estudiar las propiedades ópticas de las películas de los óxidos del sistema ZnO-SnO₂ por reflexión, transmisión y elipsometría para determinar sus constantes ópticas, rugosidad y espesor.
- Estudiar la cinética de reacción en la fotodegradación del colorante azul de metileno usando como fotocatalizadores las películas obtenidas.
- Estudiar la cinética de reacción de las películas en función de los parámetros de depósito: temperatura de sinterizado y composición química.
- Correlacionar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de los óxidos en película delgada con su actividad fotocatalítica.

Capítulo 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Obtención de las soluciones precursoras $(\text{ZnO})_{1-x} + (\text{SnO}_2)_x$

La solución precursora fue preparada mediante la técnica de sol-gel [68]. Esta técnica permite obtener soluciones que den lugar a la elaboración de películas delgadas uniformes, adherentes al substrato y con una alta transmisión óptica. La solución precursora fue obtenida a partir de dos diferentes soluciones, una solución precursora de ZnO [69] y otra solución precursora de SnO_2 [70], tal como se muestra en la Fig. 4.1.

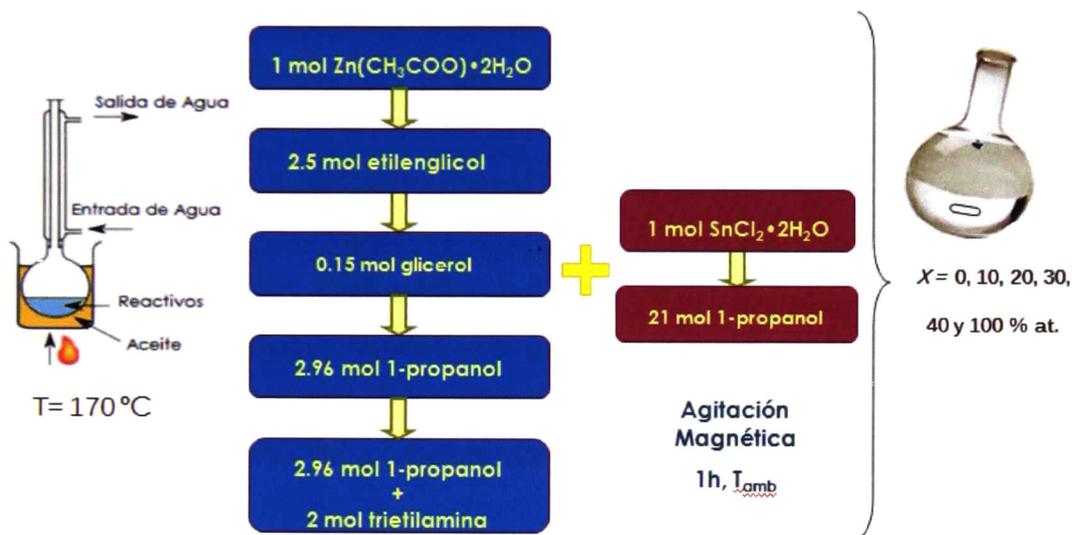


Fig. 4.1. Procedimiento para preparar soluciones precursoras por la técnica de sol-gel.

La solución 1 fue preparada en un matraz dentro de un baño de aceite a 170 °C y acoplado a un sistema de reflujo a 4 °C. Primero es necesario dar un tratamiento de secado al acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) antes de elaborar la solución para eliminar la humedad que pudiera tener el reactivo. El secado se lleva a cabo durante aproximadamente 8 horas dentro de una mufla en atmósfera de aire a 90 °C. Una vez llevado a cabo este procedimiento, por cada mol de acetato de Zn dihidratado se agregan en el matraz 2.5 moles de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Esta mezcla debe permanecer en el baño de aceite hasta lograr la disolución completa del acetato de Zn dihidratado en el etilenglicol. Una vez lograda la disolución, se retira el matraz del baño de aceite y del

sistema de reflujo para incorporar 0.20 moles de glicerol ($C_3H_8O_3$), 3 moles de 1-propanol (C_3H_8O) y finalmente se agrega una mezcla de 3 moles de 1-propanol con 2 moles de trietilamina ($C_6H_{15}N$) por cada mol del acetato de Zn dihidratado en la solución, empleando agitación manual a temperatura ambiente hasta que la incorporación de todos los componentes de la solución sea completa y homogénea.

La solución 2 fue preparada a partir de una sal de cloruro de estaño (II) dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), donde por cada mol de cloruro de estaño (II) dihidratado se agregaron 21 moles de 1-propanol (C_3H_7OH), este procedimiento se lleva a cabo con agitación magnética y a temperatura ambiente hasta que la sal se haya disuelto completamente.

Finalmente, se obtuvieron soluciones a partir de la mezcla de las soluciones 1 y 2; con diferentes contenidos atómicos de estaño (X) de 0, 10, 20, 30, 40 y 100 % at. Las mezclas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con agitación magnética vigorosa obteniendo así mezclas transparentes y libres de precipitados. Los porcentajes de concentración de Zn en las soluciones precursoras son entonces 100-X.

4.2. Obtención de las soluciones precursoras para la elaboración de bicapas de TiO_2/SnO_2

Se prepararon soluciones precursoras de TiO_2 y SnO_2 mediante la técnica de sol-gel. La solución precursora de TiO_2 fue preparada utilizando como fuente de titanio el isopropóxido de titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), en donde por cada mol de isopropóxido de Ti se utilizaron 3 moles de agua destilada (H_2O), 0.4692 moles de ácido nítrico (HNO_3) y 36.46 moles de etanol. Cabe señalar que el isopropóxido de Ti es un reactivo que se descompone en atmósfera de aire por lo que es necesario que su manejo se lleve a cabo dentro de una atmósfera inerte, en este caso se utiliza una caja de guantes acoplada a un tanque de nitrógeno (N_2). Primero en un matraz 1 se mezclan el agua destilada, el ácido nítrico y la mitad de los moles de etanol (~18.23 mol), esta mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera abierta. Posteriormente, el matraz 1 es colocado dentro de la caja de guantes (atmósfera de N_2) junto con un matraz 2 en donde se lleva a

cabo la mezcla del isopropóxido de Ti con la otra mitad de los moles de etanol con agitación magnética. Finalmente dentro del matraz 2 se vierte la mezcla contenida en el matraz 1 y se continúa la agitación magnética hasta que se incorpore bien la mezcla. Una vez mezclados todos los reactivos, se obtiene una solución transparente y estable en atmósfera abierta. Lo anterior se esquematiza en la Fig. 4.2.

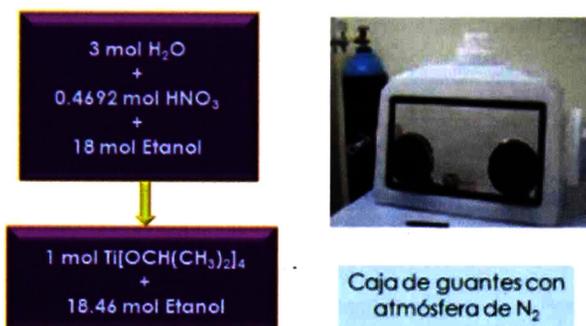


Fig. 4.2. Esquema de preparación de solución precursora de TiO₂ y caja de guantes con atmósfera de N₂ utilizada en el proceso.

La solución precursora de SnO₂ fue preparada a partir de una sal de cloruro de estaño (II) dihidratado (SnCl₂•2H₂O), donde por cada mol de cloruro de estaño (II) dihidratado se agregaron primero 20 moles de etanol (C₂H₆O) para disolver la sal, después 0.20 mol de glicerol y finalmente se agrega muy lentamente una mezcla de 20 moles de etanol con 0.35 mol de trietilamina. El procedimiento se lleva a cabo con agitación magnética vigorosa y a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora (Fig. 4.3).

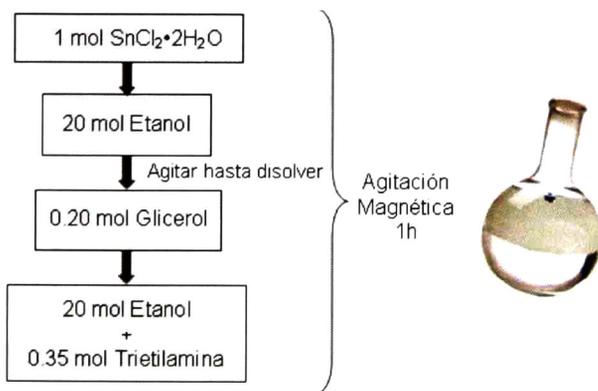


Fig. 4.3. Diagrama del procedimiento de elaboración de la solución de SnO₂.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Tabla 4.1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de interés de los reactivos utilizados en la elaboración de las soluciones precursoras.

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas de los reactivos utilizados en la elaboración de soluciones.

NOMBRE DEL REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD (g/cm ³)	MARCA
Isopropóxido de titanio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284.86	0.955	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.790	Merck
Ácido Nítrico	HNO ₃	63.01	1.410	J. T. Baker
Agua desionizada	H ₂ O	18.00	1.000	---
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.1	1.230	Merck
Trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	101.19	0.730	Merck
Acetato de zinc dihidratado	C ₄ H ₆ O ₄ Zn•2H ₂ O	219.49	---	Merck
Etilenglicol	C ₂ H ₂ (OH) ₂	62.07	1.110	Merck
1-Propanol	C ₃ H ₇ OH	60.1	0.802	J. T. Baker
Cloruro de estaño (II) dihidratado	SnCl ₂ •2H ₂ O	225.63	2.710	J. T. Baker

4.3. Obtención de las películas delgadas por el método de inmersión-remoción

Una vez obtenida las diferentes soluciones precursoras se recubrieron sustratos de vidrio portaobjetos previamente lavados, desengrasados y atacados químicamente. Las soluciones precursoras fueron envejecidas 24 horas antes de realizar los recubrimientos. Para obtener las películas delgadas se utilizó el método de inmersión-remoción a una velocidad contante de sacado, este método es ilustrado en la Fig.4.4. Los recubrimientos se llevaron a cabo con un sistema de inmersión, él cual está dentro de una caja de acrílico a fin de evitar que corrientes de aire afecten el proceso de elaboración de los recubrimientos.

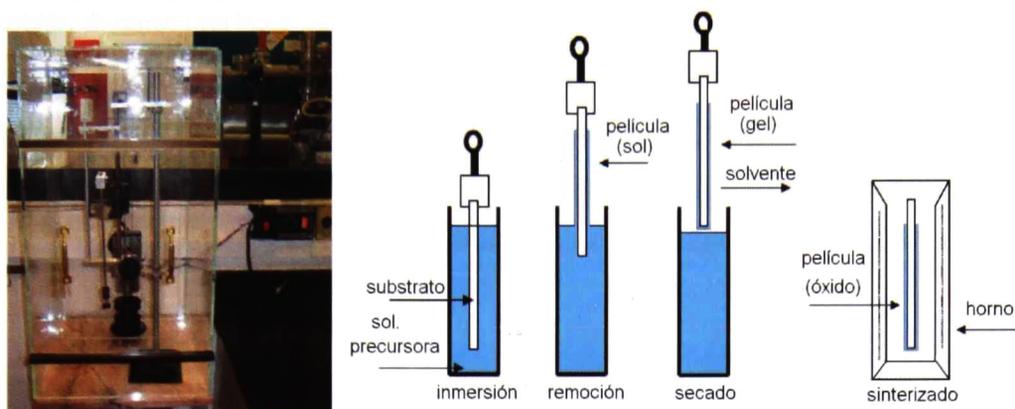


Fig. 4.4. Proceso de inmersión-remoción y tratamiento térmico.

Una vez que se aplica el recubrimiento sobre el sustrato de vidrio se le da a éste un tratamiento térmico de secado (T_{secado}) y un tratamiento térmico de sinterizado (T_s). Para cada sistema elaborado en este trabajo se utilizaron diferentes velocidades de sacado, temperaturas de secado y temperaturas de sinterizado, los cuales para cada caso serán descritos a continuación:

4.3.1. Películas del sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a bajas temperaturas

En las películas delgadas elaboradas a partir de las soluciones precursoras de ZnO y SnO_2 se varió la concentración de estaño en la solución de 10, 20, 30 y 40 % at. Estas variaciones de estaño se manejan en lo sucesivo como $\text{Zn:Sn}(90:10)$, $\text{Zn:Sn}(80:20)$, $\text{Zn:Sn}(70:30)$ y $\text{Zn:Sn}(60:40)$; en donde se hace referencia al contenido de zinc respecto al contenido de estaño (Zn:Sn) en la solución. También se elaboraron películas delgadas de ZnO y SnO_2 puros; por lo tanto, se elaboraron películas con seis diferentes composiciones químicas.

En la obtención de las películas delgadas con las composiciones antes mencionadas se utilizó una velocidad de sacado constante $V_{\text{sacado}} = 2 \text{ cm/min}$. Una vez que se aplicó el recubrimiento sobre el sustrato de vidrio se somete éste a un tratamiento térmico de secado a una temperatura de $T_{\text{secado}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora dentro de una mufla en atmósfera de aire y posteriormente se le da un tratamiento térmico de sinterizado T_s

también durante una hora dentro de la misma mufla donde se realiza el secado. Para este sistema se utilizaron tres diferentes temperaturas de sinterizado de 450, 500 y 550 °C, dando lugar a un total de dieciocho diferentes películas. Es importante mencionar que las películas delgadas elaboradas están conformadas con seis recubrimientos y que cada recubrimiento aplicado fue sometido al tratamiento térmico descrito anteriormente.

4.3.2. Películas de sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a altas temperaturas

En la elaboración de estas películas se manejaron las composiciones de Zn:Sn(90:10), Zn:Sn(80:20), Zn:Sn(70:30) y Zn:Sn(60:40). En este caso se recubrieron sustratos de silicio (100) los cuales fueron sometidos a un proceso de limpieza para su posterior utilización. Las películas delgadas tienen 3 recubrimientos y en su elaboración se empleó una velocidad de sacado $V_{\text{sacado}} = 2$ cm/min, cada recubrimiento fue secado a 100 °C durante una hora y posteriormente fue sinterizado durante una hora dentro de una mufla en atmósfera de aire. Las temperaturas de sinterizado estudiadas fueron de 700 y 900 °C.

4.3.3. Bicapas de TiO₂/SnO₂

Una vez obtenidas las soluciones precursoras se elaboraron películas de TiO₂ y SnO₂ con seis capas y bicapas de estos óxidos por el método de inmersión-remoción a una velocidad constante de 6 cm/min en sustratos de vidrio porta objetos. En el caso de las bicapas se estudiaron cuatro diferentes configuraciones en donde para la primera configuración se recubrieron sustratos de vidrio con 2 capas de SnO₂ y posteriormente se recubrieron con 2 capas de TiO₂ dando lugar un sistema vidrio + 2 capas de SnO₂ + 2 capas de TiO₂. También se elaboraron películas siguiendo esta última configuración pero en lugar de 2 capas se recubrieron con 3 capas de cada uno de los óxidos. Además, se obtuvieron bicapas con las siguientes configuraciones vidrio + 2 capas de TiO₂ + 2 capas de SnO₂ y finalmente vidrio + 3 capas de TiO₂ + 3 capas de SnO₂ tal como se muestra en la Fig.4.5. Todas las películas fueron sinterizadas a 450 °C durante 1 hora en atmósfera de aire.

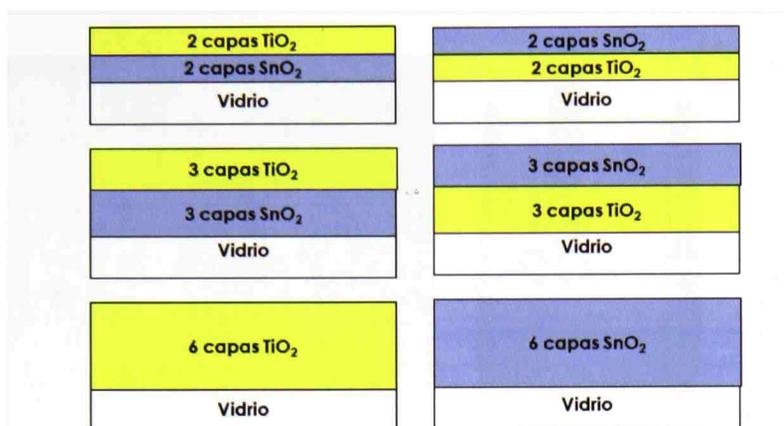


Fig. 4.5. Serie de bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ elaboradas.

Es importante mencionar a detalle el procedimiento que se sigue en la elaboración de las películas de TiO_2 , debido a que los tratamientos térmicos se llevan a cabo de manera diferente a las películas descritas con anterioridad. En este caso cada vez que se aplica una capa se hace un secado de ésta dentro de una mufla a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 2 minutos, después se deja enfriar el recubrimiento para continuar aplicando las siguientes capas y así sucesivamente hasta se obtenga el número de capas deseado. Posteriormente, se efectúa el tratamiento térmico de secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora en atmósfera abierta y se sigue con el sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Cabe señalar que la velocidad de sacado utilizada fue de 6 cm/min .

Las películas delgadas de SnO_2 se obtuvieron utilizando una velocidad de sacado de 6 cm/min y para obtener este óxido cada recubrimiento fue secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora y posteriormente fue sinterizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora dentro de una mufla en atmósfera de aire.

4.4. Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ radiación, 1.5406 \AA) y usando un aditamento para películas delgadas.

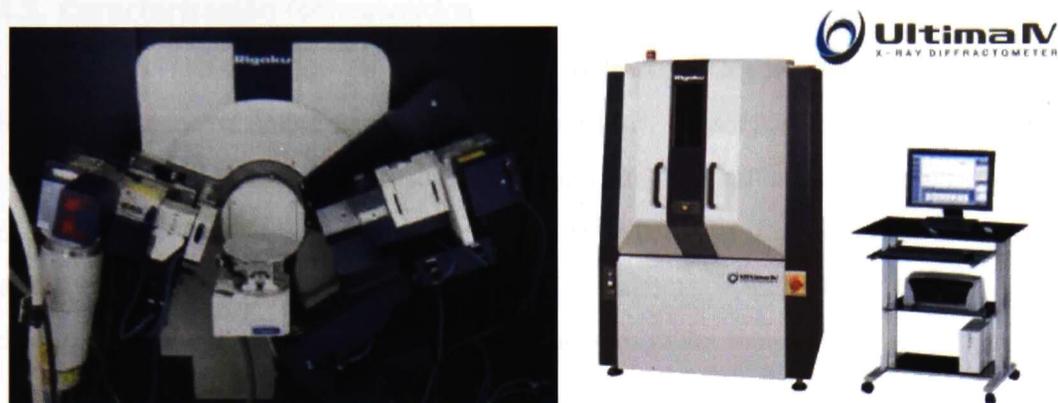


Fig. 4.6. Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV.

El intervalo de barrido utilizado para cada tipo de película se presenta en la Tabla 4.2, van de 15 a 80° en 2θ , dependiendo del tipo de muestra, en pasos de 0.02° con un tiempo de paso de 0.5 segundos para todas las medidas. El ángulo de incidencia utilizado fue de 0.5°; la identificación de las fases se realizó con el software *JADE v8.5* (Materials Data Inc.) y la base de datos de patrones de difracción de la *ICDD-PDF2-2007* (International Centre for Diffraction Data).

Tabla 4.2. Parámetros utilizados en el difractómetro de rayos X para la medición de las muestras.

MUESTRAS	ÁNGULO INICIAL (GRADOS)	ÁNGULO FINAL (GRADOS)
Sistema ZnO-SnO ₂ a bajas temperaturas	20	70
Sistema ZnO-SnO ₂ a altas temperaturas	15	80
TiO ₂ , SnO ₂ y Bicapas de TiO ₂ /SnO ₂	20	60

En el caso de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a altas temperaturas se determinaron las fases cristalinas presentes y se determinaron los porcentajes en peso de cada una de las fases cristalinas por el método de Pawley, para ello se utilizó la función de ajuste total al patrón (Whole Pattern Fitting). Con la obtención de los porcentajes en peso de las fases cristalinas fue posible calcular los porcentajes atómicos de éstos.

4.5. Caracterización fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas fue cuantificada a partir del fotoblanqueo del colorante azul de metileno (AM) en solución acuosa. Para llevar a cabo este procedimiento es necesario hacer una curva de calibración con soluciones de concentraciones de AM conocidas, la cual nos sirve para determinar las concentraciones de las muestras por comparación con la curva de calibración. Cuando se elabora la curva de calibración es posible obtener las concentraciones de las muestras debido a que existe una relación lineal de la absorbancia con la concentración (Fig. 4.7).

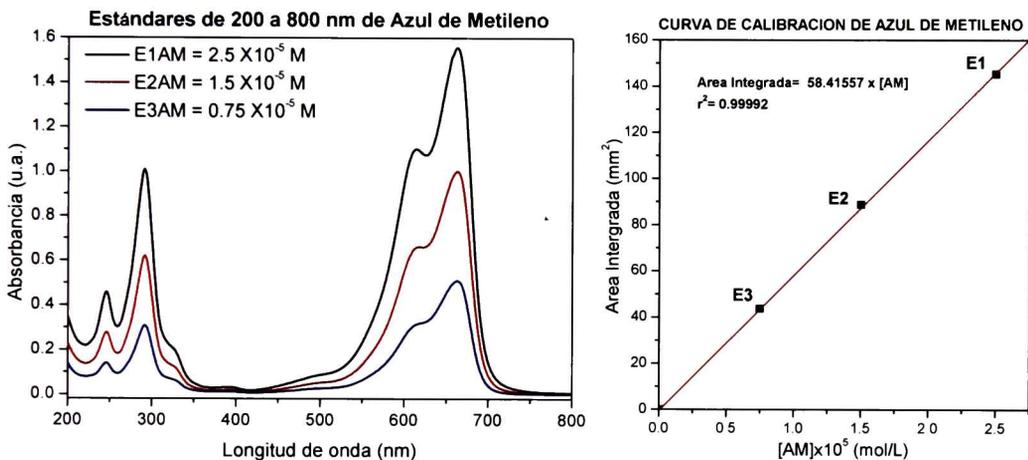


Fig. 4.7. Medidas de absorbancia de soluciones de AM con concentraciones conocidas y curva de calibración de AM.

Para determinar la concentración normalizada residual de AM se tomaron medidas de absorbancia de las soluciones con un espectrofotómetro marca Agilent 8453 UV-Visible en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se utilizaron celdas de cuarzo de dimensiones 1 cm x 1 cm x 4 cm y dentro la celda se colocaron 3 mL de una solución de AM con una concentración inicial de $[AM]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/L. Dentro de la celda de cuarzo se coloca una muestra de película de forma rectangular con un área de 2 cm². La solución de AM se irradia con una lámpara germicida G15T8 con potencia de 15 W como fuente de radiación UV. La distancia que hay entre la celda de cuarzo y la lámpara germicida es de 4

cm y los tiempos de exposición empleados fueron de 1 a 5 horas con intervalos de una hora (Fig. 4.8).

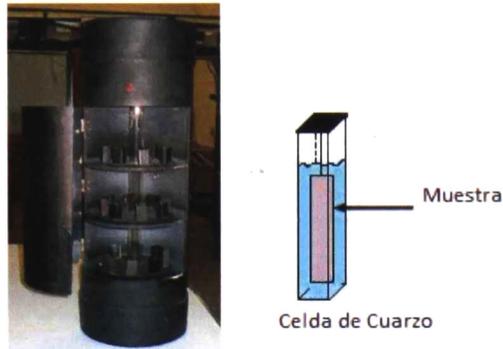


Fig. 4.8. Reactor con lámpara de luz UV y arreglo celda-solución-película.

4.6. Caracterización óptica

4.6.1. Espectrofotómetro UV-Vis

Las medidas ópticas de absorbancia y de transmitancia de las películas delgadas elaboradas se obtuvieron con un espectrofotómetro de doble haz marca Perkin-Elmer modelo Lamda-2 en el intervalo de longitud de onda ultravioleta-visible (UV-Vis) de 200 a 1100 nm empleando una resolución de 2nm y una velocidad de barrido de 240 nm/min (Fig. 4.9).



Fig. 4.9. Espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, de la marca Perkin-Elmer modelo Lambda-2.

Al realizar las medidas de absorbancia se utilizó el sustrato de vidrio como línea base, con la finalidad de eliminar la contribución de éste y obtener únicamente la absorbancia de la película. En el caso de las medidas de transmitancia se tomó el aire como línea base y se

midió la película más el substrato de vidrio, por lo que la transmitancia medida en este trabajo corresponde a la contribución de la película más el sustrato.

4.6.2. FilmTek™ 3000

El FilmTek™ 3000 (Fig. 4.10) es un equipo donde se realizan medidas de transmisión y reflexión de películas delgadas, además este equipo es ideal para realizar mediciones de las constantes ópticas de películas delgadas depositadas en sustratos transparentes. Con el uso del FilmTek™ 3000 es posible determinar los espesores de las películas, índices de refracción, coeficientes de extinción y la rugosidad superficial de las películas. Este equipo combina espectrómetros de fibra óptica con un software de modelado de materiales patentado por Scientific Computing International (SCI) para proveer una herramienta confiable y accesible para la medición simultánea de espesores, índice de refracción y coeficiente de extinción [71].



Fig. 4.10. Equipo de medición de espectros FilmTek™ 3000.

4.6.3. Elipsómetro

Las mediciones fueron realizadas con un elipsómetro de la marca Horiba modelo UVISEL DH-10 (Fig.4.11) y se efectuó con un ángulo de incidencia de 70°.

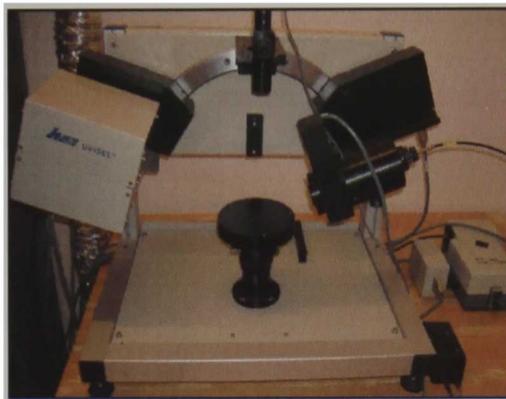


Fig. 4.11. Elipsómetro Horiba UVISSEL DH-10.

La elipsometría no mide las constantes ópticas de las películas delgadas directamente; sin embargo, Ψ y Δ son funciones de estas características. El espesor de la película delgada y sus constantes ópticas son conocidos a través de un análisis basado en un modelo que hace uso de los coeficientes de reflexión de Fresnel, la ley de Snell, entre otras. El proceso de análisis de datos es el siguiente:

1. Tomar mediciones (datos experimentales), construir un modelo físico para describir a la muestra. En los casos de estudio de esta tesis el modelo físico que describe mejor a las películas delgadas es considerar a éstas como multicapas, de esta forma cada fase del material posee sus propias propiedades ópticas.
2. Usar la estructura del modelo para predecir datos de la teoría (datos generados del modelo).
3. Comparar los datos generados y experimentales, ajustar los parámetros del modelo para minimizar la diferencia (ajuste de datos) [72].

El análisis de datos ópticos incluye la construcción de un modelo que represente a la muestra bajo estudio. En el caso de las películas estudiadas del sistema ZnO-SnO₂ se realizó un modelo diferente para cada caso de estudio dependiendo del número de recubrimientos de la muestra (Fig. 4.12), en donde cada capa de material denso se intercala con una capa mixta constituida de material denso y vacío que representan las interfaces porosas. Finalmente, la última capa se representa también como una capa

mixta de material denso y vacío para que de esta manera se modele la rugosidad de la superficie de la película estudiada.

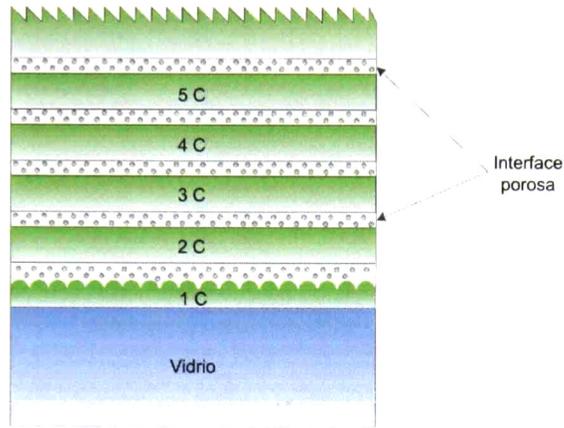


Fig. 4.12. Diagrama del modelo para evaluar las películas delgadas multicapas sobre sustrato de vidrio.

4.7. Caracterización morfológica

La caracterización de la morfología de las películas delgadas se realizó con un microscopio tipo JSPM-5200 Environmental Scanning Probe Microscope marca JEOL (Fig. 4.13). Este microscopio está diseñado para ser usado con gran versatilidad en el análisis de muestras. Las características principales de este equipo es que pueden ser usados desde ambiente normal, atmósfera controlada, líquido o de vacío. Esto significa que el JSPM-5200 tiene la capacidad única de observar las superficies de sus ambientes nativos, y también para medir las propiedades físicas y capacidad de observar los fenómenos dinámicos. El modo de análisis utilizado para estudiar la morfología de las películas delgadas fue el de microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo contacto.



Fig. 4.13. Microscopio JEOL JSPM 5200.

Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450°C, 500°C y 550°C

5.1.1. Propiedades estructurales

En la Fig. 5.1 se presentan los difractogramas de rayos x de las películas delgadas sinterizadas a (a) 450 °C, (b) 500 °C y (c) 550 °C, en donde los patrones de difracción de rayos x de las tres series de muestras estudiadas tiene valores de X (contenido de estaño atómico en la solución precursora) de 0 hasta 100 %.

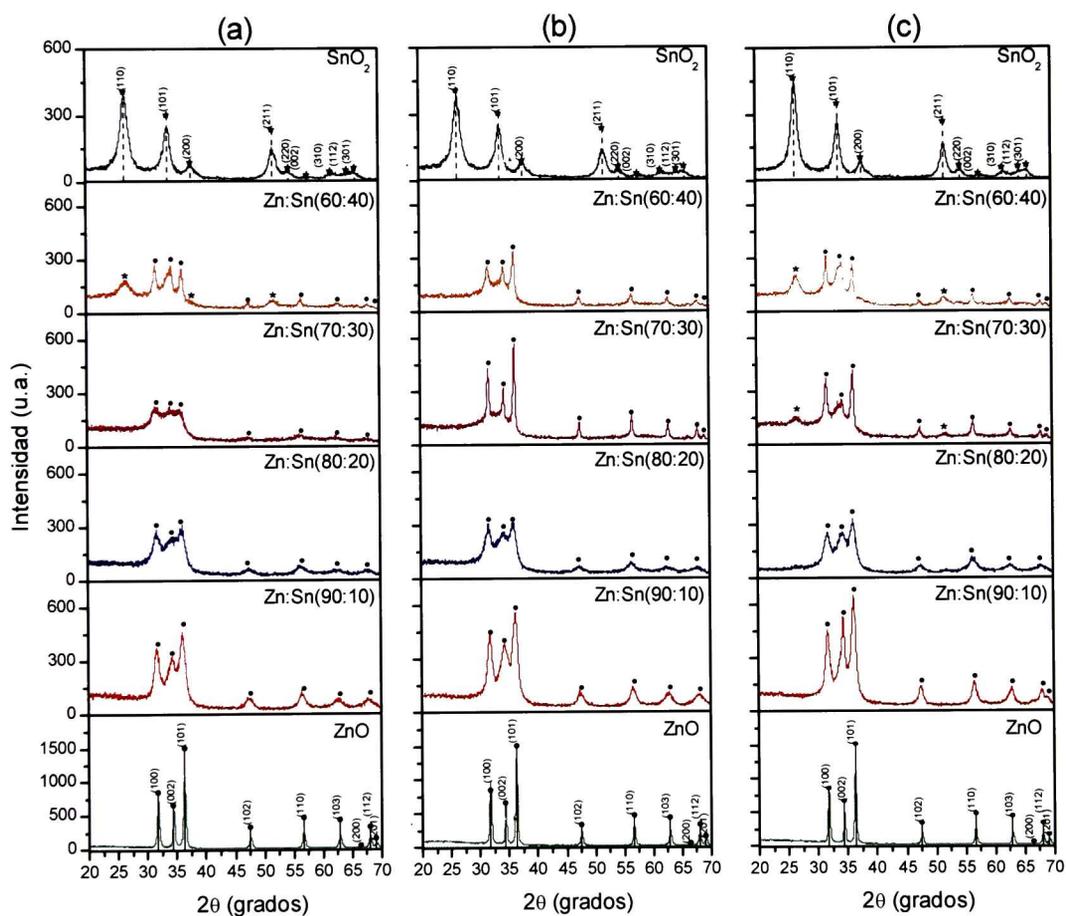


Fig. 5.1. Patrones de difracción de rayos x de películas delgadas policristalinas del sistema ZnO-SnO₂, sinterizadas a: (a) 450 °C, (b) 500 °C y (c) 550 °C.

Se puede observar que la cristalinidad de las películas aumenta a medida que la temperatura de sinterizado aumenta debido a que los picos de difracción se van haciendo más agudos e intensos. Para $X = 0\%$ y $X = 100\%$ se forman la estructura cristalina wurtzita del ZnO y la estructura cristalina tetragonal-rutilo para el SnO₂ respectivamente. El SnO₂ puede obtenerse en fase cristalina cuando se crece o se sinteriza a temperaturas iguales o mayores a los 300 °C [73].

Se puede observar que en las tres series de muestras de los sistemas de mezclas predominan los cristales de ZnO. En el caso del SnO₂ este es escasamente formado, lo que sugiere que para algunos valores de X el SnO₂ se encuentra en fase amorfa. El SnO₂ cristalino para $X \neq 100\%$ se presenta únicamente cuando $X = 30\%$ y 40% , esto es que para concentraciones de ZnO del 70 % y 60 % respectivamente, en ambos casos cuando la temperatura de sinterizado es $T_s = 450\text{ °C}$ y 550 °C . Para $X = 10\%$ y 20% , el SnO₂ no cristaliza, en este caso el SnO₂ amorfo provoca desorden en el volumen de la película delgada, ya que hace que los picos de reflexión de rayos X se hagan más anchos. Este comportamiento se debe a que la temperatura de cristalización para el SnO₂ es mayor que la del ZnO, en ambos casos para películas preparadas por la técnica de sol-gel [69-70, 74-75]. Lo mismo ocurre cuando se preparan polvos de ZnO-SnO₂ por el método de coprecipitación [76]. Para $X = 30\%$ y 40% , la formación de cristales de SnO₂ reduce el desorden y los picos de difracción de rayos X se vuelven más agudos. En las muestras estudiadas no hay formación de soluciones sólidas del tipo $Zn_{(100-X)/100}Sn_XO_{(100+X)/100}$, el ZnO y el SnO₂ son segregados como fases separadas. Para temperaturas mayores de crecimiento y/o sinterizado se obtiene la fase Zn₂SnO₄, la cual también se forma de manera separada del ZnO y del SnO₂ [77].

5.1.2. *Propiedades ópticas*

En la Fig. 5.2 se muestran los espectros de transmisión de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C. De manera general, todos los

espectros tienen un borde de absorción abrupto, el cual es característico de un material con un ancho de banda prohibida directo (E_g).

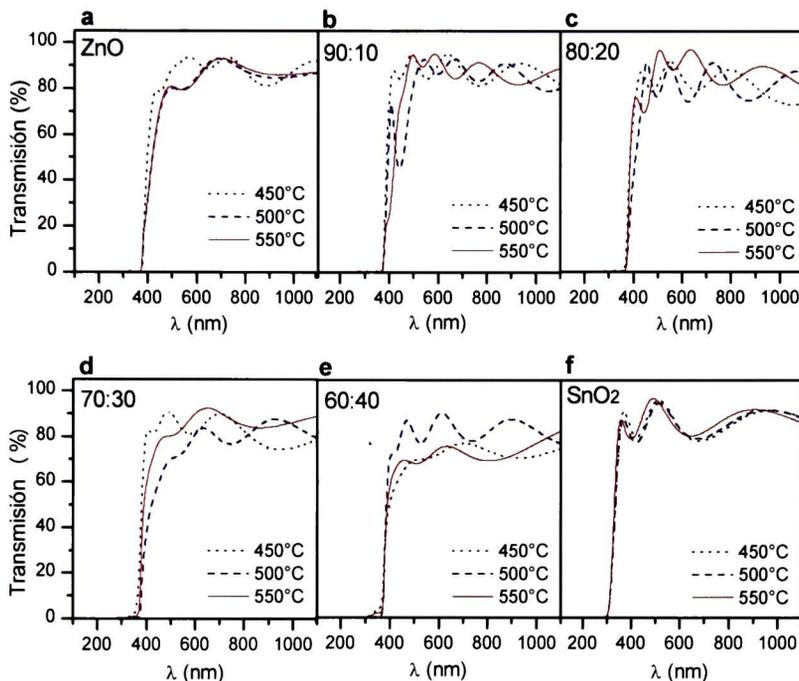


Fig. 5.2. Espectros de transmisión óptica de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450, 500 y 550 °C.

En la Fig. 5.2.a se muestran los espectros de transmisión de las películas delgadas de ZnO sinterizadas a las diferentes temperaturas estudiadas. Todos los espectros poseen un borde de absorción abrupto cerca de los 380 nm, el cual es característico del ZnO intrínseco. Las películas delgadas sinterizadas a 450 °C presentan más oscilaciones de interferencia que aquellas sinterizadas a mayores temperaturas debido a que estas películas son más gruesas. A mayores temperaturas de sinterizado (500 °C y 550 °C) los espectros de transmisión son muy similares, lo que indica que tienen espesores similares. Este hecho puede ser atribuido a la completa densificación de las películas lograda a los 500 °C ó a mayores temperaturas. Los espesores de las películas delgadas se encuentran en el intervalo de los 350-70 nm (medidos por perfilometría), dependiendo de la

temperatura de sinterizado y de la composición Zn:Sn. Todas las películas muestran una alta transmisión óptica cercana al 90 %. En los espectros de transmisión óptica de la Fig. 5.2.b-e, es evidente que no hay un cambio en el borde de absorción con la incorporación de estaño en las soluciones precursoras. También se observan oscilaciones de interferencia, sin embargo el número de oscilaciones disminuye con el contenido de estaño debido a que hay una disminución en el espesor de las películas. La solución precursora de SnO₂ es menos viscosa que la solución precursora del ZnO, por lo tanto cuando el contenido de estaño aumenta en las soluciones precursoras del sistema ZnO-SnO₂ las películas delgadas resultantes tienen un menor espesor. De los espectros de transmisión es posible observar una disminución en la transmisión óptica de las películas con mayores contenidos de Sn. Las películas Zn:Sn(60:40) presentan el valor más bajo de transmisión alrededor del 70 %. La disminución de la transmisión óptica en las películas con mayores contenidos de Sn es atribuida a la disminución de los tiempos de gelación de las soluciones precursoras y a que las soluciones van presentando precipitados a medida que envejecen. Para estas películas, más adelante se discute un efecto de anti reflexión en el intervalo de los 300 a los 370 nm.

Los valores de E_g efectivos para estas películas delgadas son obtenidos de los espectros de absorbancia, los cuales permiten el cálculo de los coeficientes de absorción (α). Los valores de E_g para materiales con un ancho de banda prohibida directa son calculados a partir de la gráfica de $(\alpha hv)^2$ en función de la energía de los fotones (hv) y por la extrapolación de la parte lineal de las curvas hasta la intersección con el eje de la energía de los fotones. (cuando $(\alpha hv)^2 = 0$). La Fig. 5.3 muestra un ajuste lineal del el cálculo de E_g para las películas delgadas Zn:Sn(80:20) a las diferentes temperaturas de sinterizado.

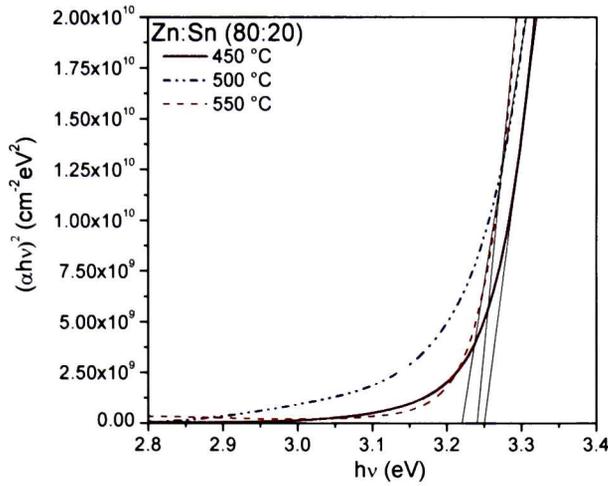


Fig. 5.3. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ y ajuste lineal para las películas delgadas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a diferentes temperaturas.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de E_g para las películas del sistema ZnO-SnO₂ con diferentes contenidos de estaño y sinterizadas a diferentes temperaturas. A partir de los valores obtenidos, se puede ver que el contenido de Sn así como la temperatura no causan un cambio importante en los valores de E_g , con respecto al valor obtenido en las películas delgadas de ZnO de 3.2 eV [69, 78]. Por otra parte, los valores de E_g calculados para las películas de SnO₂ se encuentran dentro de los valores encontrados en la literatura [70].

Tabla 5.1. Valores de E_g para las películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a diferentes temperaturas.

Material	E_g (eV)		
	450 °C	500 °C	550 °C
ZnO	3.21	3.22	3.23
Zn:Sn(90:10)	3.24	3.23	3.21
Zn:Sn(80:20)	3.25	3.22	3.24
Zn:Sn(70:30)	3.28	3.23	3.20
Zn:Sn(60:40)	3.28	3.27	3.19
SnO ₂	3.83	3.82	3.85

5.1.2.1. Películas sinterizadas a 500°C estudiadas con el FilmTek™ 3000

En la Fig. 5.4 se presentan los espectros de trasmisión y reflexión de películas delgadas de ZnO, SnO₂ y películas del sistema ZnO-SnO₂, sinterizadas a 500 °C sobre sustratos de vidrio portaobjetos. Los espectros presentados fueron obtenidos con el FilmTek™ 3000, las películas fueron medidas en diferentes zonas, haciéndose un total de 4 mediciones por muestra.

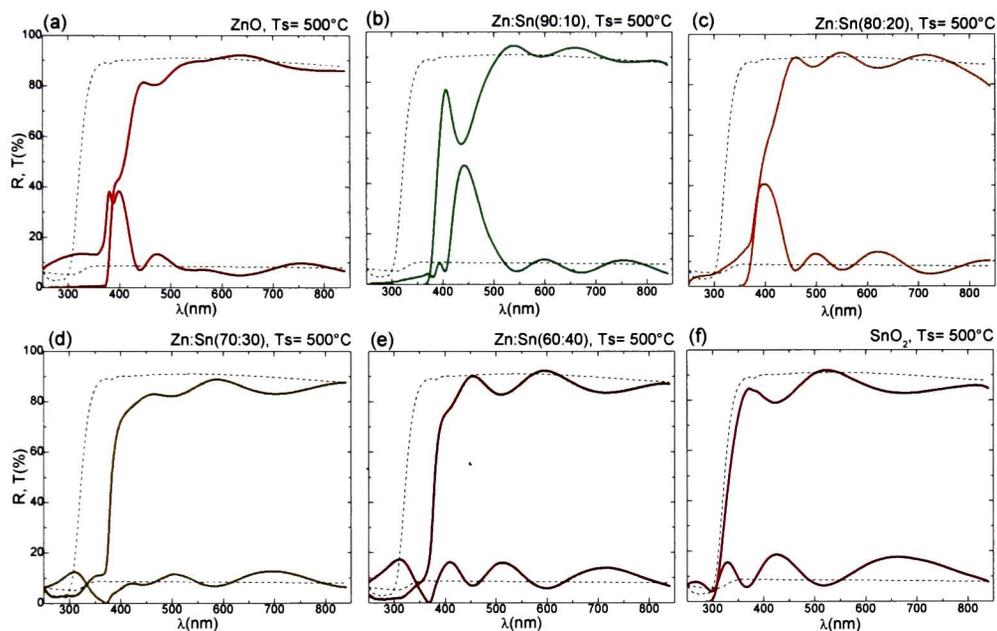


Fig. 5.4. Espectros de reflectancia y transmitancia de películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ y películas delgadas de ZnO y SnO₂ sinterizadas a 500 °C, sobre sustrato de vidrio (línea punteada).

Las muestras son homogéneas en la superficie, es decir que no hay mucha variación en el espesor, debido a que los espectros presentan muy ligeras o casi nulas variaciones de una medición a otra. Por otra parte, se observa que los máximos de interferencia de los espectros de transmisión pasan por arriba del espectro de transmisión del sustrato de vidrio y que los mínimos de los espectros de reflexión pasan por debajo del espectro de reflexión del vidrio lo que revela un efecto multicapa de las películas es decir que a pesar de que las muestras presentan homogeneidad en los espesores esto no indica que el material se encuentre distribuido homogéneamente dentro de la película, es decir pueden

coexistir islas de diferentes materiales o bien que uno de los materiales segregue al otro hacia la superficie por lo que el estudio de estos óxidos resulta más complejo debido al efecto multicapa. Estos espectros presentan efecto de interferencia debido al espesor de las películas a longitudes de onda mayores que las del borde de absorción; además se puede apreciar que los espectros de transmisión y reflexión son complementarios.

En la figura anterior también se observa que los espectros del sistema ZnO-SnO₂ y el espectro del ZnO presentan un borde de absorción abrupto alrededor de 385 nm, es decir estas películas tienen un E_g muy similar. Por otra parte, en el caso del SnO₂ se observa que el borde de absorción está alrededor de los 330 nm por lo que el valor del E_g es mayor que las demás películas, tal como se puede apreciar en la Tabla 1. En la Fig. 5.4 (a), (b) y (c) se observa que los espectros de reflexión de las películas entre los 400 y los 450 nm presentan un reforzamiento de la reflexión, en estas películas elaboradas a partir de soluciones con bajas concentraciones atómicas de Sn se observa que ópticamente se comportan como el ZnO. Por otra parte, en la Fig. 5.4 (d) y (e) se observa un efecto de anti reflexión cerca de los 300 nm, este efecto también se observa en la Fig.5.4 (f) cerca de los 270 nm por lo tanto cuando se tiene mayor contenido de Sn en la película es más notorio este efecto. Además en los espectros de reflexión de la Fig. 5.4 (d) y (e) se puede observar que los valores de reflectancia son muy cercanos a cero (~ 380 nm) lo cual revela el efecto multicapa de las películas delgadas.

5.1.2.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido: Películas multicapas

Debido a que los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ ($T_s = 500$ °C) revelan una estructura multicapa, se realizaron medidas con el microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios para corroborar esta hipótesis. En la Fig. 5.5 se presentan las micrografías a 50000x correspondientes a una película de ZnO elaborada con 5 recubrimientos, en donde se puede observar que existen interfaces dentro de la película las cuales se forman entre cada uno de los recubrimientos. Estas interfaces son atribuidas al método que se utiliza en la elaboración de las películas,

en este caso el método de inmersión-remoción. Cada vez que se aplica un recubrimiento se da un tratamiento térmico a la película lo cual ocasiona que se formen interfaces claramente definidas dentro de las películas.

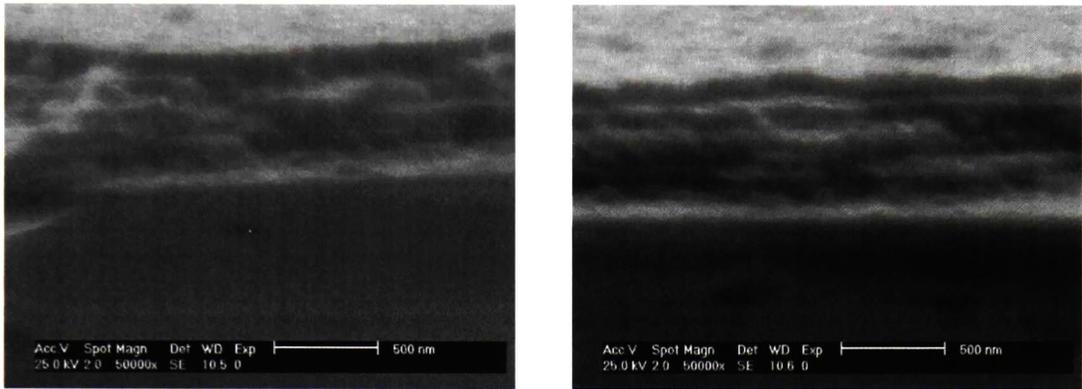


Fig. 5.5. Micrografías a 50000x de una película de ZnO con 5 recubrimientos, sinterizada a 500°C.

En la Fig. 5.6 se presentan las micrografías a diferentes magnificaciones (25000x y 50000x) que corresponden a una película Zn:Sn(80:20) constituida de 6 recubrimientos y sinterizada a 500 °C, en ambas micrografías se pueden observar las interfaces que se forman entre cada uno de los recubrimientos y también se puede apreciar que los recubrimientos tienen espesores similares.

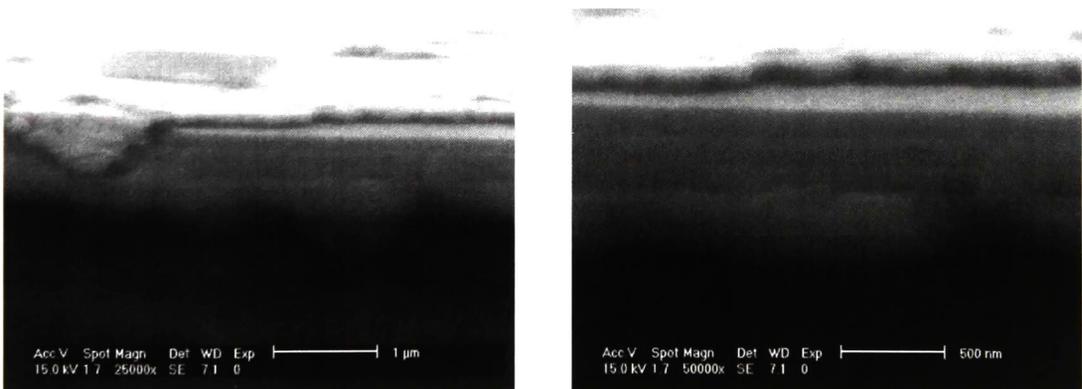


Fig. 5.6. Micrografías de una película Zn:Sn(80:20) con 6 recubrimientos, sinterizada a 500 °C.

Magnificación: lqz. 25000x, der. 50000x.

Finalmente, las interfaces observadas en las imágenes de SEM de las películas ZnO con 5 capas y Zn:Sn(80:20) con 6 capas permiten afirmar que el estudio de las propiedades ópticas con el uso del FilmTek™ 3000 describe adecuadamente la estructura multicapa de las películas.

5.1.2.2. Análisis de espectros experimentales

En esta sección se presenta el análisis de los espectros obtenidos con el FilmTek™ y con el elipsómetro cuando son estudiados con el software Film Wizard™. Este programa de computadora nos permite hacer ajustes con los espectros para poder así obtener los espesores y rugosidades de películas delgadas. Las películas estudiadas en esta sección son películas sinterizadas a 500 °C de ZnO con 1, 3 y 5 recubrimientos y películas de Zn:Sn(80:20) con 2, 3 y 6 recubrimientos. Se seleccionaron estas películas con la finalidad de estudiar su estructura multicapa a partir de sus propiedades ópticas y estudiar si los resultados concuerdan con lo que se revela en las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido.

Es importante mencionar que las películas que se elaboran usando la técnica de sol-gel por el método de inmersión-remoción presentan ciertas dificultades al momento de ser modeladas con el Flim Wizard™, esto es debido a que las películas están constituidas de varias capas (tal como se observa en las imágenes de SEM) y el tratamiento térmico que se da entre capa y capa al momento de la elaboración de éstas dan lugar a interfaces dentro de la película. Lo anterior ha sido estudiado y observado por otros autores [79-81] en donde se determina que las películas delgadas que se obtienen cuando se utiliza la técnica de sol-gel y en donde además se aplican tratamientos térmicos en cada capa dan lugar a una microestructura no continua, es decir que con esta técnica se obtienen películas con microestructura de material denso y después se generan interfaces porosas cuando se aplica un nuevo recubrimiento tal como se ilustra en la Fig. 4.12. Debido a lo antes expuesto las películas obtenidas por sol-gel con el método de inmersión-remoción

son películas multicapas y por lo tanto cada capa e interface del material tiene sus propias propiedades ópticas.

A continuación en las Fig. 5.7, Fig. 5.8 y Fig. 5.9 se presentan los ajustes de los espectros de reflexión y transmisión realizados con el Film WizardTM a partir de las mediciones realizadas con el elipsómetro para películas de ZnO con 1, 3 y 5 recubrimientos. En donde para evaluar la capacidad predictiva de los modelos se representan gráficamente los valores obtenidos en las mediciones frente a los calculados con el programa, ilustrando de esta manera el grado con el que los puntos se distribuyen sobre los valores medidos con el equipo. En las figuras también se presentan los espectros de *Psi* (Ψ), *Delta* (Δ) y las constantes ópticas n y κ . Las mediciones fueron realizadas con el elipsómetro Horiba a 65° .

En la Fig. 5.7, en el ajuste de los espectros de R y T se puede apreciar que el $RMSE = 1.3045$ este valor es aceptable y nos indica que hay un buen ajuste de los datos experimentales con los calculados, en este caso es deseable que el valor de $RMSE$ sea cercano a la unidad. En los espectros de R y T también es posible ver que el borde de absorción se encuentra alrededor de los 360 nm y que son películas con una alta transmisión óptica $\approx 90\%$. En el caso de los espectros de Ψ y Δ se puede apreciar de acuerdo con estos espectros que las películas tienen un ancho de banda prohibida $E_g \approx 3.2$ eV. Los valores obtenidos de índice de refracción n (entre 2 y 1.8) y el coeficiente de extinción κ (≈ 0) se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura.

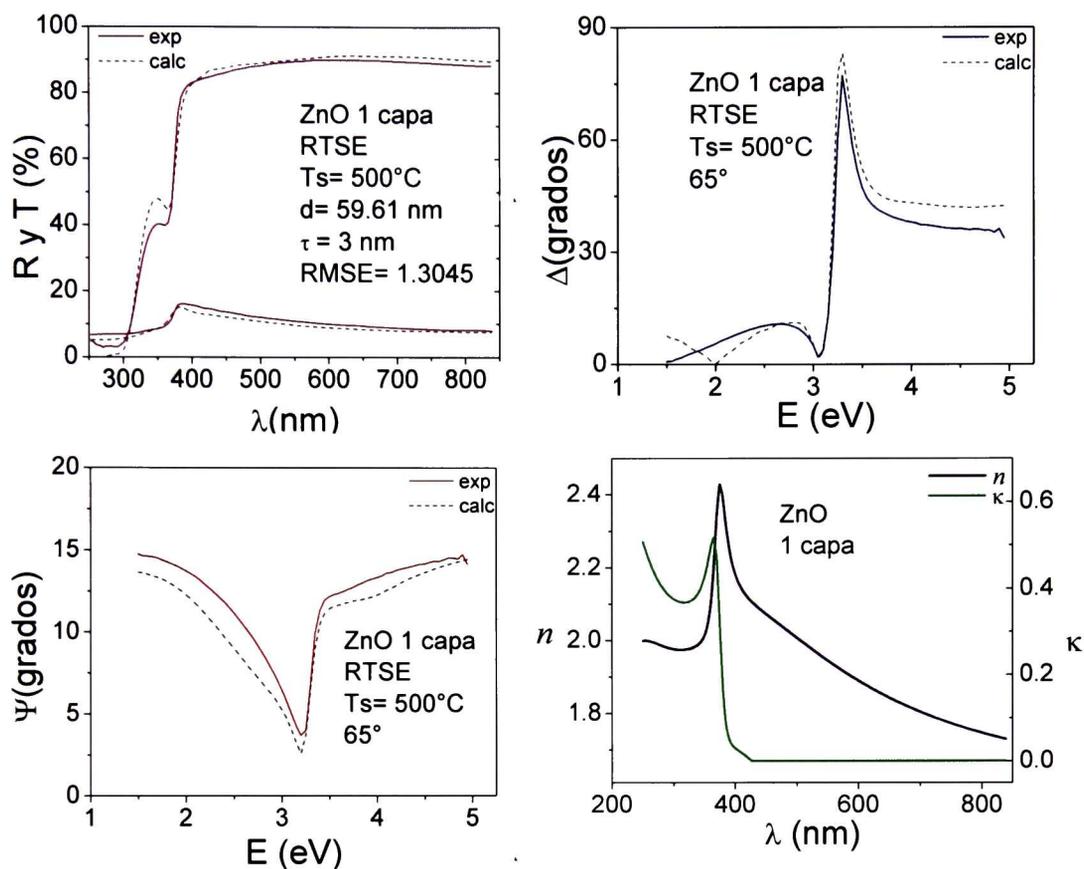


Fig. 5.7. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 1 recubrimiento.

En el ajuste de los espectros de R y T de la Fig. 5.8 se observa que las películas tienen una alta transmisión óptica $\approx 92\%$, además el valor de $RMSE = 1.36$. En estos espectros de R y T hay un borde de absorción abrupto cercano a los 370 nm, esto es debido a que el ZnO es un material con un ancho de banda prohibida directa, se observa también que estos espectros presentan unas ligeras oscilaciones de interferencia debidas al aumento en el espesor. En los espectros de Psi y Delta también se presentan estas oscilaciones debidas al aumento del espesor y es posible observar que el valor de $E_g \approx 3.4$ eV. Los valores de índice de refracción n en este caso se encuentran entre 1.8 y 1.6, y el coeficiente de extinción κ (≈ 0).

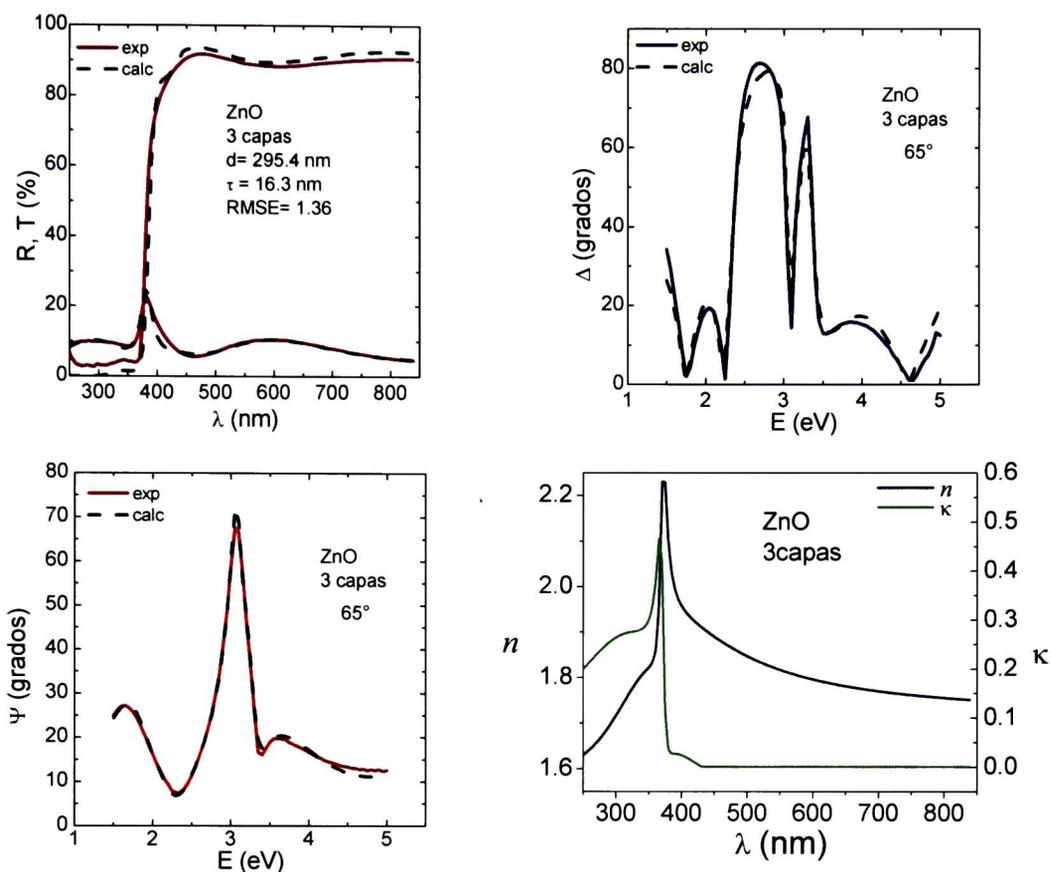


Fig. 5.8. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 3 recubrimientos.

En el ajuste de los espectros de R y T de la Fig. 5.9 se tiene que el valor de RMSE= 1.66, son películas con una alta transmisión óptica $T \approx 93\%$ y el borde de absorción se encuentra alrededor de los 400 nm. Además, en estos espectros hay un aumento significativo de las oscilaciones debido al aumento del espesor de la película ya que ésta está constituida de 5 capas. En cuanto a los espectros de Psi y Delta se puede observar también que a medida que aumenta el espesor de la película los máximos y mínimos aumentan, en este caso el valor de $E_g \approx 3.4$ eV y los valores de índice de refracción son cercanos a $n \approx 1.8$ y el coeficiente de extinción $\kappa (\approx 0)$.

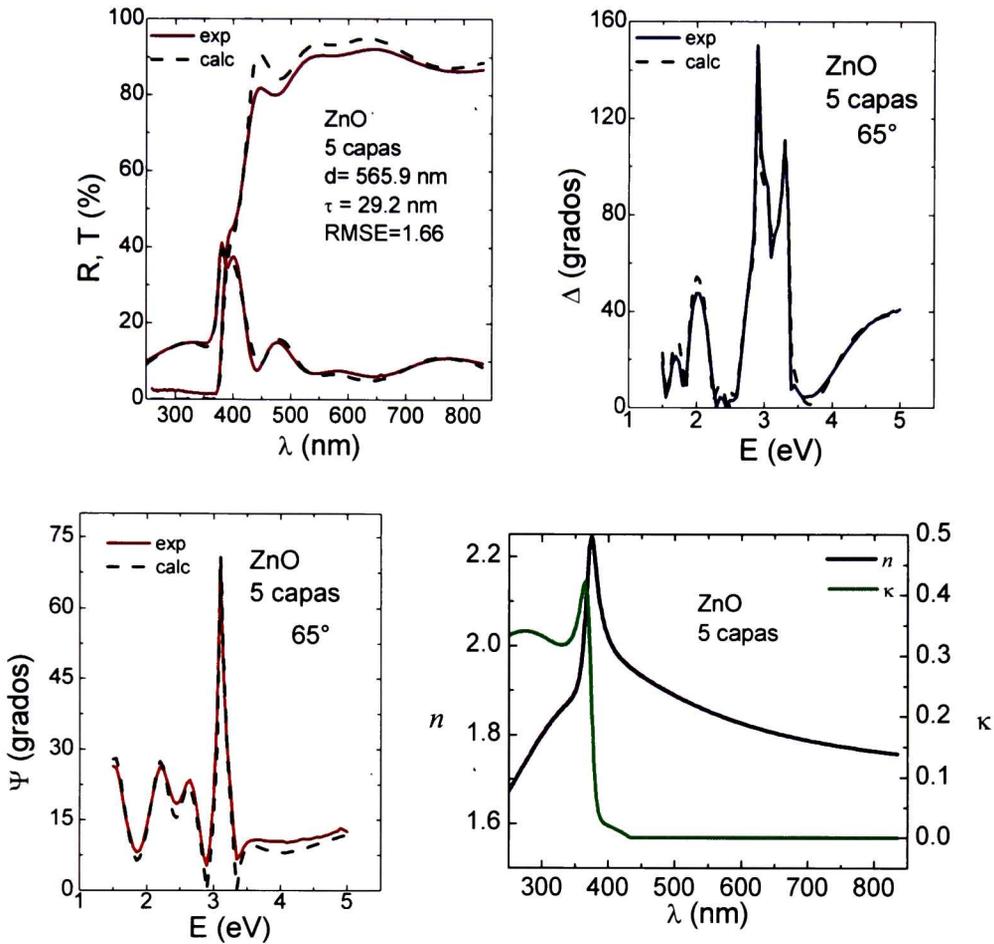


Fig. 5.9. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de ZnO con 5 recubrimientos.

En las Fig. 5.10, Fig. 5.11 y Fig. 5.12 se presentan los ajustes de los espectros de R y T realizados con el Film Wizard™ a partir de las mediciones realizadas con el elipsómetro para películas de Zn:Sn(80:20) con 2, 3 y 6 recubrimientos en donde se observa que de manera general que todas las películas tienen una alta transmisión óptica $T \approx 90\%$, entre los 450 nm y los 700 nm. También se presentan los espectros de Psi (Ψ) y $Delta$ (Δ) y las constantes ópticas n y κ . Las mediciones fueron realizadas con el elipsómetro Horiba a 65° para las películas con 2 y 3 recubrimientos y a 70° para las películas con 6 recubrimientos.

En la Fig. 5.10 se presenta el ajuste de los datos experimentales con los calculados de los espectros de R y T de una película Zn:Sn(80:20) con 2 recubrimientos, en este ajuste se tiene que el RMSE= 0.5842 y que el borde de absorción se encuentra aproximadamente en los 320 nm, además se observa que en los espectros de Psi y Delta se encuentran presentes oscilaciones debidas al espesor de la película, además en este caso el $E_g \approx 3.7$ eV. Los valores del índice de refracción son cercanos a $n \approx 1.9$ y el coeficiente de extinción κ (≈ 0).

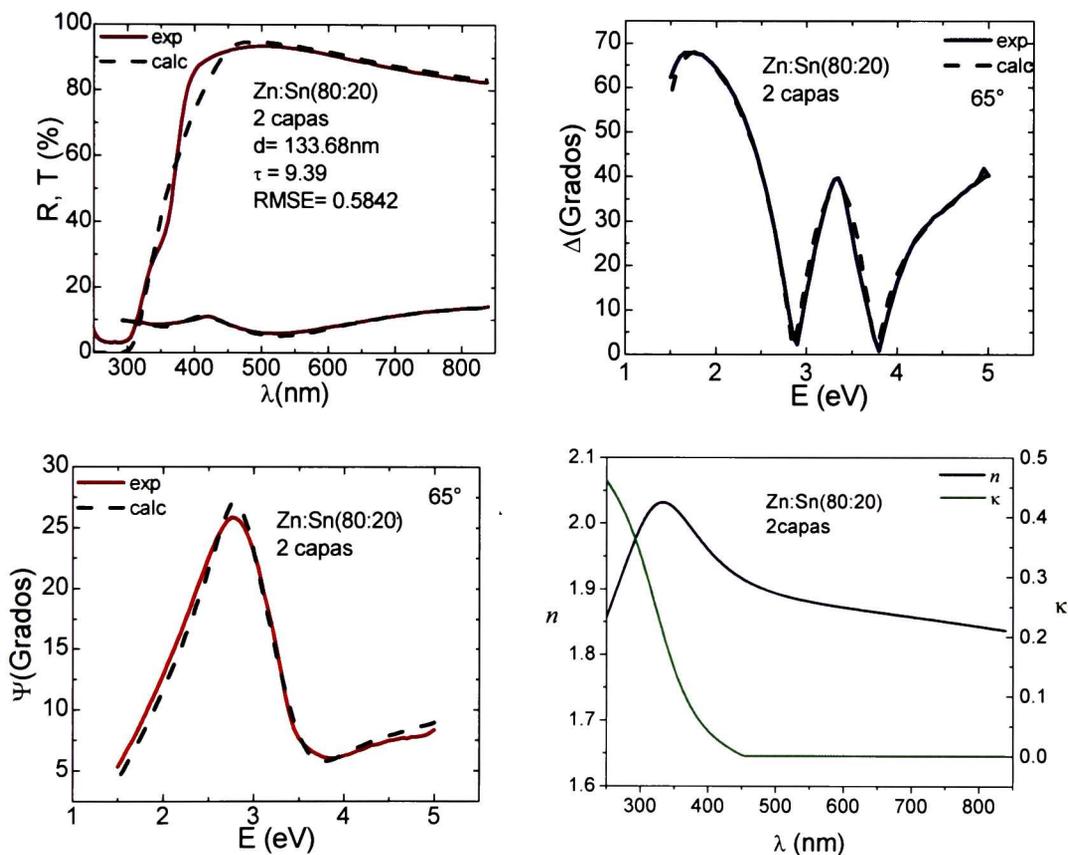


Fig. 5.10. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de Zn:Sn(80:20) con 2 recubrimientos.

En la Fig. 5.11 se presenta el ajuste de los datos experimentales con los calculados de los espectros de R y T de una película Zn:Sn(80:20) con 3 recubrimientos en donde se tiene

que el valor de $RMSE= 1.6429$, el borde de absorción que se observa se encuentra aproximadamente en los 350 nm. En los espectros de Psi y Delta aumentan las oscilaciones debidas al aumento en espesor de la película, además se observa un $E_g \approx 3.2$ eV. Los valores del índice de refracción son cercanos a $n \approx 1.85$ y el coeficiente de extinción $\kappa (\approx 0)$.

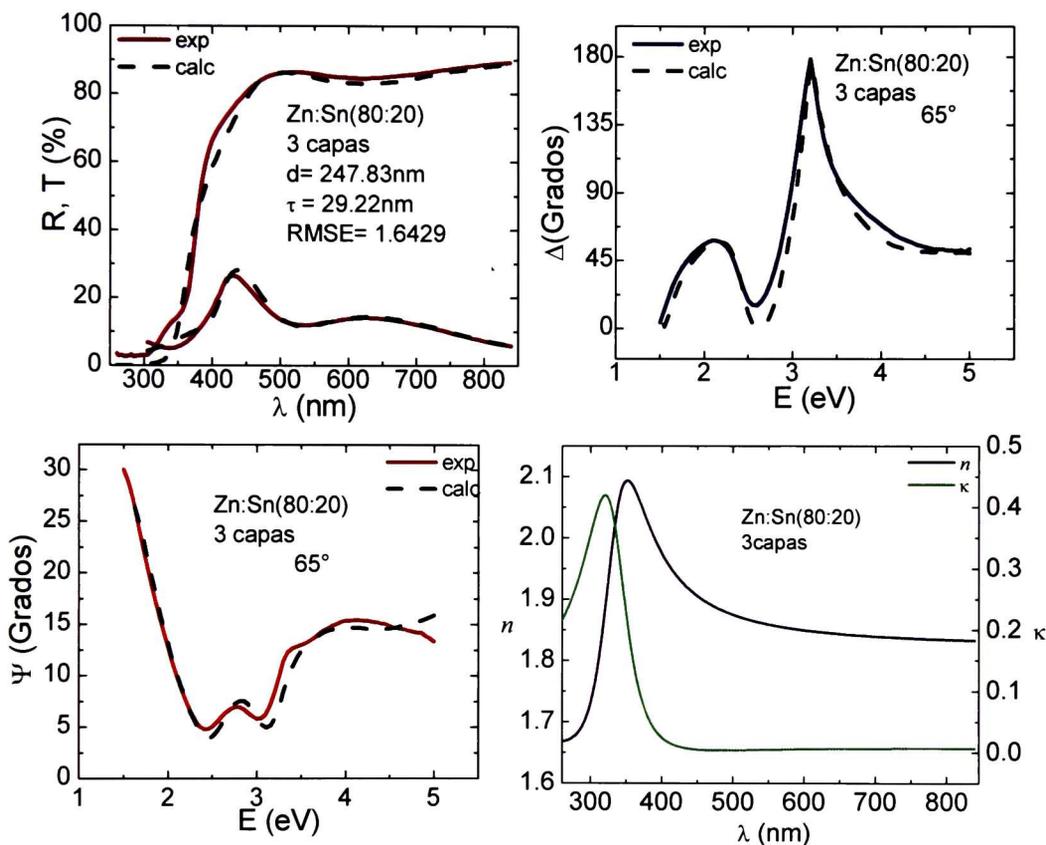


Fig. 5.11. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de $Zn:Sn(80:20)$ con 3 recubrimientos.

En el ajuste de los espectros de R y T de la Fig. 5.12 se tiene que el valor de $RMSE= 1.0593$ el cual nos indica que hay un muy buen ajuste de los datos experimentales con los calculados ya que el $RMSE$ es muy cercano a la unidad. En este caso se observa que hay un aumento considerable del número de oscilaciones debidas al aumento del espesor de la película ya que estas están constituidas de 6 recubrimientos, el borde de absorción se

encuentra alrededor de los 410 nm. Además se puede apreciar que aproximadamente en los 400 nm hay un reforzamiento de la reflexión y que en los 350 nm hay un efecto de anti-reflexión. Con respecto a los espectros de Psi y Delta se observa un importante aumento en las oscilaciones debidas al aumento en espesor, el valor de $E_g \approx 3.3$ eV y finalmente los valores de índice de refracción n se encuentran entre 1.6 - 1.9 y el coeficiente de extinción κ (≈ 0).

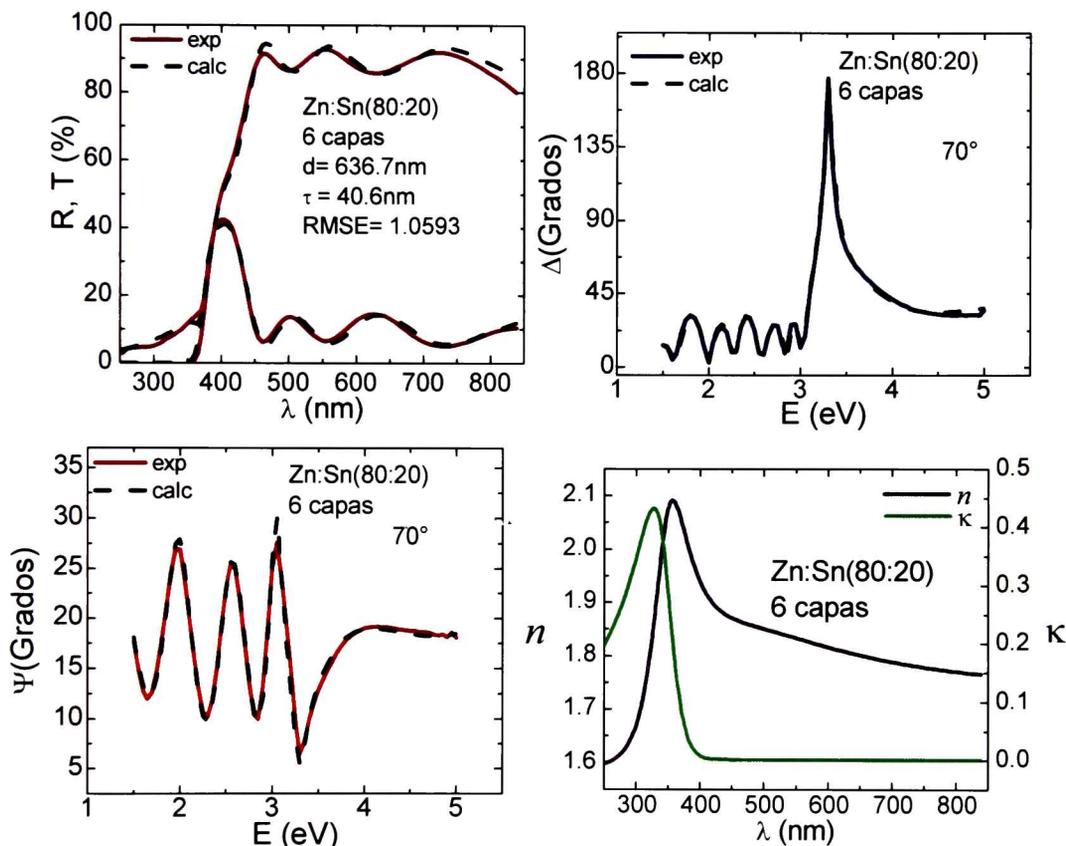


Fig. 5.12. Datos experimentales y ajustes: de R y T , de SE y constantes ópticas n y κ de películas de Zn:Sn(80:20) con 6 recubrimientos.

En las Tablas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 se presentan los valores de espesor (d) y rugosidad (τ) obtenidos para las películas de ZnO con 1 recubrimiento, Zn:Sn(80:20) con 2, 3 y 6 recubrimientos respectivamente. Los valores presentados son resultado de los ajustes realizados con los datos de R y T obtenidos con el FilmTek™ y también se realizaron

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ajustes en donde se acoplaron los datos de R y T con los datos de SE de elipsometría. Como se mencionó anteriormente las películas multicapas están constituidas de material denso e interfaces porosas tal como se ilustra en el diagrama de la Fig. 4.13 de ahí es que en las tablas se presentan los resultados de porcentaje de composición de película y vacío representando a la interface porosa y cuando el porcentaje es igual al 100% se representa al material denso, por último en el modelo elaborado para obtener los datos de la rugosidad (τ) fue necesario simular que la capa más externa es también una capa constituida de material denso y vacío. De manera general se observa que hay una concordancia de los valores calculados a partir de los espectros obtenidos con el elipsómetro y los espectros obtenidos con el FilmTek™.

Tabla 5.2. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de ZnO con 1 capa.

ZnO con 1 capa RTSE					
RTSE, RMSE=1.3045			FilmTek ^{MK} , RMSE=2.5564		
No.	Composición ZnO y Vacío (%)	d (nm)	No.	Composición ZnO y Vacío (%)	d (nm)
1	100 % ZnO	59.61	1	100 % ZnO	134.75
2	50% ZnO + 50% Vacío	$\tau = 3$	2	50% ZnO + 50% Vacío	$\tau = 6.36$

Tabla 5.3. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 2 capas.

Zn:Sn(80:20) con 2 capas					
RTSE, RMSE=0.5842			FilmTek TM , RMSE=0.2913		
No.	Composición ZnO y Vacío (%)	d (nm)	No.	Composición ZnO y Vacío (%)	d (nm)
1	100 % ZnO	86.44	1	100 % ZnO	47.14
2	62.06% ZnO + 37.94% Vacío	33.77	2	18.32% ZnO + 81.68% Vacío	11.1
3	100 % ZnO	13.47	3	100 % ZnO	57.5
	Espesor total	133.68		Espesor total	115.74
4	62.06% ZnO + 37.94% Vacío	$\tau = 9.39$	4	18.32% ZnO + 81.68% Vacío	$\tau = 85.28$

Tabla 5.4. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 3 capas.

Zn:Sn(80:20) con 3 capas					
RTSE, RMSE=1.6429			FilmTek™, RMSE=0.606		
No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)	No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)
1	100 % ZnO	124.32	1	100 % ZnO	128.98
2	-----	0	2	62.76 % ZnO + 37.24% Vacío	16.18
3	100 % ZnO	25.02	3	100 % ZnO	13.71
4	62.76 % ZnO + 37.24% Vacío	70.9	4	62.76 % ZnO + 37.24% Vacío	77.39
5	100 % ZnO	27.59	5	100 % ZnO	22.26
Espesor total		247.83	Espesor total		258.52
6	34.52% ZnO + 65.48% Vacío	$\tau = 29.22$	6	62.76 % ZnO + 37.24% Vacío	$\tau = 56.33$

Tabla 5.5. Cálculo de espesores y rugosidad de películas de Zn:Sn(80:20) con 6 capas.

Zn:Sn(80:20) con 6 capas RTSE, RMSE=1.0593					
No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)	No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)
1	100 % ZnO	115.78	7	100 % ZnO	56.48
2	74.92% ZnO + 25.08% Vacío	32.98	8	74.92% ZnO + 25.08% Vacío	54.53
3	100 % ZnO	61.77	9	100 % ZnO	52.38
4	74.92% ZnO + 25.08% Vacío	36.4	10	74.92% ZnO + 25.08% Vacío	72.12
5	100 % ZnO	69.47	11	100 % ZnO	33.07
6	74.92% ZnO + 25.08% Vacío	51.72	Espesor total		636.7
			12	13.51% ZnO + 86.49% Vacío	$\tau = 40.6$
Zn:Sn(80:20) con 6 capas FilmTek™, RMSE=1.1933					
No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)	No.	Composición ZnO y Vacío (%)	<i>d</i> (nm)
1	100 % ZnO	118.65	7	100 % ZnO	68.72
2	60.16% ZnO + 38.84% Vacío	25.47	8	60.16% ZnO + 38.84% Vacío	33.19
3	100 % ZnO	76.44	9	100 % ZnO	86.41
4	60.16% ZnO + 38.84% Vacío	12.39	10	60.16% ZnO + 38.84% Vacío	28.38
5	100 % ZnO	105.28	11	100 % ZnO	56.11
6	60.16% ZnO + 38.84% Vacío	33.86	Espesor total		644.9
			12	48.44% ZnO + 51.56% Vacío	$\tau = 24.28$

5.1.3. Propiedades fotocatalíticas

La Fig. 5.13 muestra los espectros de absorbancia obtenidos a los diferentes tiempos de irradiación (incluyendo la $[AM]_0$ donde $t = 0$) cuando se utiliza la película delgada fotocatalítica Zn:Sn(80:20). Se puede observar que la intensidad de las bandas de

absorción disminuye a medida que el tiempo de irradiación aumenta, lo cual nos indica una disminución de la concentración de azul de metileno [AM] con el tiempo. La [AM] fue calculada siguiendo la ley de Beer-Lambert para la banda con un máximo en 660 nm. Para calcular la actividad fotocatalítica de cada muestra (degradación de AM) se utilizó el área integrada debajo de cada espectro de absorción. Cuanto menor es [AM], mayor es la degradación de AM y mayor es la actividad fotocatalítica de las películas delgadas.

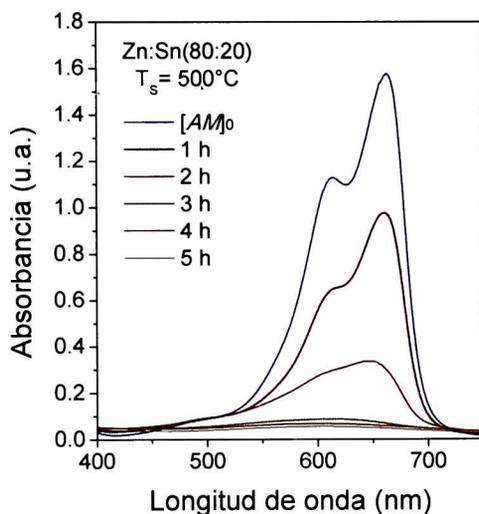


Fig. 5.13. Espectros de absorción de AM a diferentes tiempos de irradiación utilizando una película Zn:Sn(80:20) como fotocatalizador.

La [AM] normalizada contra el tiempo de irradiación se muestran en la Fig. 5.14, para todas las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450, 500 y 550 °C, así como la [AM] normalizada de las películas delgadas de ZnO y SnO₂ intrínsecas.

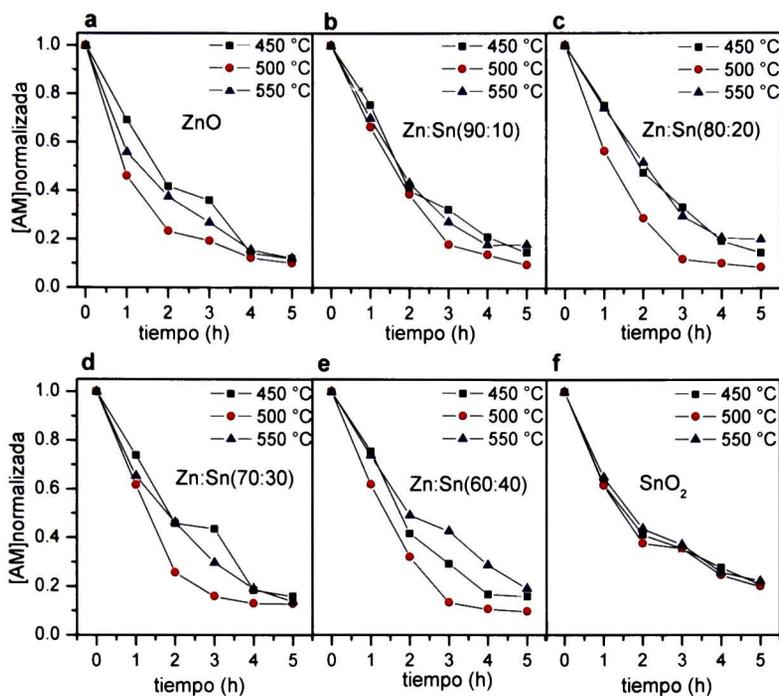


Fig. 5.14. $[AM]$ normalizada como función de los tiempos de irradiación a diferentes temperaturas de sinterizado para las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂.

De manera general, la mejor actividad fotocatalítica corresponde a las películas delgadas sinterizadas a 500 °C. En el caso de las películas de SnO₂ se puede observar que la actividad fotocatalítica casi no cambia con la temperatura de sinterizado. En la Fig. 5.14, se puede apreciar también que las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ tiene una mayor actividad fotocatalítica que las películas delgadas de ZnO y SnO₂. Las películas delgadas que tienen la mejor actividad fotocatalítica corresponden a las películas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 500 °C, esto es debido a que estas películas degradan la concentración inicial de azul de metileno $[AM]_0$ en casi un 88% en un tiempo de irradiación de 3 horas. Se puede observar que $[AM]$ presenta un decaimiento exponencial con el tiempo de irradiación, lo cual es característico de una cinética de reacción de primer orden:

$$[AM] = [AM]_0 e^{-kt}$$

$$\text{La forma integrada} \Rightarrow \ln[AM] = -kt + \ln[AM]_0$$

donde k es la constante de velocidad de reacción, $[AM]_0$ es la concentración inicial de azul de metileno y t es el tiempo de irradiación. Por medio de un ajuste lineal de la gráfica del $\ln[AM]$ como función del tiempo de irradiación se calcularon las constantes de velocidad de reacción k en un intervalo de tiempo de 1 a 3 horas. En este intervalo de tiempo el comportamiento de la reacción tiene un mejor ajuste para una cinética de primer orden.

En la Fig. 5.15 se muestra el ajuste para la película Zn:Sn (80:20) sinterizada a 500 °C presentando un factor de correlación de 0.98. Los ajustes lineales para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción k tienen factores de correlación entre 0.91 y 0.99.

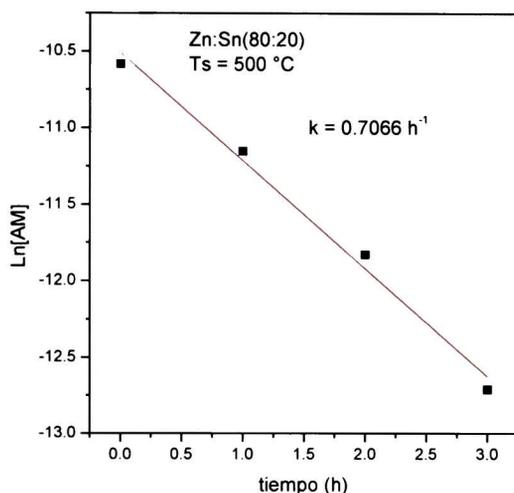


Fig. 5.15. Gráfica de $\ln [AM]_{normalizada}$ vs. tiempo de irradiación de una película delgada Zn:Sn(80:20), $T_s = 500$ °C.

En la Fig. 5.16 se presentan los valores de las constantes de velocidad k y los tiempos de vida media $t_{1/2}$ de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450, 500 y 550 °C. Los mayores valores de k corresponden a las películas delgadas sinterizadas a 500 °C. Las películas delgadas que tienen la mayor constante de velocidad de reacción ($k = 0.7$ h⁻¹) a esta temperatura de sinterizado son las películas delgadas Zn:Sn(80:20); por lo tanto estas películas son las que tienen la mejor actividad fotocatalítica debido a que degradan la $[AM]_0$ a la mitad de su valor en aproximadamente 1 hora. El valor más alto de k

obtenido en estas películas se encuentra dentro de los valores de k más altos reportados para películas de TiO_2 nanoestructurado [82]. Además de que las películas delgadas de $\text{Zn:Sn}(80:20)$ tienen una mejor actividad fotocatalítica que las películas de ZnO , éstas son altamente resistentes al ataque de ácidos. Con respecto a la fotoestabilidad, Zheng et al. [83] han investigado que los compositos de películas de ZnO-SnO_2 son más estables que las muestras de puras de ZnO y SnO_2 .

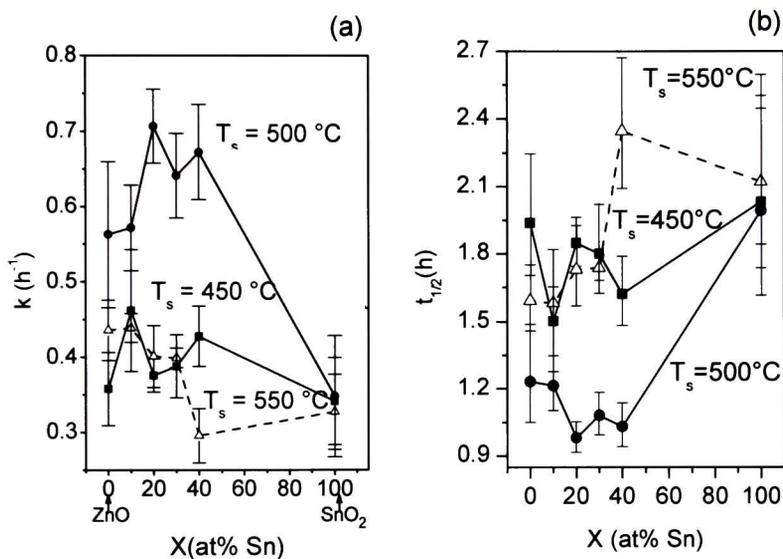


Fig. 5.16. (a) Constantes de velocidad de reacción k en función del porcentaje atómico de Sn y (b) tiempos de vida media $t_{1/2}$ en función del contenido de Sn, a las diferentes temperaturas de sinterizado $T_s = 450^\circ\text{C}$ [■], $T_s = 500^\circ\text{C}$ [●], $T_s = 550^\circ\text{C}$ [Δ].

5.1.4. Propiedades morfológicas

En las Fig. 5.17 y 5.18 se muestran las imágenes de AFM en dos dimensiones de unas películas $\text{Zn:Sn}(80:20)$ sinterizadas a 450 y 500 °C respectivamente, en un área de análisis de 5 μm x 5 μm . En la Fig. 5.17 se presenta una superficie muy lisa con una rugosidad promedio de 10.1 Å y un área superficial de 25.01 μm^2 . Así también, en la Fig.5.18 se puede observar que la película sinterizada a 500 °C presenta pequeños agregados de

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

formas esféricas, los cuales hacen que la película sea más rugosa, la rugosidad promedio de esta película es de 57 Å y tiene un área superficial de 25.29 μm^2 .

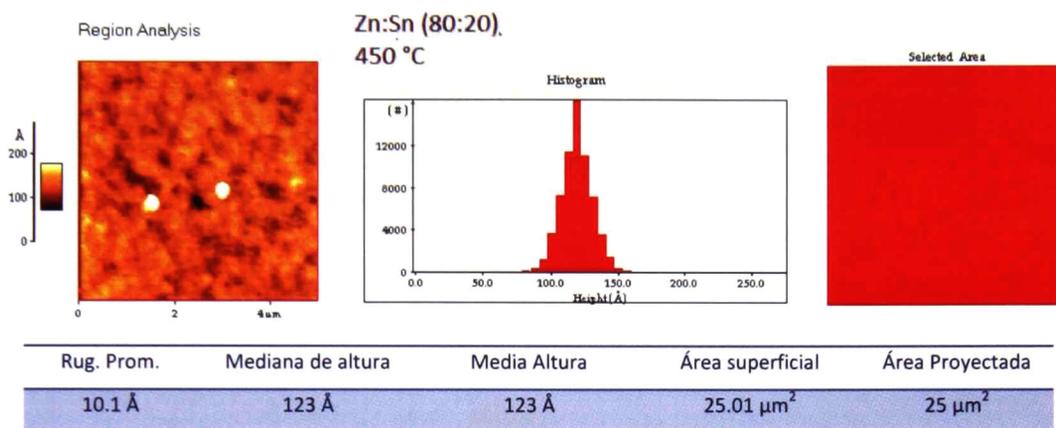


Fig. 5.17. Imagen de *AFM* de una película de Zn:Sn(80:20) sinterizada a 450 °C.

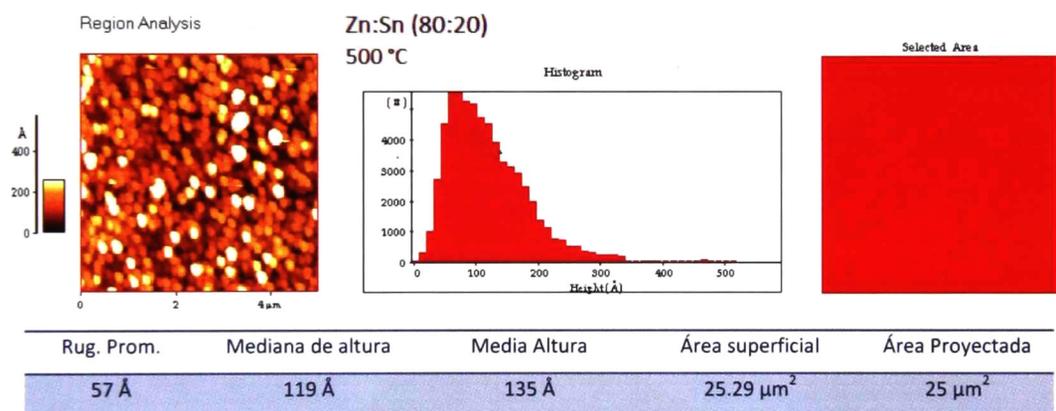
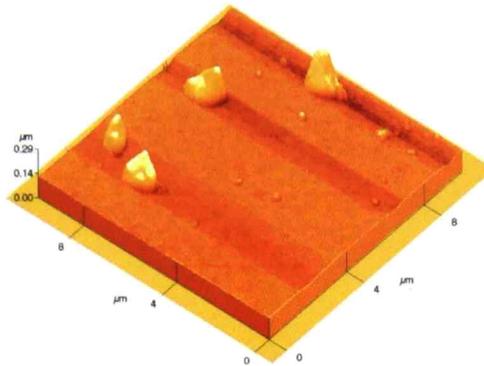


Fig. 5.18. Imagen de *AFM* de una película de Zn:Sn(80:20) sinterizada a 500 °C.

En las Fig. 5.19, Fig. 5.20 y Fig. 5.21 se presentan las imágenes de *AFM* en tres dimensiones y con diferentes áreas de medición 100 μm^2 , 25 μm^2 y 4 μm^2 , de películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C. También se presenta el valor de $A_{S/P}$ el cual es la relación del área superficial sobre el área proyectada.

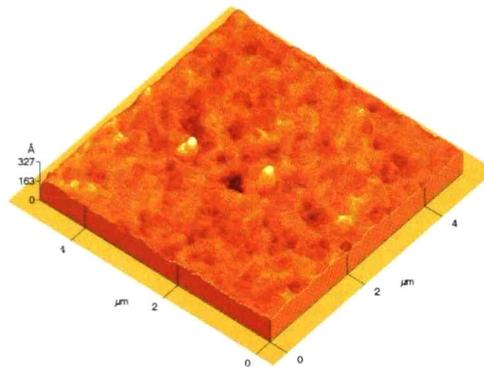
Zn:Sn(80:20) $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$

$100\text{ }\mu\text{m}^2$



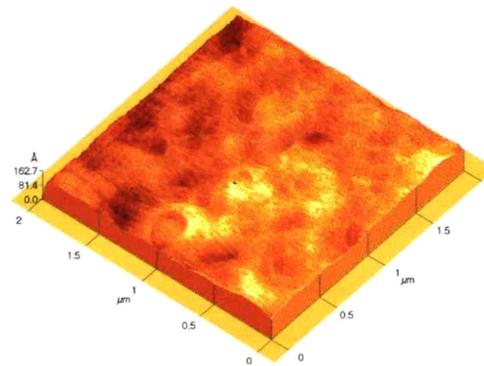
Rug.	$A_{s/p}$
32.8 Å	1.0004

$25\text{ }\mu\text{m}^2$



Rug.	$A_{s/p}$
10.1 Å	1.0004

$4\text{ }\mu\text{m}^2$

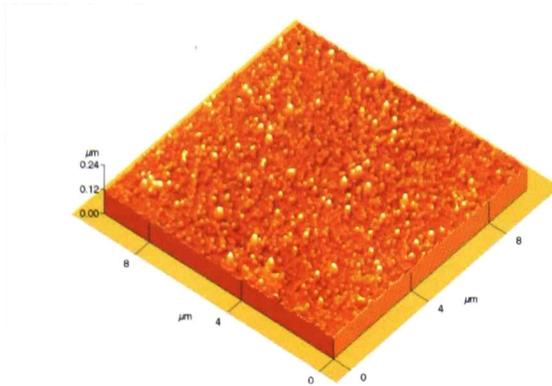


Rug.	$A_{s/p}$
12.2 Å	1.0017

Fig. 5.19. Imágenes 3D de AFM con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

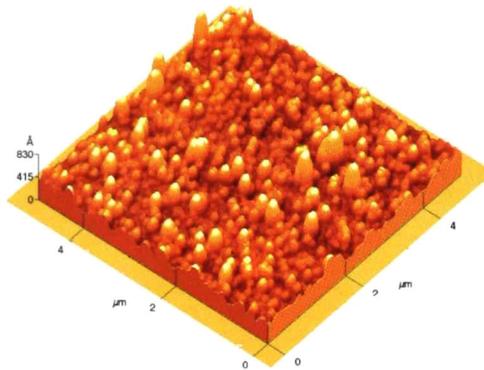
Zn:Sn(80:20) $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$

$100\text{ }\mu\text{m}^2$



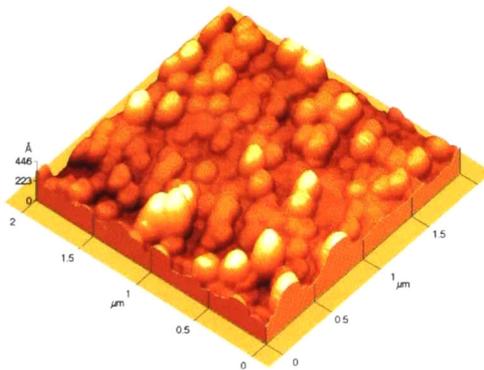
Rug.	$A_{s/p}$
58.4 Å	1.009

$25\text{ }\mu\text{m}^2$



Rug.	$A_{s/p}$
57 Å	1.011

$4\text{ }\mu\text{m}^2$

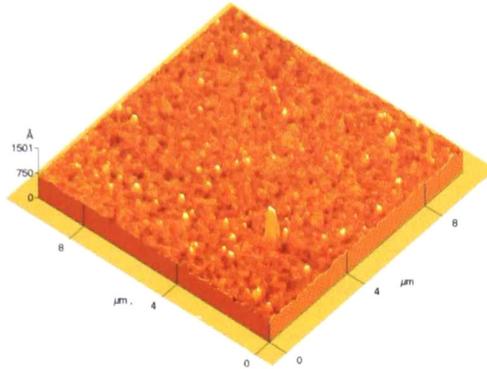


Rug.	$A_{s/p}$
46.9 Å	1.011

Fig. 5.20. Imágenes 3D de AFM con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

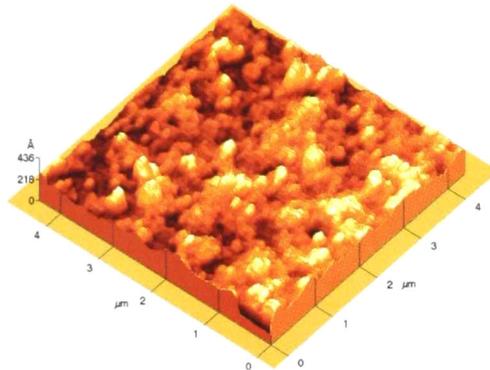
Zn:Sn(80:20) $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$

$100\text{ }\mu\text{m}^2$



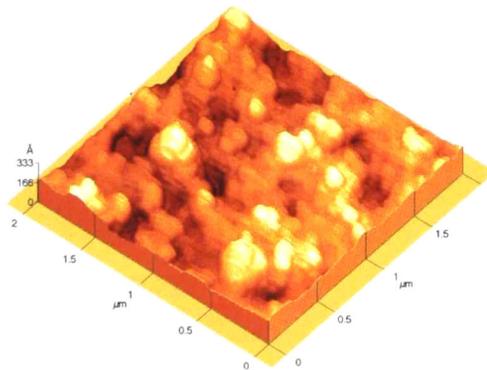
Rug.	$A_{s/p}$
29.3 Å	1.002

$25\text{ }\mu\text{m}^2$



Rug.	$A_{s/p}$
26.3 Å	1.002

$4\text{ }\mu\text{m}^2$



Rug.	$A_{s/p}$
26.7 Å	1.002

Fig. 5.21. Imágenes 3D de AFM con diferentes áreas de medición para películas de Zn:Sn(80:20) sinterizadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Para la película sinterizada a 450 °C (Fig. 5.19) se observa al igual que en la imagen en 2D que la superficie es muy lisa, esta película tiene una rugosidad promedio de 11 Å. En la imagen de 100 μm² se observan agregados de gran tamaño los cuales pueden deberse a defectos en la película o a partículas adheridas a ella, además se observan franjas hundidas a lo largo de la superficie, es por ello que el valor de rugosidad incrementa respecto a las otras mediciones con áreas menores.

Para la película sinterizada a 500 °C (Fig. 5.20) se observa una superficie rugosa formada por agregados esféricos en todas las mediciones realizadas, la rugosidad que presenta esta película se encuentra entre 46.9 a 58.4 Å. El valor de $A_{S/p}$ de esta muestra se encuentra entre 1.009 y 1.011, el cual es mayor que la de la película sinterizada a 450 °C y también es mayor que la del la película sinterizada a 550 °C; por lo tanto esta película tiene un área mayor disponible para llevar a cabo la fotocatalisis.

Por otra parte, la película sinterizada a 550 °C (Fig.5.21) muestra una superficie más rugosa que la de la película a 450 °C pero menos que la de 500 °C, tal parece que el tratamiento a mayor temperatura da lugar a una superficie más lisa. La rugosidad de esta muestra se encuentra entre los 26.3 y 29.3 Å y el valor de $A_{S/p}$ es de 1.002 en todas las mediciones.

En la Fig. 5.22 se muestran las imágenes 5 μm x 5 μm en tres dimensiones de las películas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 450, 500 y 550 °C, obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM). En esta figura también se presentan los valores de rugosidad y la razón entre el área superficial y el área proyectada (5 μm x 5 μm) de las películas, $A_{S/p}$. Se realizó el análisis de la morfología de estas películas debido a que las películas Zn:Sn(80:20) tienen la mejor actividad fotocatalítica cuando son sinterizadas a 500 °C; debido a que estas películas tienen un valor de la constante de velocidad $k = 0.7$ que es casi el doble de los valores de las constantes de velocidad k de las películas delgadas sinterizadas a 450 y 550 °C.

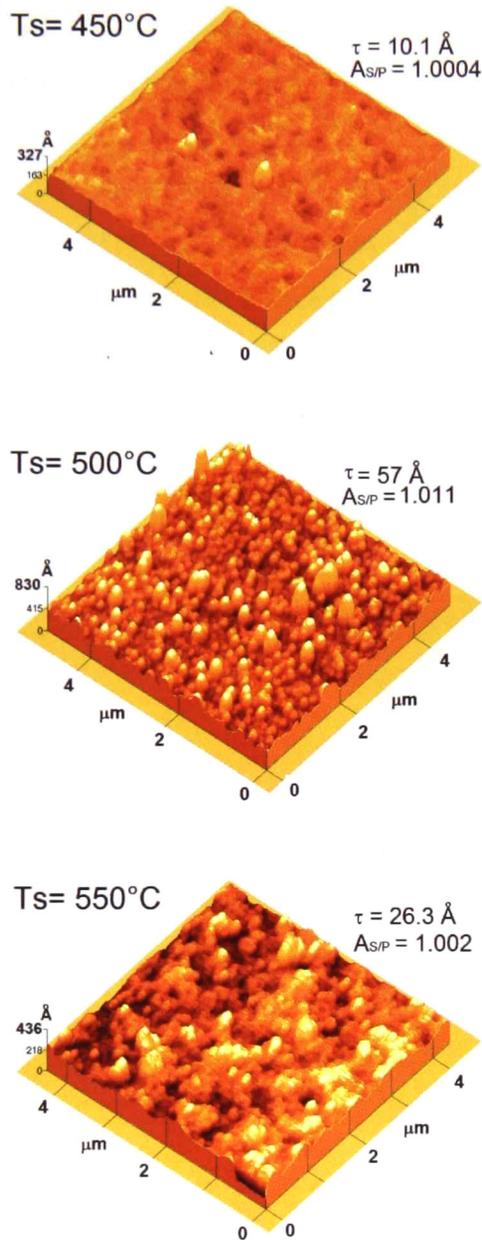


Fig. 5.22. Imágenes AFM, 5 μm x 5 μm en 3D de películas delgadas Zn:Sn(80:20) sinterizadas diferentes temperaturas.

En la Fig. 5.22 podemos apreciar que las películas sinterizadas a 500 °C tienen el mayor valor de rugosidad y el mayor valor de $A_{S/P}$. A partir de estos resultados es posible atribuir

la mejor actividad fotocatalítica a estas películas delgadas producto de un aumento en el área superficial con respecto a las demás películas.

La Fig. 5.23 muestra las imágenes de AFM (5 μm x 5 μm) de las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 500 °C; estas imágenes presentan también los valores de rugosidad y la razón del área superficial con el área proyectada, $A_{S/P}$. De los resultados del estudio fotocatalítico se obtuvo que las películas delgadas de este sistema presentan la mejor actividad fotocatalítica cuando son sinterizadas a 500 °C.

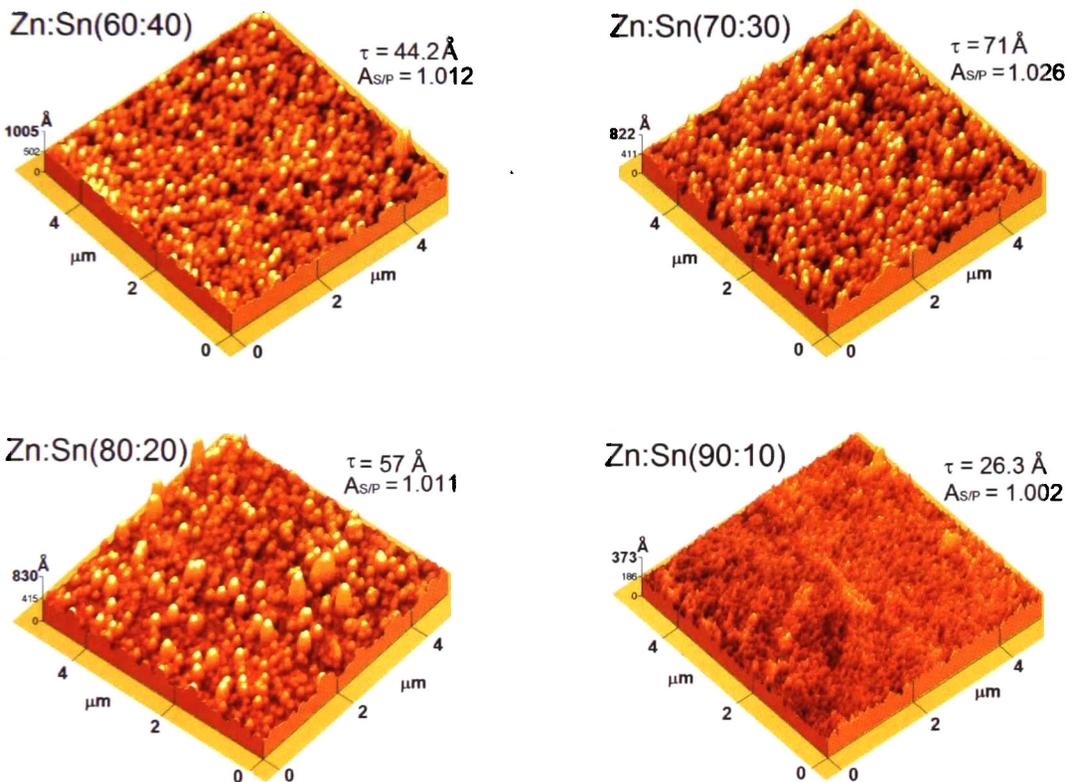


Fig. 5.23. Imágenes AFM, 5 μm x 5 μm en 3D de películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 500 °C.

De la Fig. 5.16.(a), se puede observar que las películas Zn:Sn(90:10) tienen el valor más bajo de la constante de velocidad de reacción k y que cuando el contenido de Sn aumenta en la películas delgadas de este sistema presentan valores de k entre 0.64-0.70. De los

valores de rugosidad y $A_{S/p}$ obtenidos, es evidente que no hay cambios abruptos en los valores de k ; sin embargo se puede observar que las películas Zn:Sn(90:10) que tienen el valor más bajo de k también son las que presentan menor rugosidad y menor valor de $A_{S/p}$. De hecho deben considerarse otros mecanismos además del alto valor del parámetro $A_{S/p}$ para explicar porque se observa una constante de velocidad de reacción mayor en las películas en el intervalo de concentraciones de Zn:Sn/(80:20)-(60:40) a 500°C. Cuando el sistema ZnO-SnO₂ es preparado se inhibe la formación de cristales de ZnO y SnO₂ [5], debido a esto es muy probable que a una temperatura de sinterizado de 500 °C y a estas concentraciones Zn:Sn se den las condiciones óptimas para obtener las mayores relaciones de $A_{S/p}$. Estos resultados concuerdan con los resultados observados por otros autores [84, 85] quienes observan propiedades óptimas de fotocatalisis a las mismas concentraciones.

5.2. Películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 700°C y 900°C

5.2.1. *Propiedades estructurales*

En la Fig. 5.24 se presentan los difractogramas de rayos x de las películas sinterizadas a $T_S=500$ °C, se puede observar que donde el ZnO ($X = 0$ % at.) las películas son policristalinas y que presentan la fase hexagonal tipo wurtzita. En el caso donde el SnO₂ ($X = 100$ % at.) las películas también son policristalinas y crecen en la fase tetragonal con una ligera orientación preferencial a lo largo del plano (110).

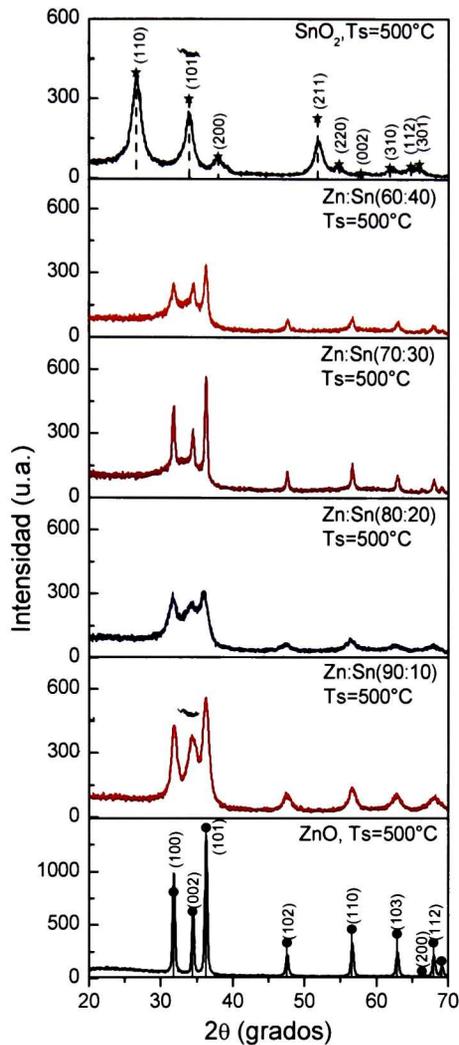


Fig. 5.23. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 500 °C.

Nótese que tanto el ZnO como el SnO₂ se encuentran en forma cristalina cuando son sinterizados a 500 °C y cuando no se encuentran formando ninguna mezcla. En la Fig.5.24 se cuando 10% at. $\leq X \leq 40\%$ at. no hay presencia de cristales de SnO₂, solamente hay formación de cristales de ZnO, por lo tanto el SnO₂ debe existir en fase amorfa (a-SnO₂). La intensidad relativa de los picos de difracción del ZnO con respecto al patrón de difracción de polvos muestra que no hay una orientación preferencial.

En la Fig.5.25 se presenta una gráfica del tamaño de cristal contra la composición Zn:Sn de las muestras sinterizadas a 500 °C. El tamaño de cristal fue determinado con el programa JADE v.8.5 (Materials Data Inc.) a partir de los difractogramas de rayos X y utilizando la ecuación de Scherrer [86]. Las partículas de ZnO tienen un mayor tamaño de cristal promedio (TG) que el SnO₂ debido a que este último óxido requiere una mayor temperatura de sinterizado para cristalizar.

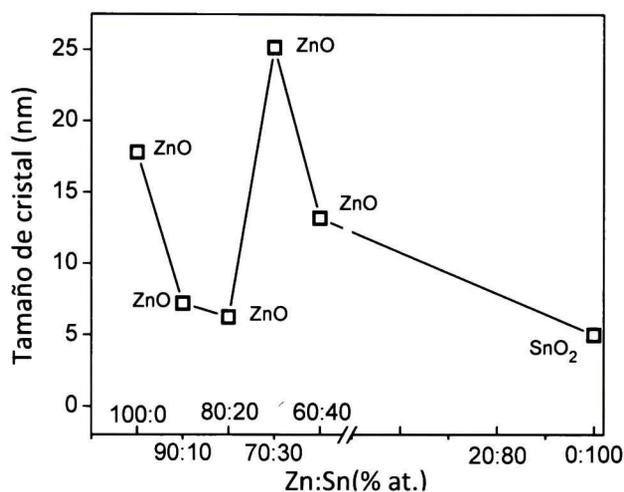


Fig. 5.24. Tamaño de cristal en función de la composición Zn:Sn de películas sinterizadas a 500 °C.

El ZnO tiene un valor de TG de 18 ± 0.5 nm, mientras que el SnO₂ tiene un valor de 5.0 ± 0.5 nm. De manera general, para los porcentajes atómicos de Zn:Sn desde 90:10 hasta 60:40 el TG tiende a disminuir su valor, sin embargo para 70:30 se observa el máximo valor de TG. Este máximo valor antes mencionado podría deberse a la cercanía de los porcentajes atómicos 70% at. Zn y 30% at. Sn, a la composición estequiométrica requerida para que haya formación del compuesto Zn₂SnO₄, esto es 66.6% at. Zn y 33.3% at. Sn. Probablemente a la composición atómica 70:30 existe una tendencia del ZnO-SnO₂ a formar cristales de Zn₂SnO₄, de tal manera que esto provoca que los picos de difracción de rayos X se vuelvan más agudos. En la Fig. 5.26 es posible observar que las reflexiones de rayos X del Zn₂SnO₄ prácticamente coinciden con las del ZnO en 2θ alrededor del intervalo 34°- 36°. A T₅= 500 °C, en la Fig. 5.25 la disminución del TG promedio cuando X va en aumento del 0 a 100% at. no ocurre de manera gradual, sino que se observa que la

disminución del TG va rápidamente hacia los valores del TG del SnO_2 en fase cristalina (excluyendo las películas $\text{Zn:Sn}(70:30)$). Este comportamiento sugiere que los cristalitas de ZnO que se encuentran inmersos en el SnO_2 en fase amorfa experimenten un impedimento a crecer libremente con la temperatura de sinterizado, debido a la matriz desordenada del $\alpha\text{-SnO}_2$.

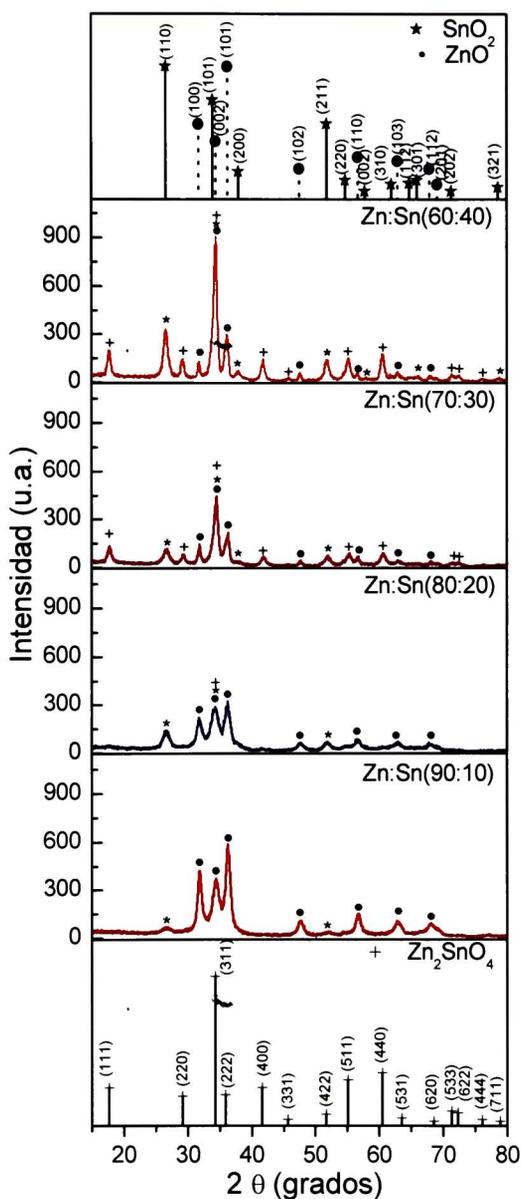


Fig. 5.25. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO_2 sinterizadas a 700 °C.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas sinterizadas a 700 °C sobre sustratos de silicio con diferentes contenidos atómicos de estaño son mostrados en la Fig. 5.26. La formación de ZnO, SnO₂ y Zn₂SnO₄ en fase cristalina (c-ZnO, c-SnO₂, c-Zn₂SnO₄) puede ser observada en todas las películas delgadas debido a la alta temperatura de sinterizado empleada en la elaboración de éstas, excepto en aquellas con X = 10% at. donde el Zn₂SnO₄ no se está presente. En esta figura también se observa que cuando X aumenta hay un incremento en la cristalinidad de las películas debido a la cristalización del SnO₂ y del Zn₂SnO₄.

En la Tabla 5.6, se presentan los porcentajes atómicos de c-ZnO, c-SnO₂ y c-Zn₂SnO₄ en fase cristalina de las películas para X de 10 al 40% at. Para la determinación de los porcentajes atómicos de cada óxido presente en las películas primero se realizó la identificación de las fases cristalinas con el software JADE v8.5 (Materials Data Inc.) y la base de datos de patrones de difracción de la ICDD-PDF2-2007 (International Centre for Difraccion Data). Los porcentajes en peso de cada una de las fases cristalinas se determinaron por el método de Pawley y utilizando la función de ajuste total al patrón (Whole Pattern Fitting). La cuantificación de porcentajes atómicos de los óxidos fue calculada a partir de los porcentajes en peso obtenidos y utilizando en número de moles de cada uno de los compuestos.

Tabla 5.6. Porcentajes de ZnO, SnO₂ y Zn₂SnO₄ en fase cristalina presentes en las películas sinterizadas a 700 °C.

T _s = 700 °C			
Zn:Sn	c-ZnO% at.	c-SnO ₂ % at.	c-Zn ₂ SnO ₄ % at.
90:10	99.2±0.1	0.8±0.1	0
80:20	84.6±0.2	12.2±0.1	3.2±0.2
70:30	56.4±0.1	15.6±0.1	28.0±0.1
60:40	35.9±0.2	33.9±0.1	30.2±0.1

El c-ZnO se encuentra presente en todas las películas sinterizadas a 700 °C a las diferentes composiciones de atómicas de estaño ($10\% \text{ at.} \leq X \leq 40\% \text{ at.}$). Además el c-ZnO es el compuesto que se encuentra en mayor proporción atómica en las películas. El c-SnO₂ también se encuentra presente en todas las películas a las diferentes composiciones. Como se esperaba, el c-SnO₂ (ZnO) aumenta (disminuye) a medida que X aumenta. Finalmente, el c-Zn₂SnO₄ es formado en todas las películas exceptuando aquellas con el menor contenido atómico de estaño, Zn:Sn(90:10). El c-Zn₂SnO₄ que se forma en las películas de composiciones Zn:Sn(80:20) y Zn:Sn(60:40) se encuentra en una menor proporción que el c-SnO₂ cristalizado en estas muestras; mientras que en las películas con composición Zn:Sn(70:30), el c-Zn₂SnO₄ es formado en una mayor proporción que el c-SnO₂ formado en estas películas.

Los difractogramas de rayos X de las películas sinterizadas a $T_s = 900$ °C con las diferentes concentraciones atómicas de estaño son mostrados en la Fig. 5.27. En estos difractogramas se encuentra la formación de cristales de un nuevo compuesto ternario: c-Zn₂SiO₄ el cual está presente en todas las películas sinterizadas a 900 °C y que son crecidas sobre sustratos de silicio. La formación de c-Zn₂SiO₄ puede ser atribuida a la reacción química que ocurre a alta temperatura entre el sustrato de silicio y los compuestos presentes en la solución precursora.

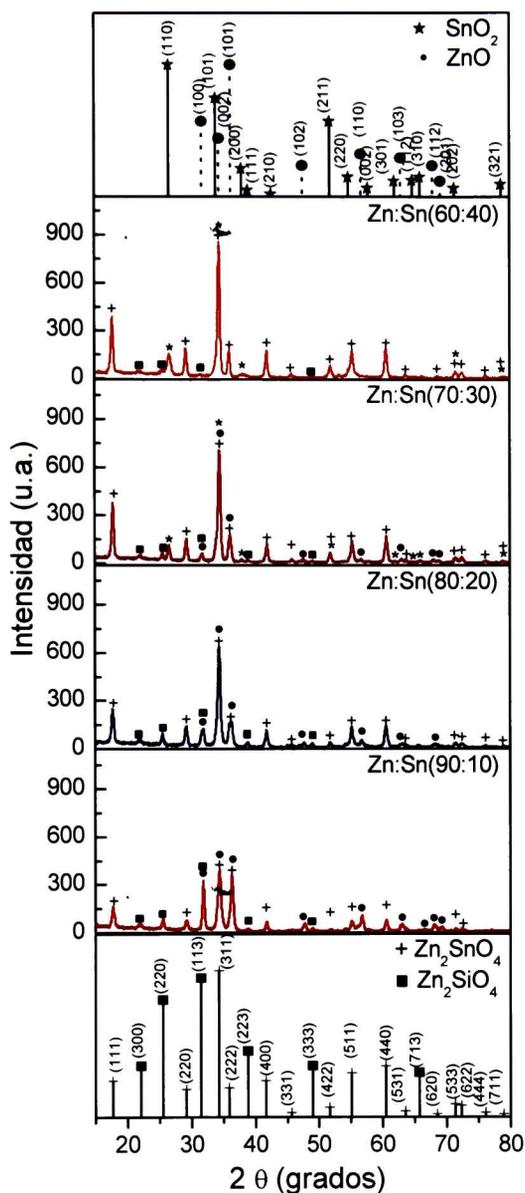


Fig. 5.26. Difractogramas de rayos X de películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 900 °C.

En la Tabla 5.7, se muestran los porcentajes atómicos de las diferentes fases químicas presentes en forma cristalina en las películas sinterizadas a 900 °C. Donde, el c-ZnO es el compuesto con mayor concentración atómica en las películas Zn:Sn(90:10) y Zn:Sn(80:20). El c-ZnO no se forma en las películas con Zn:Sn(60:40) pero si se encuentra en las demás películas. El c-SnO₂ es formado únicamente en las películas con Zn:Sn(70:30) y

Zn:Sn(60:40). El c-Zn₂SnO₄ se encuentra presente en todas las películas sinterizadas a 900 °C, la cantidad de este compuesto aumenta a medida que aumenta la concentración de estaño en las películas. Finalmente, hay una formación de c-Zn₂SiO₄ (willemita) en todas las películas sinterizadas a 900 °C. Se ha encontrado experimentalmente que el Zn₂SiO₄ cristaliza entre los 800 y 950 °C [87]. El c-Zn₂SiO₄ presente en las películas se encuentra en menor concentración atómica que el c-ZnO y el c-Zn₂SnO₄.

Tabla 5.7. Porcentajes de ZnO, SnO₂, Zn₂SnO₄ y Zn₂SiO₄ en fase cristalina presentes en las películas sinterizadas a 900 °C.

T _s = 900 °C				
Zn:Sn	c-ZnO% at.	c-SnO ₂ % at.	c-Zn ₂ SnO ₄ % at.	c-Zn ₂ SiO ₄ % at.
90:10	77.1±0.2	0	12.1±0.1	10.8±0.2
80:20	46.4±0.1	0	33.8±0.3	19.8±0.2
70:30	28.4±0.8	10.3±0.1	51.9±1.3	9.4±0.5
60:40	0	18.0±0.1	65.7±0.7	16.2±0.6

5.2.2. Propiedades fotocatalíticas

La concentración remanente de azul de metileno fue calculada a partir de los espectros de absorción siguiendo la ley de Beer-Lambert. El área integrada debajo de cada espectro fue utilizada para calcular la concentración remanente de azul de metileno [AM], a los diferentes tiempos de irradiación. La Fig. 5.28 presenta las gráficas de la [AM] normalizada en función del tiempo de irradiación para todas las películas sinterizadas a 500, 700 y 900 °C del sistema ZnO-SnO₂, así como las películas de ZnO y SnO₂ sinterizadas a 500 °C. De manera general, las propiedades fotocatalíticas de cada fase aislada de ZnO y SnO₂ son inferiores a las propiedades fotocatalíticas de los sistemas en mezclas [73, 88]. Cuando dos óxidos se acoplan hay una mayor separación de las cargas, por lo tanto la actividad fotocatalítica se mejora [89]. La mayor actividad fotocatalítica corresponde a las películas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 500 °C, en donde en sólo 3 horas la concentración de azul de metileno decae en casi un 88% de su concentración inicial. De este modo, el mejor acople

de óxidos está formado por el c -ZnO y el α -SnO₂. Una característica interesante del acople de los óxidos sinterizados a 500 °C es que las películas Zn:Sn(80:20) son las que muestran una mayor rugosidad y área superficial (Fig. 5.22).

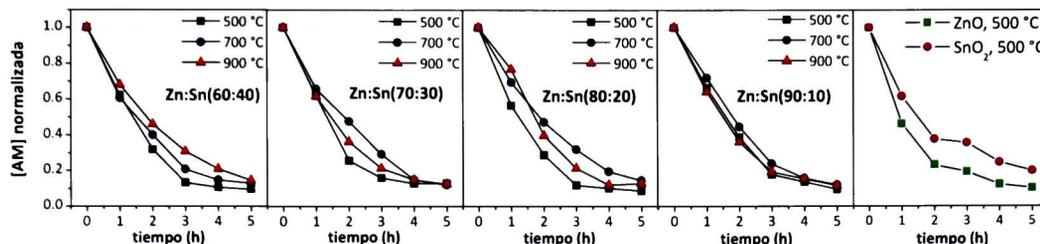


Fig. 5.27. Gráficas de $[AM]_{\text{normalizada}}$ en función del tiempo de irradiación para las películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 500, 700 y 900 °C.

En estas gráficas se observa que conforme la temperatura de sinterizado es mayor el decaimiento de $[AM]$ es menor. Por los resultados de rayos X de las películas sinterizadas a 700 y 900 °C, podemos decir que la formación de los óxidos de SnO₂ y Zn₂SnO₄ no ayuda a incrementar la actividad fotocatalítica de las películas. Por lo tanto la mejor actividad fotocatalítica les corresponde a las películas sinterizadas a 500 °C.

El c -Zn₂SiO₄ sinterizado a $T_s = 900$ °C no contribuye a mejorar la actividad fotocatalítica del sistema ZnO-SnO₂ debido a que este óxido tiene un valor alto de ancho de banda prohibida (5.5 eV) [90]. Por otra parte, no fue posible la elaboración de películas delgadas constituidas únicamente de c -Zn₂SnO₄ con el propósito de evaluar su propia actividad fotocatalítica. Al parecer este óxido ternario y el c -SnO₂ no contribuyen en el aumento de la actividad fotocatalítica del sistema ZnO-SnO₂. Esta situación podría ser similar a la del trabajo de M. Zhang et al. [74] para óxidos acoplados de ZnO-SnO₂ en polvo de tamaño nanométrico, donde el sistema ZnO-SnO₂ es sintetizado por co-precipitación y calcinado en aire a varias temperaturas (T_c) en el intervalo de 300 °C $\leq T_c \leq 900$ °C. La mejor actividad fotocatalítica en la degradación de solución de anaranjado de metilo fue alcanzada para $T_c = 350$ °C donde los tamaños de partícula fueron de 2.1 nm para el ZnO y 1.2 nm para el SnO₂. En este trabajo el valor crítico del diámetro de las nanopartículas está

relacionado con las actividades fotocatalíticas más altas del sistema, sin embargo no les fue posible medir el tamaño de grano del Zn_2SnO_4 . En nuestro caso, no fue posible determinar en las películas la existencia de nanopartículas de SnO_2 y Zn_2SnO_4 acopladas a las nanopartículas de ZnO debido a que esas fases nanométricas podrían ser enmascaradas por las nanopartículas de ZnO , sin embargo, la presencia de estas fases no pueden ser descartadas del todo.

En la Fig. 5.29 se presentan los valores calculados de las constantes de velocidad k con un tiempo de irradiación de 3 horas, para las películas a 500, 700 y 900 °C. En este caso el decaimiento exponencial de la $[\text{AM}]$ con el tiempo de irradiación revela una cinética de reacción de primer orden, tal como en el caso de las películas sinterizadas a 450 y 550 °C. En esta gráfica se observa que las películas sinterizadas a la temperatura de 500 °C presentan mayores valores de k , a excepción de la película de SnO_2 que presenta el menor valor de k . Así también se puede observar que al incorporar Sn al ZnO se incrementa la actividad fotocatalítica de las películas, principalmente en las concentraciones atómicas de Sn del 40 y 20% at.

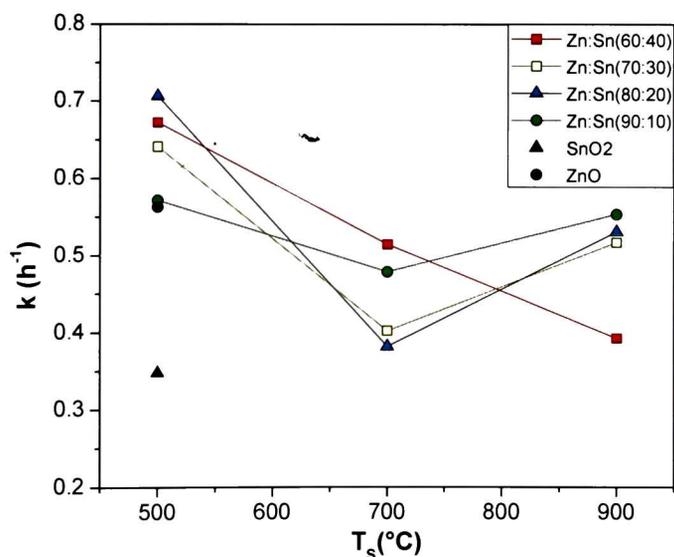


Fig. 5.28. Gráfica de constantes de velocidad k en función de la T_s .

5.3. Bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ obtenidas por sol-gel, $T_s=450^\circ\text{C}$

5.3.1. Propiedades estructurales

En la Fig. 5.30 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas de TiO_2 y SnO_2 constituidas de 6 recubrimientos, sinterizadas a 450°C y obtenidas por la técnica de sol-gel. En el difractograma correspondiente al TiO_2 se observa que las películas son policristalinas y la fase cristalina presente es la anatasa. En el caso del SnO_2 se aprecia que a esa temperatura si hay formación de cristales de SnO_2 en donde las películas obtenidas son policristalinas y la fase cristalina presente es la tetragonal tipo rutilo. Las películas no presentan orientación preferencial en ninguno de los planos.

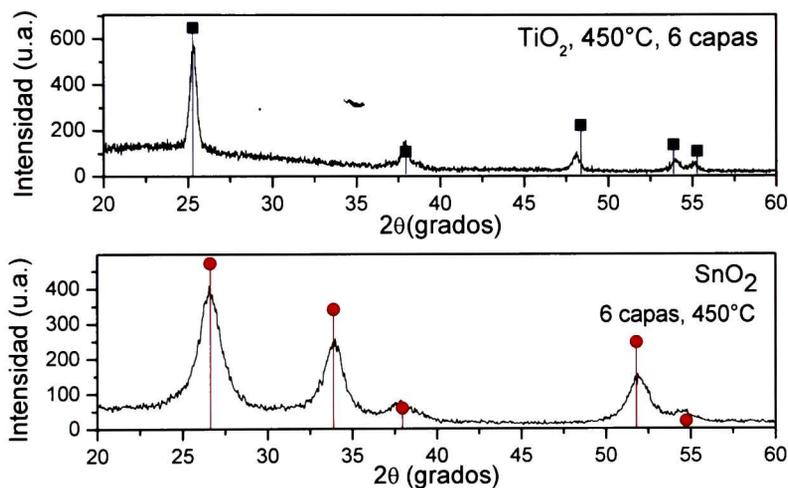


Fig. 5.29. Difractogramas de rayos X de películas de TiO_2 y SnO_2 con 6 recubrimientos, $T_s=450^\circ\text{C}$.

Por otra parte, en la Fig. 5.31 se presentan los difractogramas de dos de los sistemas que se elaboraron a $T_s=450^\circ\text{C}$: **SISTEMA 1** *vidrio/SnO₂_3 capas/TiO₂_3 capas* y el **SISTEMA 2** *vidrio/TiO₂_3 capas/SnO₂_3 capas* y también se presentan los patrones de difracción de polvos del TiO_2 en color azul y el del SnO_2 en color rosa. En el caso del difractograma referente al **SISTEMA 1** se observa que los picos de difracción correspondientes al TiO_2 son de mayor intensidad que los aquellos correspondientes al TiO_2 en el **SISTEMA 2**, esto se debe principalmente a que en el **SISTEMA 1** el TiO_2 se encuentra directamente

expuesto a los rayos X al momento de realizar la medición, en el caso del SISTEMA 2 se observa que sucede lo contrario, es decir los picos de difracción correspondientes al SnO_2 son más intensos que en el SISTEMA 1 y los picos de difracción del TiO_2 se pueden observar. En el SISTEMA 2 el hecho de que el SnO_2 se encuentre directamente expuesto a los rayos X durante la medición afecta notablemente la intensidad de los picos de difracción correspondientes al TiO_2 . Aunque estos picos se encuentran presentes, su intensidad se ve disminuida. Por lo tanto se puede decir que en las bicapas de ambos sistemas es posible obtener ambos óxidos en fase cristalina; además de que la posición de cada óxido en cada una de las bicapas afecta la intensidad de los picos presentes en los difractogramas, presentándose con mayor intensidad aquellos correspondientes al óxido que se encuentra expuesto directamente a los rayos X.

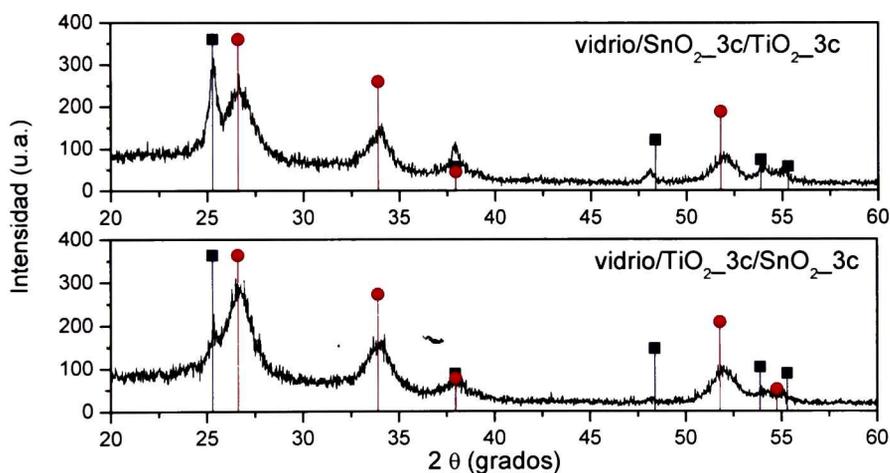


Fig. 5.30. Difractogramas de rayos X de bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $T_s = 450$ °C.

5.3.2. Propiedades fotocatalíticas

En la Fig. 5.32 se presentan las gráficas de la variación de la concentración de azul de metileno (normalizada) en función del tiempo de irradiación. En las gráficas que pertenecen a las bicapas que tienen en su superficie externa el recubrimiento de SnO_2 se observa lo siguiente: en las bicapas *vidrio/TiO₂_2capas/SnO₂_2capas* en un tiempo de 1 hora disminuye drásticamente la $[AM]_{\text{normalizada}}$, casi en una 40% de su concentración

inicial normalizada de azul de metileno $[AM]_0$, en un tiempo de 2 horas disminuye en un poco más del 60% de su $[AM]_0$, en un tiempo de 3 horas continúa disminuyendo a un 75% aproximadamente de su $[AM]_0$, se observa que en la 4ta. y 5ta. horas de irradiación si hay disminución de la concentración de azul de metileno, sin embargo estas disminuciones en las concentraciones son menores. En cuanto a las bicapas *vidrio/TiO₂_3capas/SnO₂_3capas*, en las primeras 2 horas parecieran que pudieran degradar con mayor eficacia que las bicapas anteriores, sin embargo estas últimas tienen un mejor desempeño en 3, 4 y 5 horas por lo que se puede decir que el incremento en el número de capas no favorece la fotocatalisis. En las gráficas de las bicapas que tienen en su superficie externa el recubrimiento de TiO₂ se observa lo siguiente: en una hora la concentración inicial de AM disminuye en un 25%, a las 2 horas un 40% y continúa decayendo. De manera general estas bicapas son las que presentan la menor actividad fotocatalítica. En las bicapas *vidrio/SnO₂_3capas/TiO₂_3capas* se observa que estas se comportan casi de igual manera que las bicapas *vidrio/TiO₂_3capas/SnO₂_3capas*. Cabe destacar que el TiO₂ es un excelente fotocatalizador sin embargo al estar presente en las bicapas con un número tan pequeño de recubrimientos su actividad fotocatalítica se ve fuertemente afectada. Además es evidente que el TiO₂ al estar acoplado con el SnO₂ no le resulta suficiente para aumentar su eficiencia en la degradación de azul de metileno.

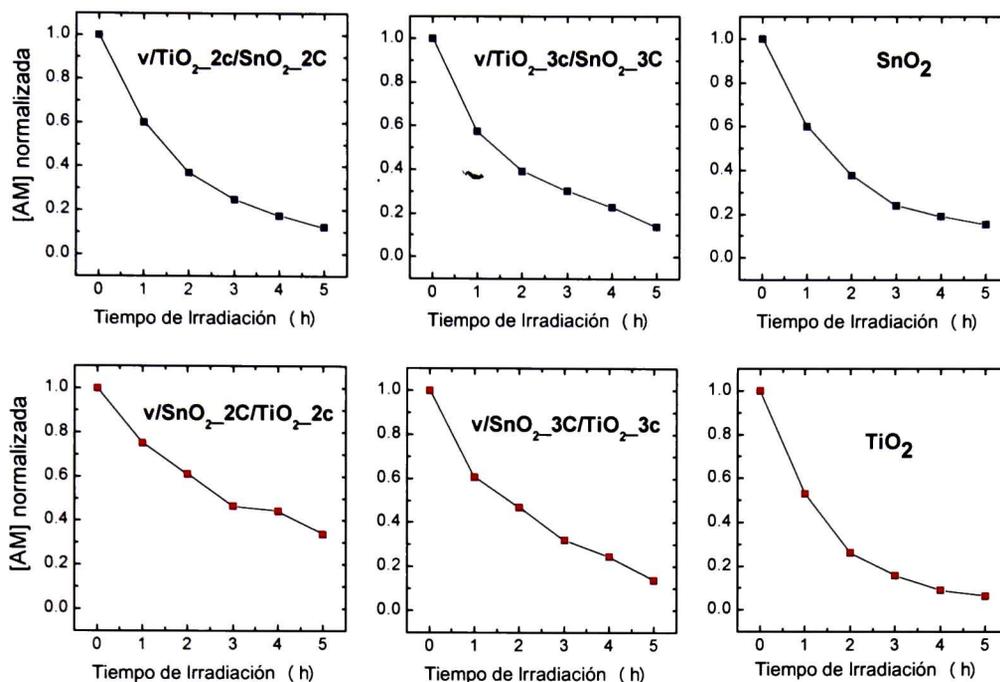


Fig. 5.31. Gráficas de $[AM]_{\text{normalizada}}$ en función del tiempo de irradiación para las bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y películas delgadas de TiO_2 y SnO_2 con 6 recubrimientos, $T_s = 450^\circ\text{C}$.

También en la Fig. 5.32 se presentan las gráficas de las películas delgadas de SnO_2 y el TiO_2 con 6 recubrimientos. El TiO_2 es el que posee la mejor actividad fotocatalítica del conjunto presentado, se observa que con esta película la $[AM]_0$ en la primera hora disminuye casi un 50% y que en un tiempo de 3 horas esta película logra disminuir en poco más del 80%, lo que para algunas bicapas y SnO_2 del conjunto es posible pero en tiempos de 5 horas. En el caso de las bicapas que tienen el SnO_2 en la superficie que está en contacto con el medio ambiente (colorante) se observa que al estar acopladas con el TiO_2 su actividad fotocatalítica es comparable a la del SnO_2 con 6 recubrimientos; y en el caso de las bicapas *vidrio/TiO₂_2capas/SnO₂_2capas* la actividad fotocatalítica es ligeramente mayor, por lo que es evidente que el TiO_2 compensa la falta de capas del SnO_2 lo cual indica que el acople de estos semiconductores está ayudando a disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco.

En la Fig. 5.33 se muestran en forma de gráficas los valores de las constantes de velocidad de reacción k y los tiempos de vida media $t_{1/2}$ obtenidos para un tiempo de irradiación de 3 horas.

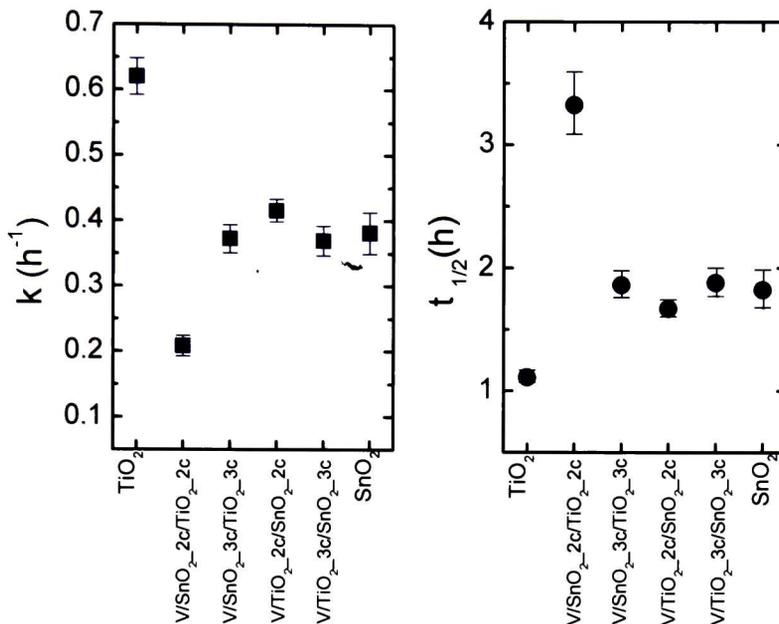


Fig. 5.32. Gráficas de las constantes de velocidad de reacción k (izquierda) y tiempos de vida media $t_{1/2}$ (derecha) de las bicapas, SnO₂ y TiO₂, $T_5 = 450$ °C.

En estas gráficas se observa que el TiO₂ tiene el valor más alto de $k \approx 0.62 \text{ h}^{-1}$ y por lo tanto el menor valor de $t_{1/2} \approx 1.1 \text{ h}$, lo que nos indica que la concentración inicial de azul de metileno disminuye hasta la mitad de su concentración inicial en un tiempo de 1.1 horas y es debido a esto que el valor de k es grande. En cambio, en el caso de las bicapas con vidrio/SnO₂_{2 capas}/TiO₂_{2 capas} se observa el menor valor de $k \approx 0.21 \text{ h}^{-1}$ y además el tiempo de vida media es muy alto, de 3.25 horas aproximadamente. Los valores de k y $t_{1/2}$ del resto de las películas son muy similares, $0.36 \text{ h}^{-1} < k < 0.41 \text{ h}^{-1}$ y $1.7 \text{ h} < t_{1/2} < 1.8 \text{ h}$ aunque sobresalen un poco las bicapas de vidrio/TiO₂_{2 capas}/SnO₂_{2 capas}.

En la Fig. 5.34 se muestra la gráfica del $\text{Ln}[AM]_{\text{normalizada}}$ con respecto al tiempo de irradiación para películas delgadas de TiO₂ en donde a través de un ajuste lineal se calcula

la constante de velocidad de reacción k en un intervalo de tiempo de 1 a 3 horas. En este intervalo de tiempo el comportamiento de la reacción tiene un mejor ajuste para una cinética de primer orden.

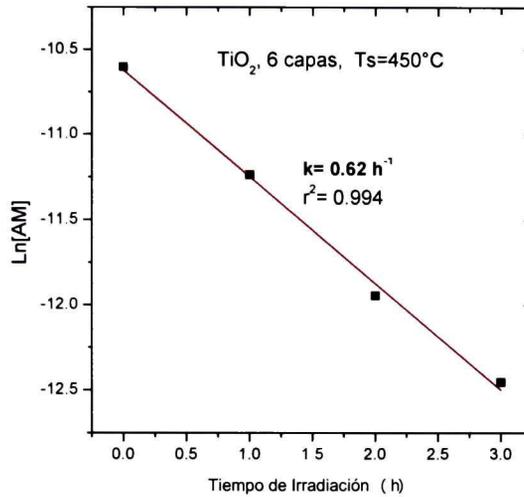


Fig. 5.33. Gráfica de $\text{Ln}[AM]_{\text{normalizada}}$ en función del tiempo de irradiación de películas delgadas de TiO_2 .

A continuación en la Fig. 5.35 se presenta una gráfica de las constantes de velocidad de reacción en función de la temperatura de sinterizado de las películas delgadas elaboradas en este trabajo, en donde se muestra que las películas $\text{Zn:Sn}(60:40)$, $\text{Zn:Sn}(70:30)$ y $\text{Zn:Sn}(80:20)$ sinterizadas a 500°C son las que tienen los mayores valores de k y por lo tanto son las que tienen un mejor desempeño en la degradación de azul de metileno, incluso mucho mejor que el del TiO_2 , sobresaliendo las películas $\text{Zn:Sn}(80:20)$ con $k = 0.7 \text{ h}^{-1}$.

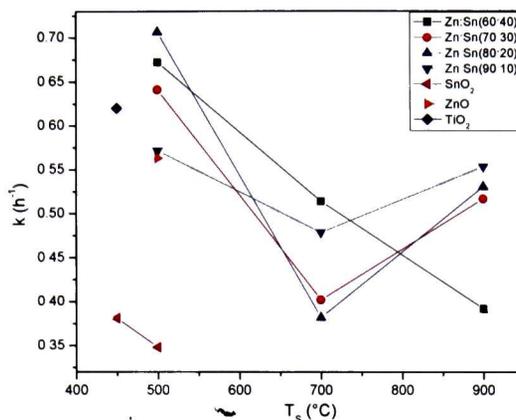


Fig. 5.34. Gráfica de k vs. T_s de todas las películas delgadas y bicapas elaboradas en este trabajo.

5.3.3. Propiedades morfológicas

En la Fig. 5.36 se presentan imágenes en tres dimensiones de las bicapas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y de las películas delgadas de TiO_2 y SnO_2 con 6 recubrimientos sinterizadas a 450°C , las cuales fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica, son imágenes con un área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. En la imagen de las bicapas conformadas de *vidrio/SnO₂_2 capas/TiO₂_2 capas* se aprecia que el valor del $A_{S/P}$ es menor que el de las bicapas del sistema con *vidrio/SnO₂_3 capas/TiO₂_3 capas* por lo que se observa que el incremento en el número de capas favorece el aumento en el valor del $A_{S/P}$. Lo mismo ocurre en el caso de las bicapas formadas de *vidrio/TiO₂_2 capas/SnO₂_2 capas* las cuales presentan un valor de $A_{S/P}$ menor que el de las bicapas conformadas de *vidrio/TiO₂_3 capas/SnO₂_3 capas*. Por otro lado, las bicapas *vidrio/SnO₂_2 capas/TiO₂_2 capas* son las que presentan el menor valor de $A_{S/P}$ de todas las bicapas elaboradas y también son las que tiene el valor de k más bajo ($0.21\ \text{h}^{-1}$). También se observa que las películas delgadas de SnO_2 y las bicapas: *vidrio/TiO₂_3 capas/SnO₂_3 capas*, *vidrio/SnO₂_3 capas/TiO₂_3 capas* tienen valores muy similares de $A_{S/P}$ y que este conjunto también presenta valores muy similares de la constante de velocidad de reacción k . En cuanto a las bicapas *vidrio/TiO₂_2 capas/SnO₂_2 capas* se puede apreciar que su valor de $A_{S/P}$ se encuentra dentro de los valores más bajos del conjunto de bicapas estudiado. Sin embargo la actividad fotocatalítica que se presenta en estas películas es mayor que las actividades fotocatalíticas de las demás bicapas, esto gracias a que en estas bicapas se está observado

un buen acople entre los semiconductores. Se puede decir que el acople entre los semiconductores ayuda a que el SnO₂ de la bicapa (con tan sólo dos recubrimientos) que está en contacto con el compuesto a degradar funcione de manera tan efectiva como si tuviera seis recubrimientos. Finalmente, con respecto a las películas de TiO₂ que son las que presentaron el mayor valor de k se puede comentar lo siguiente, estas películas poseen un valor de $A_{s/p}$ mucho mayor que los de las bicapas presentadas y que el correspondiente a las películas de SnO₂, por lo que tener una mayor área superficial hace que este óxido se vea favorecido en su desempeño en la fotodegradación de azul de metileno.

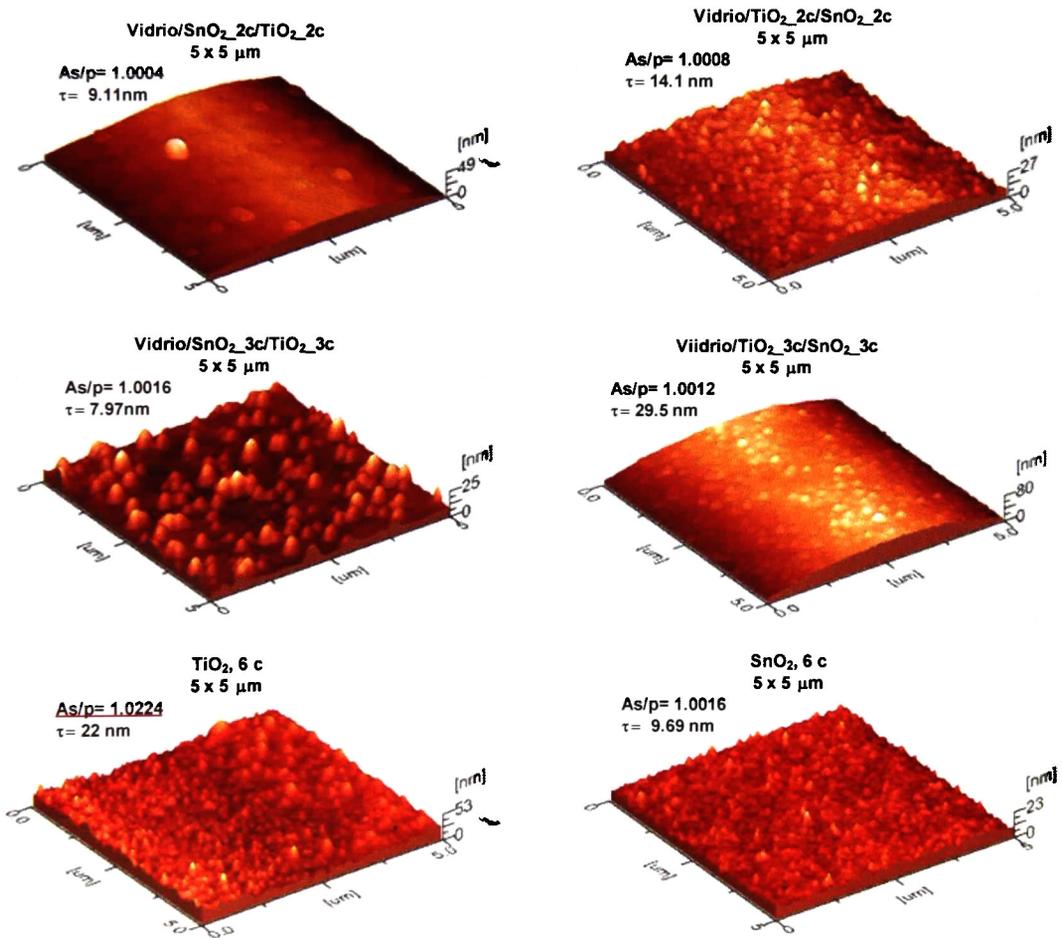


Fig. 5.35. Imágenes AFM, 5 μm x 5 μm en 3D de bicapas de TiO₂/SnO₂ y películas delgadas de TiO₂ y SnO₂ con 6 recubrimientos, $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo 6 CONCLUSIONES |

En lo referente a las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C:

Se obtuvieron películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ con diferentes composiciones atómicas de estaño en la solución mediante la técnica de sol-gel y con el método de inmersión-remoción. Las películas obtenidas con esta técnica son uniformes en espesor, lo cual es difícil de obtener mediante otras técnicas cuando el área de depósito es grande. Los espectros de reflexión y transmisión óptica de las películas del sistema ZnO-SnO₂ revelan una microestructura multicapa. La influencia del método de depósito y los parámetros de obtención de las películas están relacionados con la microestructura multicapa de éstas. A partir de los espectros de reflexión y transmisión se observa que todas las películas son uniformes en espesor. Para las películas con mayor concentración atómica de Sn se observa un efecto anti-reflejante a menores longitudes de onda. El análisis simultáneo de los datos de los espectros de R , T y SE provee el espesor y la rugosidad de las películas, así como sus constantes ópticas. Esto último es similar para el ZnO con bajas concentraciones de Sn, mientras que para las que tienen mayor contenido de Sn las películas muestran propiedades similares a las del SnO₂. Todas las películas muestran una alta transmisión óptica, la cual disminuye de un 90 a un 70% a medida que la concentración de estaño se incrementa. Las imágenes de SEM muestran las capas y las interfaces de las películas con 5 y 6 capas, por lo tanto las propiedades ópticas describen adecuadamente la microestructura multicapa de las películas delgadas.

El estudio de fotocatalisis indica que las películas Zn:Sn(80:20) sinterizadas a 500 °C muestran la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno ($k = 0.7 \text{ h}^{-1}$). Este hecho es atribuido a una mayor área superficial de estas películas respecto a las otras sinterizadas a 450 y 550 °C. Las películas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a estas temperaturas muestran de manera general mayor actividad fotocatalítica que las películas de ZnO y SnO₂. La actividad fotocatalítica de las películas sinterizadas a 500 °C con los

diferentes contenidos de estaño, presentan valores de k similares entre sí, excepto la película Zn:Sn(90:10), la cual presenta el menor valor en $A_{s/p}$.

En lo referente a las películas delgadas del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a temperaturas de 500 °C, 700 °C y 900 °C se concluye lo siguiente:

En el estudio de las propiedades estructurales se encontró que a 500 °C hay formación de cristales de ZnO y que el SnO₂ se encuentra en fase amorfa. A 700 °C se observó formación de ZnO, SnO₂ y Zn₂SnO₄ en fase cristalina. Finalmente a 900 °C se encontraron cristales de ZnO, SnO₂, Zn₂SnO₄ y Zn₂SiO₄ presentes.

Los estudios de fotocatalisis han revelado que la formación de compuestos ternarios en fase cristalina no mejora la AF del sistema ZnO-SnO₂. Las muestras del sistema ZnO-SnO₂ sinterizadas a 500 °C y con concentración Zn:Sn (80:20) en la solución precursora son las que presentan la mejor AF, las cuales están constituidas de nanocristales de ZnO y SnO₂ amorfo.

En lo referente a las películas tipo bicapa de TiO₂-SnO₂ se concluye lo siguiente:

Las bicapas sinterizadas a 450 °C son policristalinas y están constituidas de cristales de TiO₂ en fase anatasa y cristales de SnO₂. Sin embargo, la AF de las bicapas es menor a la del TiO₂. Las películas de TiO₂ elaboradas son las que presentan la mejor AF y la mayor área superficial. La AF tiene una dependencia más fuerte con el área efectiva que con el acoplamiento de semiconductores que se da en las bicapas. Las bicapas del sistema *vidrio-TiO₂-SnO₂* presentaron mejor AF que aquellas en donde se depositó *vidrio-SnO₂-TiO₂*. Las bicapas del sistema *vidrio-TiO₂-SnO₂* tienen AF similar a la del SnO₂ como resultado del acople de semiconductores.

A partir de las imágenes de AFM fue posible obtener información sobre el área superficial y rugosidad de las películas, en donde se observa que la AF está relacionada con la

diferencia en el área efectiva obtenida en las diferentes muestras. En cambio en el sistema *vidrio-SnO₂-TiO₂* la AF disminuye notablemente en comparación con la del TiO₂.

Capítulo 7 PERSPECTIVAS

Estudio del envejecimiento de la solución precursora en la actividad fotocatalítica de las películas Zn:Sn(80.20) que resultaron óptimas en este trabajo.

Estudiar la actividad fotocatalítica de las películas que fueron sinterizadas a 500 °C en la degradación de azul de metileno variando la temperatura del reactor durante los experimentos.

Estudiar la actividad fotocatalítica de las películas que resultaron con el mayor valor de k en la degradación de compuestos en fase gaseosa, como el benceno.

Estudiar la actividad fotocatalítica de las películas que presentaron mejor actividad fotocatalítica, en la degradación de diferentes colorantes, tales como el anaranjado de metilo.

Observar las interfaces de las películas multicapas con un microscopio electrónico de transmisión.

Determinar las propiedades ópticas de las bicapas mediante la técnica de elipsometría haciendo uso de modelos.

Elaborar bicapas con un mayor número de capas de cada uno de los óxidos y estudiar su desempeño en la degradación de azul de metileno.

Estudiar la actividad fotocatalítica de las bicapas que tuvieron mejor desempeño en la degradación de azul de metileno, en compuestos nocivos en fase gaseosa, como el benceno.

Estudio de la actividad fotocatalítica de los polvos obtenidos de los geles de las soluciones precursoras del sistema ZnO-SnO₂ estudiado, sinterizados a altas temperaturas con la finalidad de poder obtener solo la presencia de dos tipos de granos cristalinos.

Capítulo 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

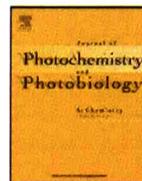
- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [2] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [3] C. Wang, J. Zhao, X. Wang, B. Mai, G. Sheng, P. Peng, J. Fu, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 269–279.
- [4] K. Tennakone, J. Bandara, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 335–341.
- [5] C. Wang, X. Wang, B.Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P. Peng, G. Sheng, J. Fu, *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 47–52.
- [6] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581–590.
- [7] S. Zhenya, D. Yundi, Z. Weiyang, *J. Nanomater.* (2008), doi:10.1155/2008/286069, ID 286069.
- [8] D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, Y. Yoshikawa, *Catal. Today* 93–95 (2004) 895–901.
- [9] D. Li, H. Haneda, *J. Photochem. Photobiol.* 160 (2003) 203–212.
- [10] W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, L.-X. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 59–64.
- [11] Z. Wen, G. Wang, W. Lu, Q. Wang, Q. Zhang, J. Li, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1722–1725.
- [12] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* 141 (2001) 209.
- [13] J. Lin, J.C. Yu, J. Lo, S.K. Lan, *J. Catal.* 183 (1999) 368.
- [14] P. V. Kamat, in *Molecular Level Artificial Photosynthesis Materials*, G. J. Meyer, Editor, John Wiley & Sons, New York (1997).
- [15] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 841.
- [16] X.Fu et al., *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 517–524.
- [17] Yuan-haun Lee y Chun-Liang Feng, *International Journal of Modern Physics B* Vol. 23, Nos. 6 & 7 (2009) 1086–1092.
- [18] Wang Cun et al., *Journal of Materials Science* 37 (2002) 2989 – 2996
- [19] Cai Zhen-Qian, et al, *Journal of Inorganic Materials* vol.22 (4) 2007
- [20] Zhang L et al, *J Hazard Mater.* 2009 Nov 15;171(1-3):294-300.

-
-
- [21]. O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- [22]. C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [23]. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [24]. The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [25]. J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
- [26]. W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230 (1987).
- [27]. W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335-352 (1987).
- [28] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,540-550, Moscow, Russia (1994).
- [29] D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991).
- [30] X. Domenech, *Rev. Metal.*, 23, 341 (1987).
- [31] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter y N. Bruno, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 5, 1-9 (2000).
- [32] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *Heterog. Chem. Rev.* 3 (1996) 77.
- [33] P.V. Kamat, K. Vinodgopal, Ramamurthy, K.S. Schanze (Eds.), *Organic and Inorganic Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [34] L. Spanhel, H.Weller y A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6632 (1987).
- [35] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, *Solar Energy*, 66 (2), 169-182 (1999).
- [36] S.A. Mayén Hernández, *Materiales*, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Querétaro.
- [37] L.C. Klein, *Sol-Gel Technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*, Noyes Publications.

-
-
- [38] G.W. Castellan, *Fisicoquímica, Segunda Edición en español*, Editorial Addison Wasley Longman de México, ISBN 9684443161 (1998).
- [39] C. Klingshirm, *Phys. Status Solidi (b)* 71 (1975) 547.
- [40] T. Pauporte, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3345.
- [41] S. Devi, V.B. Subrahmanyam, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, *Anal. Chim. Acta* 568 (2006) 41.
- [42] W.J. Jeongs, S.K. Kim, G.C. Park, *Thin Solid Films* 506–507 (2006) 180.
- [43] D.M. Bangall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [44] H.B. Lu, H. Li, L. Liao, Y. Tian, M. Shuai, J.C. Li, M. FHu, Q. Fu, B.P. Zhu, *Nanotechnology* 19 (2008) 045605.
- [45] S.K. Ghandhi, R.J. field, J.R. Shealy, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 449.
- [46] S.S. Lin, J.L. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 222.
- [47] V. Srikant, S. Valter, R. David, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1931.
- [48] H.G. Swamy, P.J. Reddy, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) 980.
- [49] M.F. Ogawz, Y. Naysume, T. Hirayama, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 1351.
- [50] J.H. Lee, B.O. Park, *Thin Solid Films* 426 (2003) 94.
- [51] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102/1 (1993).
- [52] Y. Wang, I. Ramos, J.J. Santiago-Avilés, *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
- [53] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [54] Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8057.
- [55] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 1 (2000) 1.
- [56] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
- [57] T. FUYUKI and H. MATSUNAMI, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) 1288.
- [58] H. K. PULKER, "Thin Film Science and Technology," Vol. 6: Coatings on Glass (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [59] B. Morris Henry, U.S. Patent 4, 200, 474 (1978)
- [60] M. R. Kozlowski, P. S. Tyler, W. H. Smyrl, R. T. Atanasoki, *J. Electrochem. Soc.* 136, 442 (1989).
- [61] M. Lottiaux, C. Boulesteix, G. Nihoul et al., *Thin Solid Films* 170, 107 (1989).

-
-
- [62] K. S. Yeung, Y. W. Lam, *Thin Solid Films* 109, 405 (1983).
- [63] M. Gartner, C. Parlog, P. Osiceanu, *Thin Solid Films* 234, 561 (1993).
- [64] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa, *Semiconductores con actividad fotocatalítica*, Texto de Red CYTED VIII-G, 2001.
- [65] J. Robertson, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 12, 1979.
- [66] W.J. Fan, X.B.Xia et al. *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [67] Wang, H., Lewis, J.P., *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), 421.
- [68] J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990, ISBN-13: 978-012134970
- [69] G. Torres-Delgado, C.I. Zúñiga-Romero, S.A. Mayén-Hernández, R. Castanedo- Pérez, O. Zelaya-Angel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 55–59.
- [70] D.Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 22 (2011) 684–689.
- [71] <http://www.sci-soft.com/FilmTek%203000.htm>
- [72] Z. Montiel Gonzales, *Elipsometría in situ en el estudio de la expansión térmica de películas delgadas poliméricas*, Tesis de Maestría de Cinvestav Unidad Querétaro, México, 2006.
- [73] M. Zhang, T. An, X. Xu, C. Wang, G. Shen, J. Fu, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 215–222.
- [74] N.L. Wu, C.Y. Han, S.L. Kuo, *J. Power Sources* 109 (2002) 418–421.
- [75] M. Toyoda, J. Watanabe, T. Matsumiya, *Sol–Gel Sci. Technol.* 1/2 (1999) 93–99.
- [76] C. Wang, X. Wang, B.-Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P.A. Peng, G. Sheng, J. Fu, *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 47–52.
- [77] R. Yoshida, Y. Yoshida, I. Yamai, K. Kodaira, T. Matsushita, *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 181–184.
- [78] I. Saliha, C. Mujdat, C. Yasemin, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204–7210.
- [79] Simmons, J. H. y Potter, S. K., *Optical Materials*. Primera ed. Academic Press: San Diego, 2000.
- [80] T.F. Stoica et al, *Materials Science and Engineering B101* (2003) 222_/226.
- [81] T.F. Stoica et al, *Thin Solid Films* 455 –456 (2004) 509–512.

-
-
- [82] T.-D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hahn, E.J. Kim, J.S. Chung, S.H. Hur, E.W. Shin, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1387–1390.
- [83] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, *ChemPlusChem* 77 (2012) 217–223.
- [84] N. Modirshahla, A. Hassani, M.A. Behnajady, R. Rahbarfam, *Desalination* 271 (2011) 187–192.
- [85] R. Liu, Y. Huang, A. Xiao, H. Liu, *J. Alloy Compd.* 503 (2010) 103–110.
- [86] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2, (1918), 98-100.
- [87] C.C. Lee, P. Shen, H.Y. Lu, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 3300-3304.
- [88] D.Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Ángel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 235 (2012) 49– 55.
- [89] H. Nur, I. Izwan Misnon, L. Kheng Wei, *International Journal of Photoenergy*, (2007), doi:10.1155/2007/98548, ID 98548.
- [90]. Hyunju Chang, H. D. Park, K. S. Sohn, J. D. Lee, *Journal of the Korean Physical Society*, 34(1999), 545-548



Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO₂ thin films prepared by the sol–gel technique

D.Y. Torres Martínez^a, R. Castanedo Pérez^{a,*}, G. Torres Delgado^a, O. Zelaya Ángel^b

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N., Unidad Querétaro A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico

^b Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N., A.P. 14-740, México 07360 DF, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 September 2011

Received in revised form 25 February 2012

Accepted 12 March 2012

Available online xxx

Keywords:

Photocatalysis

ZnO

SnO₂

Thin films

Sol–gel

ABSTRACT

Thin films of the mixed ZnO–SnO₂ system were obtained by employing the sol–gel technique, starting from the mixture of zinc oxide and tin oxide precursor solutions. The tin atomic concentration percentages (X) in the precursor solutions with respect to the ZnO + SnO₂ total growing solution were: 0, 10, 20, 30, 40 and 100 at.%, here, the ZnO atomic percentage is (100–X). The films were deposited by the dip coating method on glass substrates and were sintered at 450, 500 and 550 °C, in an open atmosphere. The X-ray diffraction patterns show the presence of zinc oxide and tin oxide crystals. The optical properties of the films were studied by UV–vis spectroscopy. The photocatalytic activity was quantified by means of the bleaching of methylene blue. The films of the mixed ZnO–SnO₂ system show higher photocatalytic activity than the SnO₂ and ZnO films.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ZnO–SnO₂ system has been applied successfully as photocatalytic material, where the mixed oxide has been prepared in powder form by the co-precipitation method [1–3], the hydrothermal method [4,5], the grinding method [6], the ultrasonic spray pyrolysis [7], the sol–gel method [8] and the chemical vapor deposition method [9]. The material has been also applied in photovoltaic solar cells [10], as nanofiber [11,12], photodetector [13], gas sensor [14], etc. It is of great interest to improve the photocatalytic activity of semiconductors for the degradation of organic compounds in water and air [15]. Semiconductor with photocatalytic properties can be employed in purification of waste waters which leads to complete mineralization of pollutants [6,16,17]. Photocatalysis depends on the energy of the electron–hole pairs and the extent of their separation [8]. Coupling two semiconductors with different band gap widths is one of the most effective ways to slow the recombination of electron–hole pairs [15,18,19]. In contrast to the single semiconductor photocatalyst, many coupled semiconductor systems, such as simple ZnO–SnO₂ [4,5,15] and ZnO–SnO₂ mixture system constituted of ternary compounds [1,16], have shown high photocatalytic efficiency for increasing the charge separation and extending the energy range of photoexcitation. In this work, the preparation and analysis of the structural, optical and

photocatalytic properties of highly transparent ZnO–SnO₂ thin films prepared by the sol–gel technique are reported. It has been found that the samples prepared with the ratio Zn:Sn(80:20) and sintered in air at 500 °C exhibit the higher photocatalytic activity, when they are tested in methylene blue solutions, which could be due to the presence of a greater roughness at the surface.

2. Experimental details

The precursor solutions were obtained by the sol–gel technique starting from two different solutions previously obtained [20,21]. Solution 1 was prepared in an oil bath at 170 °C and coupled to a reflux system. First, per each mol of zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O), 2.5 mol of ethylene glycol (C₂H₆O₂) were added in a round-bottomed flask, after, this mixture was heated in the oil bath till the zinc acetate dihydrate was dissolved. Then the flask was cooled down to room temperature. Later, 0.20 mol glycerol (C₃H₈O₃), 3 mol of 1-propanol (C₃H₈O) and a mixture of 3 mol of 1-propanol and 2 mol of triethylamine (C₆H₁₅N) were added to the flask, the process at room temperature needs constant manual stirring to archive homogeneity. Solution 2 was prepared using stannous chloride dihydrate (SnCl₂·2H₂O), per each mol of stannous chloride dehydrate, 20 mol of ethanol (C₂H₆O) were added to dissolve the salt, then 0.20 mol of glycerol and a mixture of 20 mol of ethanol and 0.35 mol of triethylamine were slowly added. This process takes place at room temperature using magnetic stirring for 1 h. Finally, with different tin content (X) of 0, 10, 20, 30, 40 and 100 at.%, solutions were obtained from the mixture of solution 1 and

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 02; fax: +52 442 211 99 38.

E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo Pérez).

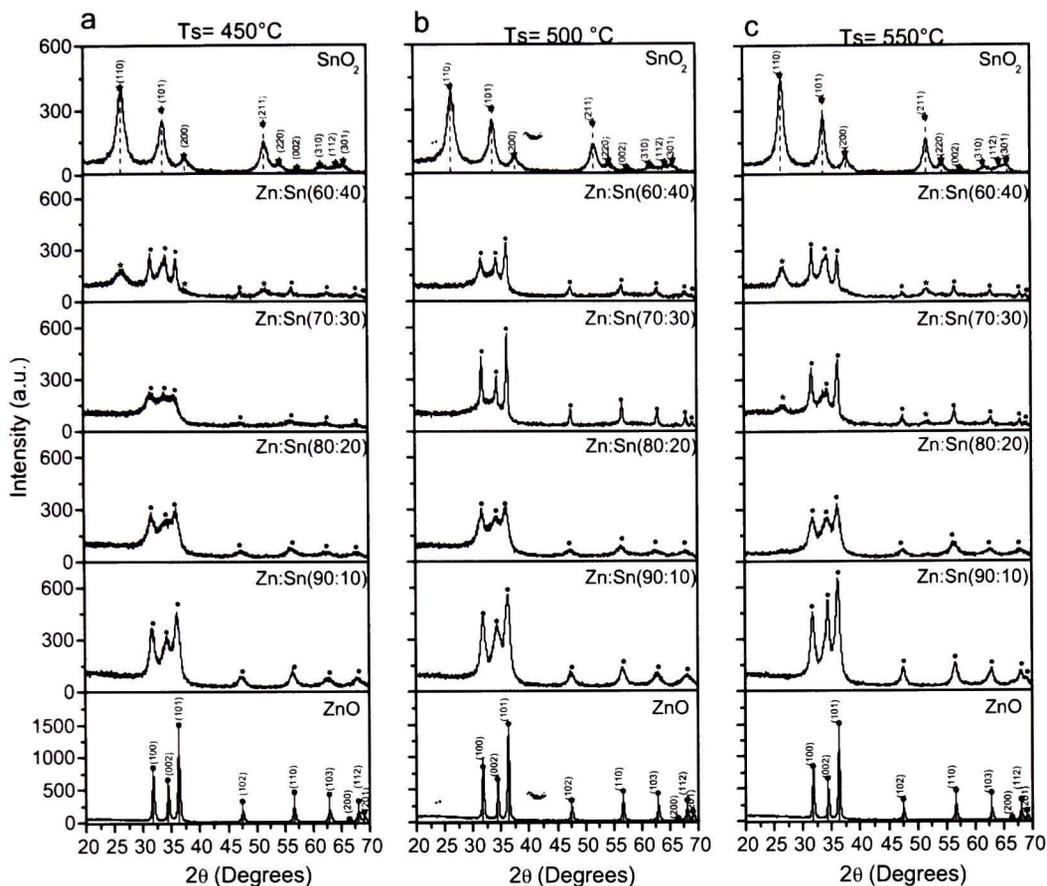


Fig. 1. XRD patterns of polycrystalline thin films of the ZnO–SnO₂ system sintered at: (a) 450 °C, (b) 500 °C and (c) 550 °C.

solution 2, with vigorous magnetic stirring at room temperature until a transparent solution and without precipitates was observed. Concentration percentages of the Zn precursor solutions are then 100–X.

After 24 h of the solutions preparation, thin films were prepared by the dip-coating method, on glass substrates at a constant withdrawal speed of 2 cm/min. All the thin films have six layers. Each layer was dried at 100 °C for an hour and then sintered at different temperatures (T_s) for an hour in an open atmosphere. The sintering temperatures studied were 450, 500 and 550 °C.

The X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Rigaku Ultima IV diffractometer (CuK α radiation, 1.5406 Å) with a thin film accessory. The samples were scanned in 2θ from 20 to 70° in 0.02° steps and with a step time of 0.5 s. The optical transmission of the thin films was measured with a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer in the ultraviolet–visible (UV–vis) wavelength interval from 200 to 1100 nm. The thickness of the films was determined by means of a profilometer (Sloan Dektak II). The photocatalytic activities of the thin films were measured by the photobleaching of methylene blue (MB) dye in an aqueous solution with an initial concentration of $[MB]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/L. 3 mL of solution was put in a quartz cell of 1 cm \times 1 cm \times 4 cm dimensions. In the interior of the quartz cell a rectangular sample of area, 2 cm² was inserted. The arrangement quartz cell, thin film and solution was exposed to ultraviolet light (UV) using a G15T8 germicidal lamp as a UV source with a power of 15 W. The distance among the quartz cell and the germicidal lamp was 4 cm. The samples were exposed to the irradiation light from 1 to 5 h. The methylene

blue optical absorbance spectra were measured with an Agilent 8453 UV-Visible spectrophotometer in the wavelength interval of 400–800 nm at the different irradiation times. The morphology of the thin films was obtained using a Park Scientific Autoprobe atomic force microscope (AFM).

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

As grown samples are amorphous, sintering gives place to crystalline grains. Fig. 1 presents the diffractograms of the thin films sintered at (a) 450, (b) 500 and (c) 550 °C. The X-ray diffraction patterns of the three series of samples studied where X runs from 0 to 100%. The crystallinity of the films increases as the sintering temperature increases. For $X=0\%$ and $X=100\%$ the wurtzite crystalline structure of ZnO and the tetragonal-rutile crystalline phase of SnO₂ are, respectively, formed. SnO₂ can be obtained in crystalline phase in growing or annealing temperatures from 300 °C onwards [22]. It can be observed for the three series how crystals of ZnO predominate in the mixed system. The tin oxide is little observed, which suggests that for some X values the SnO₂ is present in amorphous phase. Crystalline SnO₂ for $X \neq 100\%$ is present only when $X=30\%$ and 40% , i.e., for ZnO concentrations of 70% and 60%, respectively, in both cases when $T_s=450$ and 550 °C. For $X=10\%$ and 20% , SnO₂ does not crystallize. In this case the amorphous SnO₂ provokes disorder in the volume of the films which, in turn, becomes wider X-ray reflection peaks. This behavior is a

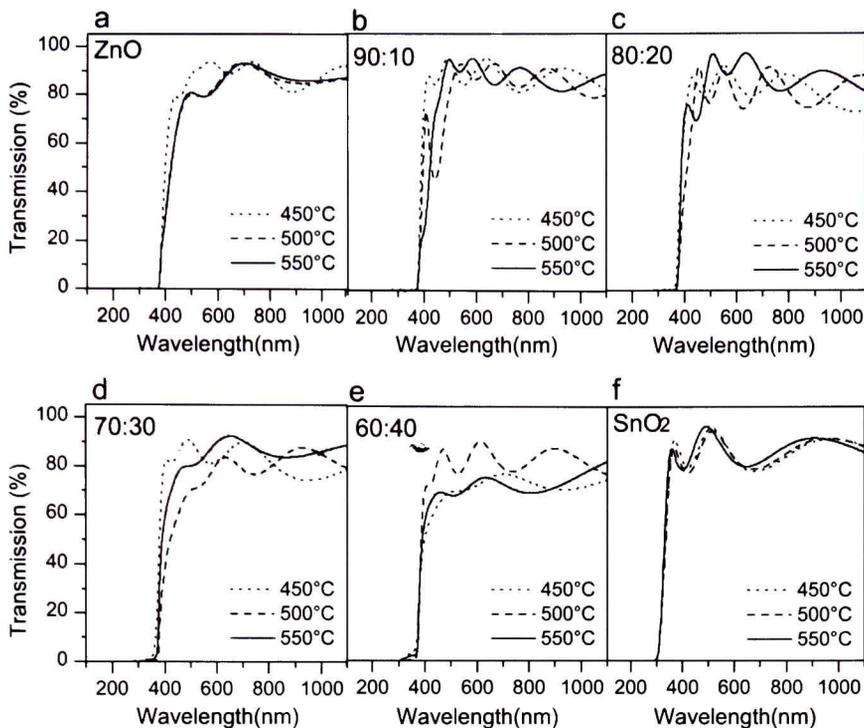


Fig. 2. Transmission spectra of the thin films of the ZnO–SnO₂ system sintered at 450, 500 and 550 °C.

result of the fact that crystallization temperature in SnO₂ is higher than in ZnO, in both cases of thin films prepared by the sol–gel technique [20,21,23,24]. The same result occurs in ZnO–SnO₂ powders prepared by co-precipitation [25]. For $X=30\%$ and 40% , the formation of crystalline SnO₂ reduces the disorder and diffraction peaks becomes sharper. In the samples studied here no solid solution of the type $Zn_{(100-X)/100}Sn_XO_{(100+X)/100}$ is formed, the ZnO and SnO₂ are segregated as separated phases, for higher annealing and/or growing temperatures the phase Zn₂SnO₄ is generated, which forms also a separated phase from ZnO and SnO₂ [26]. Work is in progress on the films sintered at higher temperatures in order to have a better understanding of this behavior.

3.2. Optical properties

Fig. 2 shows the optical transmission spectra of the thin films of the ZnO–SnO₂ system sintered at 450, 500 and 550 °C. In general, all the spectra have an abrupt absorption edge which is characteristic of a material with direct band gap energy (E_g). Fig. 2a shows the transmission spectra of the ZnO thin films sintered at different temperatures. All the spectra have an abrupt absorption edge near 380 nm which is characteristic of the intrinsic ZnO. The films sintered at 450 °C have more interference oscillations than those sintered at higher temperatures because these films are thicker. At higher sintering temperatures (500 and 550 °C) the spectra are very similar, indicating similar thicknesses. This fact can be attributed to the complete densification of the film reached at 500 °C or higher temperatures. The thickness of the films is in the 350–700 nm range, depending on sintering temperature and Zn:Sn composition. All the thin films show high optical transmission near 90%.

In the transmission spectra of Fig. 2b–e, it is evident that there is not a shifting in the absorption edge with the tin incorporation in the precursor solution. Interference oscillations also are observed, however the number of oscillations decreases with the tin content due to the thickness diminution of the films. The SnO₂ precursor

solution is less viscous than the ZnO precursor solution, thus when the content of SnO₂ precursor solution increases in the ZnO–SnO₂ system the thin films have smaller thicknesses.

From the transmission spectra, it can be seen that there is a diminution in the optical transmission of the films for higher Sn content. The Zn:Sn(60:40) films present the lower transmission values of about 70%. The reduction in the optical transmission of the films with a higher Sn content is attributed to the minor gelation time of the solution and that the solution presents precipitates with the aging. For these thin films an antireflection effect is observed in the interval of 300 to 370 nm.

The effective E_g values of the films are obtained from their absorbance spectra, which enable the calculation of the absorption coefficients (α). The E_g values for direct band gap materials are calculated from the plot $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ and by extrapolation of the linear portion of the curves until they intercept the photon energy axis. Fig. 3 shows the linear fitting for the film Zn:Sn(80:20) at the different sintering temperatures.

In Table 1, the E_g values are presented for the thin films of the ZnO–SnO₂ system at different tin contents and sintered at different temperatures. From the obtained values, it can be seen that the Sn content, as well as the temperature do not cause an important change in the E_g values with respect to the value obtained in the ZnO thin films of 3.2 eV [20,27]. On the other hand, the calculated

Table 1
 E_g values of the films of the ZnO–SnO₂ system sintered at different temperatures.

Material	E_g (eV)		
	450 C	500 C	550 °C
ZnO	3.21	3.22	3.23
Zn:Sn(90:10)	3.24	3.23	3.21
Zn:Sn(80:20)	3.25	3.22	3.24
Zn:Sn(70:30)	3.28	3.23	3.20
Zn:Sn(60:40)	3.28	3.27	3.19
SnO ₂	3.83	3.82	3.85

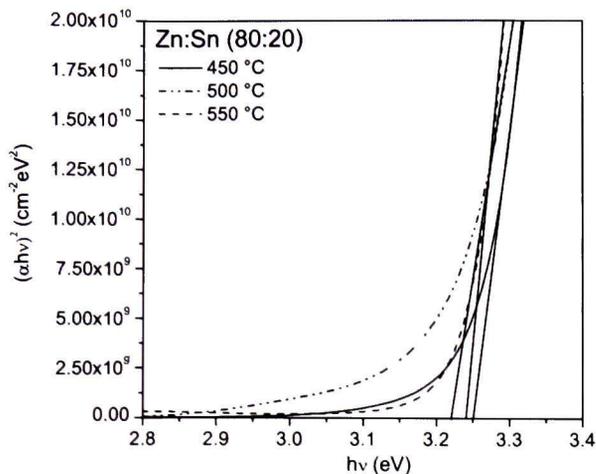


Fig. 3. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ and linear fitting for the Zn:Sn(80:20) thin films sintered at different temperatures.

E_g values for the SnO_2 thin films are within the values reported in the literature [21].

3.3. Photocatalytic properties

Fig. 4 shows the methylene blue absorbance spectra for the different irradiation times (including $t=0$) using photocatalytic thin films, Zn:Sn(80:20). It can be seen that the intensity of the absorption bands decreases as the irradiation time rises, which means a diminution in the [MB] with the time. The [MB] was calculated

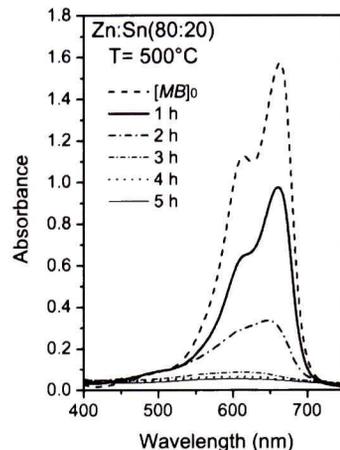


Fig. 4. Methylene blue absorbance spectra at different irradiation times using Zn:Sn(80:20) thin films as a photocatalyst.

following Beer–Lambert's law for the band with a maximum in 660 nm. The integrated area under each spectrum was used to calculate the photocatalytic activity (MB degradation) of each sample. The lower [MB], the higher MB degradation and the higher photocatalytic activity of the thin films.

The [MB] normalized versus the irradiation time are shown in Fig. 5, for all the thin films of the ZnO– SnO_2 system sintered at 450, 500 and 550 °C, as well as, the [MB] normalized of the ZnO and SnO_2 thin films. In general, the best photocatalytic activity corresponds to the films sintered at 500 °C. For the SnO_2 thin films, it has been observed that the photocatalytic activity almost does not change

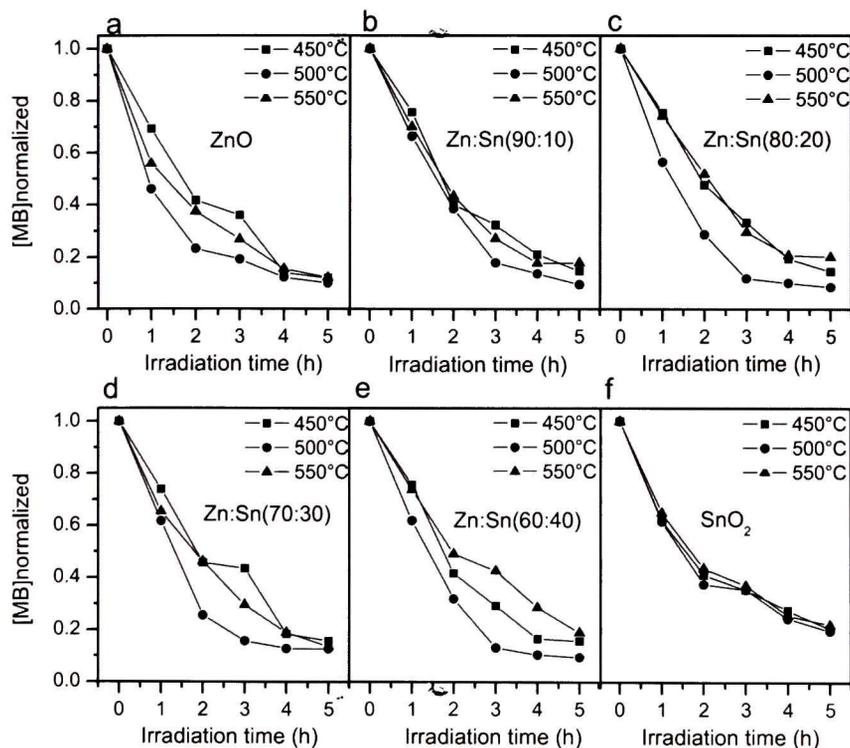


Fig. 5. [MB] normalized as a function of the irradiation time at different sintering temperatures for the thin films of the ZnO– SnO_2 system.

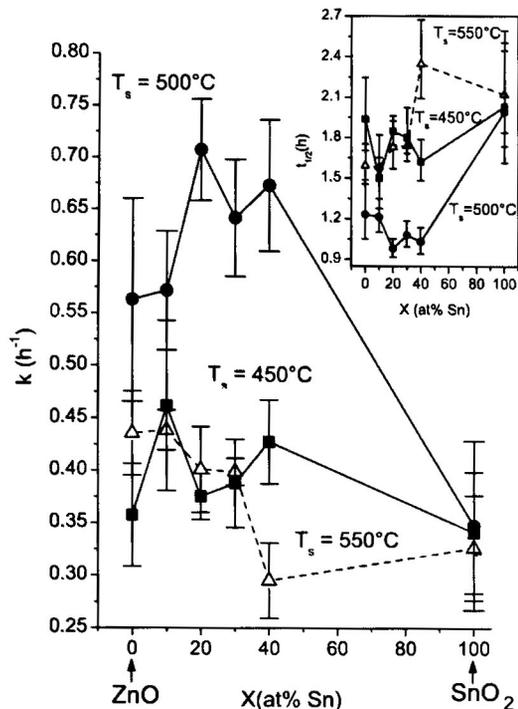


Fig. 6. The reaction rate constant k as a function of the atomic percentage of Sn at the different sintering temperatures T_s . $T_s = 450^\circ\text{C}$ (\blacksquare), $T_s = 500^\circ\text{C}$ (\bullet), $T_s = 550^\circ\text{C}$ (\triangle). The inset shows the half-life $t_{1/2}$ as a function of the Sn content.

with the sintering temperature. In Fig. 5, it can be appreciated that the thin films of the ZnO–SnO₂ system have a better photocatalytic activity than the ZnO and SnO₂ thin films. The thin films that have the best photocatalytic activity correspond to the Zn:Sn(80:20) thin films sintered at 500 °C, since these films degrade nearly 88% of the methylene blue initial concentration $[\text{MB}]_0$ in 3 h.

It can be seen that the $[\text{MB}]$ presents an exponential decay with the irradiation time, which is characteristic of a kinetic of a first order reaction:

$$[\text{MB}] = [\text{MB}]_0 e^{-kt}$$

where k is the rate constant for the reaction, $[\text{MB}]_0$ is the methylene blue initial concentration and t is the irradiation time. Through a linear fitting of the plot of the $\ln[\text{MB}]$ as a function of the irradiation time, the k rate constants were calculated in an interval of time of 0–3 h. In this interval of time the behavior of the reaction has a better fitting for a first order kinetic. The linear fittings for the k rate constant calculation have correlation factors between 0.91 and 0.99.

In Fig. 6 is presented the values of the k rate constants and the half-life $t_{1/2}$ of the thin films of the ZnO–SnO₂ system sintered at 450, 500 and 550 °C. The half-life is the time it takes the $[\text{MB}]_0$ to decrease to its half value. The higher k values correspond to the thin films sintered at 500 °C. The thin films that have the highest k value (0.7 h⁻¹) at this sintering temperature, are the Zn:Sn(80:20) thin films, thus, these thin films have the best photocatalytic activity because they degrade the half of the $[\text{MB}]_0$ in approximately 1 h. The higher k values of our films are inside of the highest k values reported using TiO₂ nanostructured films [28]. In addition to the higher activity of the Zn:Sn(80:20) thin films than ZnO films, Zn:Sn(80:20) thin films are very resistant to acid etching. With regard to photostability, Zheng et al. [29] have reported that ZnO–SnO₂ composite films are more stable than ZnO and SnO₂ pure

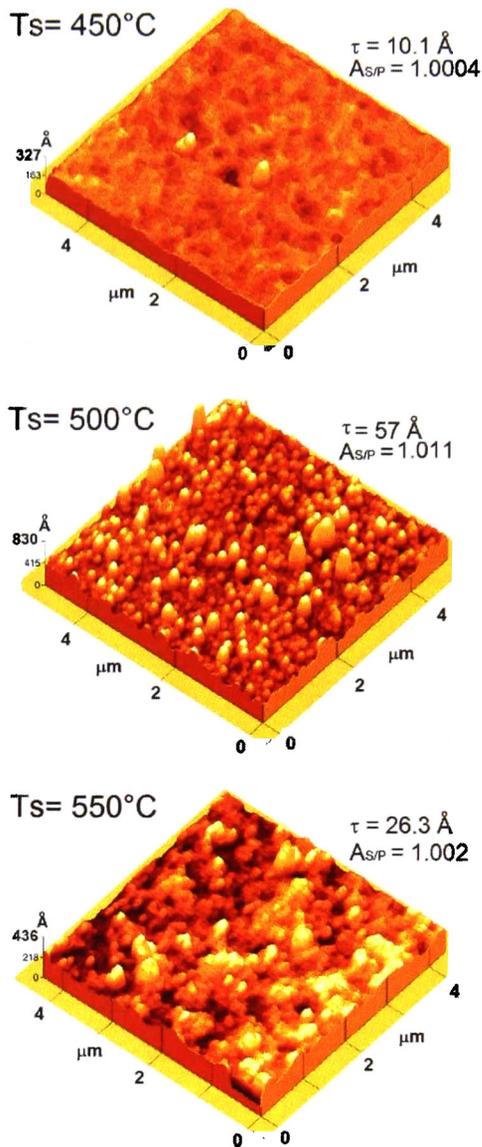


Fig. 7. Three dimensional 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ AFM images for Zn:Sn(80:20) thin films at different sintering temperatures.

samples. Nevertheless, Wang et al. [16] have reported that for long UV-irradiation times ZnO–SnO₂ powders, a degradation of the photocatalytic properties is observed. We think this behavior needs a more thorough study, for this reason a comprehensive study of our part is in progress and will be subsequently published.

3.4. Morphological properties

The three-dimensional atomic force microscopy (AFM) 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ images are shown in Fig. 7 for the Zn:Sn(80:20) thin films sintered at 450, 500 and 550 °C. This figure also presents the roughness values and the ratio between the superficial area and the projected area (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) of the films, which is called $A_{S/P}$. The morphological analysis of these films is presented because the Zn:Sn(80:20) thin films have the best photocatalytic activity when they are sintered at 500 °C. From the Fig. 6, it can be seen that these films have a k rate constant value of 0.70, approximately two times the k value for the films sintered at 450 and 550 °C. In

Fig. 7, it can be seen, that the thin films sintered at 500 °C have the highest roughness value and the highest $A_{S/P}$ value. From these results we attribute the best photocatalytic activity of these films to an increase in the superficial area.

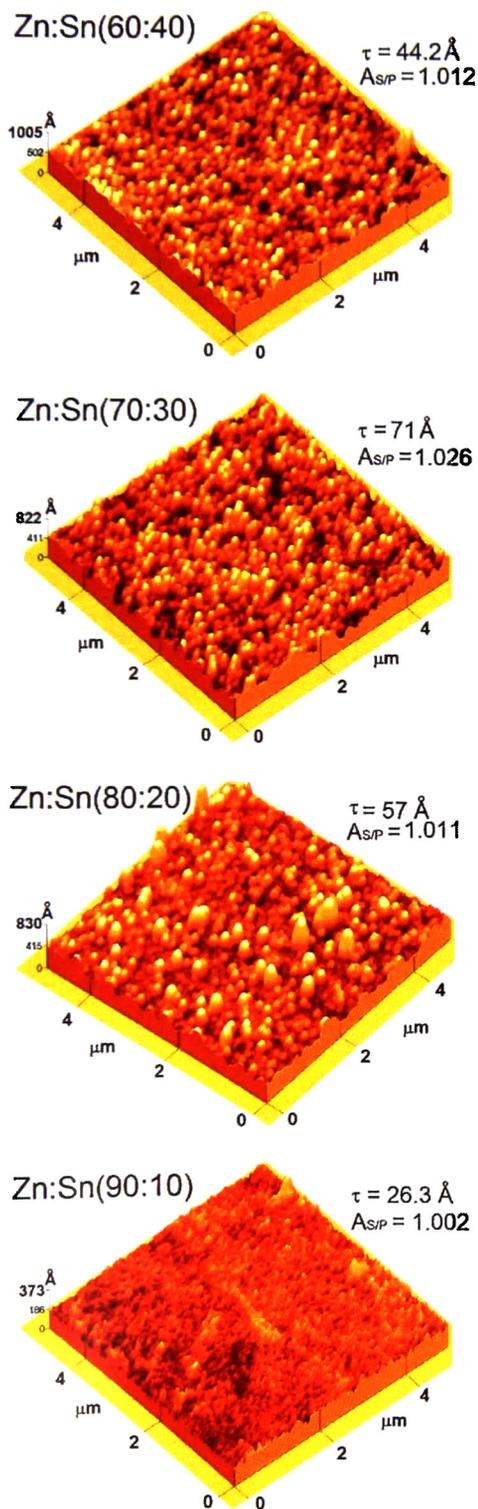


Fig. 8. Three dimensional 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ AFM images for thin films of the ZnO-SnO₂ system sintered at 500 °C.

Fig. 8 shows the three-dimensional AFM 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ images of the thin films of the ZnO-SnO₂ system sintered at 500 °C, these images also show the roughness values and the superficial area ratio. From the results of the photocatalysis study, the thin films of this system present the better photocatalytic activities when they are sintered at 500 °C. From Fig. 6, it can be seen, that the Zn:Sn(90:10) thin films have the lowest k rate constant value and that when the Sn content increases in films of this system they have values in the range of 0.64–0.70. From the obtained values of roughness and $A_{S/P}$, it is evident that there are no abrupt changes in the k rate constant values. Nevertheless, it can be seen, that the Zn:Sn(90:10) thin films with the lowest k rate constant value are the films with the minor roughness and the minor $A_{S/P}$ value.

Actually, other mechanisms, besides to larger the $A_{S/P}$ parameter must be considered to explain why larger reaction constant is observed in the Zn:Sn/(80:20)–(60–40) concentrations range at 500 °C of sintering temperatures. Since an inhibition of ZnO and also in the SnO₂ crystallization happens when ZnO-SnO₂ system is prepared [16], it is very probably that at 500 °C of sintering and for these Zn:Sn concentrations the optimal conditions for $A_{S/P}$ are obtained. This result is in accordance with optimal photocatalytic properties observed by other authors for these same Zn/Sn concentrations [30,31]. Miyauchi et al. [32] observed that the photoinduced hydrophilicity of ZnO is higher than SnO₂, then, when the SnO₂ concentration increases the average hydrophilicity property of the ZnO-SnO₂ composite decreases, in such a way that the hydrophilicity of the composite decreases, then, the photocatalytic activity also decreases. All these factors can contribute to have optimal photocatalytic activity when the Zn/Sn concentration in the composite lies in the 80:20–60:40 range. Very fine measures must be carried out in couples of oxides in order to separate the contributions of different mechanisms involved in the reaching optimal photocatalytic activities.

4. Conclusions

Highly transparent ZnO-SnO₂ thin films were prepared by means of the sol-gel method, starting from ZnO, through a ZnO-SnO₂ mixture, to SnO₂. Post-growth annealing in air at 450, 500, and 550 °C makes them crystalline, where in the ZnO-SnO₂ mixed samples, the crystalline structure of ZnO predominates, which indicates that a lot of solid SnO₂ exists in amorphous phase in the volume of films. Photocatalysis studies reveal that, from all the samples studied, those prepared with Zn:Sn(80:20) and sintered at 500 °C, show the greater photocatalytic activity characterized in methylene blue bleaching. This fact is mainly assumed by the high roughness of these films with respect to the others sintered at 450 and 550 °C and the high roughness of them with respect to other composition Zn:Sn(90:10).

Acknowledgements

This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under Project CB-2008-106912 and Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF) under Project PICCO10-81. The authors also thank CONACYT for the fellowship awarded to M. Sci. Daisy Y. Torres Martínez. The authors wish to thank M. Sci. C. I. Zúñiga Romero and M. Sci. Joaquín Márquez Marín for their technical assistance.

References

- [1] M. Zhang, G. Sheng, J. Fu, T. An, X. Wang, X. Hu, Novel preparation of nanosized ZnO-SnO₂ with high photocatalytic activity by homogeneous co-precipitation method, Mater. Lett. 59 (2005) 3641–3644.

- [2] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E.A. Stefaniak, R. Van Grieken, P. Cocol, E.F. Vasant, Sn^{IV}-containing layered double hydroxides as precursors for nanosized ZnO/SnO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 699–705.
- [3] Z. Yang, L. Lv, Y. Dai, Z. Xu, D. Qian, Synthesis of ZnO–SnO₂ composite oxides by CTAB-assisted co-precipitation and photocatalytic properties, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2898–2902.
- [4] W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, L.-X. Yang, ZnO–SnO₂ hollow spheres and hierarchical nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 59–64.
- [5] Z. Wen, G. Wang, W. Lu, Q. Wang, Q. Zhang, J. Li, Enhanced photocatalytic properties of mesoporous SnO₂ induced by low concentration ZnO doping, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 1722–1725.
- [6] K. Tennakone, J. Bandara, Photocatalytic activity of dye-sensitized tin(IV) oxide nanocrystalline particles attached to zinc oxide particles: long distance electron transfer via ballistic transport of electrons across nanocrystallites, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 335–341.
- [7] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akuz, The effect of Sn concentration on some physical properties of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1909–1915.
- [8] S. Zhenya, D. Yundi, Z. Weiyang, Structure and property investigation of composite ZnO/SnO₂ nanocrystalline particles after high-pressure treatment, *J. Nanomater.* (2008), doi:10.1155/2008/286069, ID 286069.
- [9] Q. Kuang, Z.Y. Jiang, Z.X. Xie, S.C. Lin, Z.W. Lin, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, Tailoring the optical property by a three-dimensional epitaxial heterostructure: a case of ZnO/SnO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11777–11784.
- [10] X. Wu, P. Sheldon, 2000. NCPV Program Review Meeting 2000, Denver, Co. April 16–19 (2000) 285–286.
- [11] K. Asokan, J.Y. Park, S.-W. Choi, S.S. Kim, Nanocomposite ZnO–SnO₂ nanofibers synthesized by electrospinning method, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 747–752.
- [12] L. Bao, J. Zang, X. Li, Flexible Zn₂SnO₄/MnO₂ core/shell nanocable-carbon microfiber hybrid composites for high-performance supercapacitor electrodes, *Nano Lett.* 11 (2011) 1215–1220.
- [13] Y. Zhang, J. Wang, H. Zhu, L. Jiang, C. Shu, W. Hu, C. Wang, High performance ultraviolet photodetectors based on an individual Zn₂SnO₄ single crystalline nanowire, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9858–9860.
- [14] X. Song, L. Liu, Characterization of electrospun ZnO–SnO₂ nanofibers for ethanol sensor, *Sens. Actuators A* 154 (2009) 175–179.
- [15] C. Wang, J. Zhao, X. Wang, B. Mai, G. Sheng, P. Peng, J. Fu, Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 269–279.
- [16] C. Wang, X. Wang, B.Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P. Peng, G. Sheng, J. Fu, Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 47–52.
- [17] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581–590.
- [18] D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, Y. Yoshikawa, Synthesis of nanosized nitrogen-containing MOx–ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Catal. Today* 93–95 (2004) 895–901.
- [19] D. Li, H. Haneda, Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃–ZnO and WO₃–ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition, *J. Photochem. Photobiol.* 160 (2003) 203–212.
- [20] G. Torres-Delgado, C.I. Zúñiga-Romero, S.A. Mayén-Hernández, R. Castanedo-Pérez, O. Zelaya-Angel, Optical and structural properties of the sol gel prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 55–59.
- [21] D.Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Undoped tin oxide thin films obtained by the sol gel technique, starting from a simple precursor solution, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 22 (2011) 684–689.
- [22] M. Zhang, T. An, X. Xu, C. Wang, G. Shen, J. Fu, Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 215–222.
- [23] N.L. Wu, C.Y. Han, S.L. Kuo, Enhanced performance of SnO₂ xerogel electrochemical capacitor prepared by novel crystallization process, *J. Power Sources* 109 (2002) 418–421.
- [24] M. Toyoda, J. Watanabe, T. Matsumiya, Evolution of structure of the precursor during sol–gel processing of ZnO and low temperature formation of thin films, *Sol–Gel Sci. Technol.* 1/2 (1999) 93–99.
- [25] C. Wang, X. Wang, B.-Q. Xu, J. Zhao, B. Mai, P.A. Peng, G. Sheng, J. Fu, Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 47–52.
- [26] R. Yoshida, Y. Yoshida, I. Yamai, K. Kodaira, T. Matsushita, Vapor phase growth of Zn₂SnO₄ needle crystals, *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 181–184.
- [27] I. Saliha, C. Mujdat, C. Yasemin, Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7204–7210.
- [28] T.-D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hahn, E.J. Kim, J.S. Chung, S.H. Hur, E.W. Shin, Fabrication of TiO₂ nanostructured films by spray deposition with high photocatalytic activity of methylene blue, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1387–1390.
- [29] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, Facile one-pot synthesis of ZnO/SnO₂ heterojunction photocatalysts with excellent photocatalytic activity and photostability, *ChemPlusChem* 77 (2012) 217–223.
- [30] N. Modirshahla, A. Hassani, M.A. Behnajady, R. Rahbarfam, Effect of operational parameters on decoloration of Acid Yellow 23 from wastewater by UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO₂ photocatalysts, *Desalination* 271 (2011) 187–192.
- [31] R. Liu, Y. Huang, A. Xiao, H. Liu, Preparation and photocatalytic property of mesoporous ZnO/SnO₂ composite, *J. Alloy Compd.* 503 (2010) 103–110.
- [32] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812–2816.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. DAISY YVETTE TORRES MARTÍNEZ TITULADA: "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y FOTOCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DEL SISTEMA ZnO-SnO₂ Y BICAPAS TiO₂-SnO₂ OBTENIDAS POR SOL-GEL", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRES DÍAS DEL MES DE JULIO DE DOS MIL QUINCE.



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. GERARDO TORRES DELGADO



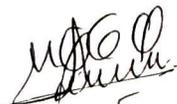
DRA. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ



DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013272