



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES

**DISEÑO DE HETEROESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

Tesis que para obtener el Grado de Doctor en Metalurgia y Ciencia de los Materiales
presenta:

M.C. JONATHAN PANIAGUA MÉNDEZ

Director de Tesis:

DRA. MARÍA EUGENIA DE LA SALUD CONTRERAS GARCÍA

(IIMM-UMSNH)

Codirector de Tesis:

DR. EMMANUEL REYES URIBE

(CUCIÉNEGA - UdeG)

Morelia, Michoacán, México

Agosto de 2024

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y amigos, por apoyarme a lo largo de este proyecto.

A mis profesores, por compartir su experiencia y conocimientos conmigo, siempre con un trato cordial.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Ciencia de los Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Departamento de Ciencias Médicas y de la Vida de la Universidad de Guadalajara, sede Ocotlán.

Al instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, cede Morelia.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por otorgarme una beca durante el desarrollo del proyecto.

Al proyecto Conahcyt A1-S-365061.

ÍNDICE

RESUMEN	17
ABSTRACT	18
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	19
1.1 Objetivos	20
1.2 Justificación	21
1.3 Hipótesis.....	24
1.4 Metas científicas	25
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	26
2.1 Principios fundamentales en la fotocatalisis de semiconductores	26
2.2 Fotogeneración.....	26
2.2.1 Transición de banda a banda	28
2.2.2 Transición asistida por estados localizados	28
2.3 Par electrón-hueco	30
2.4 Mecanismo de transporte	32
2.4.1 Difusión	32
2.4.2 Deriva	33
2.5 Movilidad	34
2.6 Corriente total	34
2.7 Recombinación.....	35
2.7.1 Recombinación banda a banda.....	36
2.7.2 Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH)	37

2.7.3 Recombinación Auger	37
2.8 Fotocatálisis de semiconductores	38
2.9 Diseño y construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor (s- s).....	41
2.10 Características generales de los sistemas de estudio.....	43
2.10.1 Óxido de estaño (IV)	43
2.10.2 Óxido de zinc	45
2.10.3 Óxido de titanio (IV)	47
2.11 Estructuras para fotocatálisis a base de óxido semiconductores	50
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	62
3.1 Preparación del sustrato (soporte catalítico).....	62
3.2 Síntesis de las soluciones precursoras	63
3.2.1 Sol de estaño	64
3.2.2 Sol de zinc	64
3.2.3 Sol de titanio	65
3.3 Procesamiento de las películas delgadas.....	66
3.3.1 Película de SnO ₂	66
3.3.2 Película de ZnO	66
3.3.3 Película de TiO ₂	67
3.4 Caracterización de las muestras.....	67
3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)	67
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	68

3.4.3 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva EDS	69
3.4.4 Microscopía de fuerza atómica.....	69
3.4.5 Espectroscopía UV-Vis	70
3.4.6 Espectroscopía FTIR	71
3.4.7 Nanoindentación	72
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	74
4.1 Caracterización.....	74
4.1.1 Caracterización estructural.....	74
4.1.2 Caracterización morfológica.....	81
4.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido	81
4.1.2.2 Microscopía de fuerza atómica	89
4.1.3 Caracterización elemental.....	92
4.1.4 Caracterización óptica.....	98
4.1.4.1 Espectroscopía UV-Vis	98
4.1.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR	105
4.1.5 Caracterización mecánica	107
4.2 Actividad Fotocatalítica.....	111
4.2.1 Degradación de azul de metileno	111
4.2.1.1 Curva de calibración de MB.....	112
4.2.1.2 Configuración experimental	113
4.2.1.3 Resultados de la prueba fotocatalítica de degradación de MB.....	114
4.2.2 Efecto bactericida.....	122

4.2.2.1	Diseño experimental	123
4.2.2.2	Metodología para la preparación de la Escala de McFarland.....	125
4.2.2.3	Medios de cultivo	128
4.2.2.4	Activación de E. Coli en agar nutritivo	132
4.2.2.5	Crecimiento de E. Coli en Agar Sólido Müller	133
4.2.2.6	Ajuste de la suspensión bacteriana en agua estéril	134
4.2.2.8	Resultados en la actividad biocida	135
4.2.3	Proceso fotocatalítico	143
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES		146
5.1	Implicaciones Futuras:.....	147
REFERENCIAS		149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 (a) Heteroestructura en película delgada SnO ₂ /ZnO/TiO ₂ . (b) Ilustración esquemática del alineamiento de las bandas de energía de la heteroestructura.	23
Figura 2.1 Absorción a través de la transición banda a banda. E_c representa el borde inferior de la banda de conducción, mientras que E_v representa el borde superior de la banda de valencia.	27
Figura 2.2 Transición banda-banda: (a) directa y (b) indirecta.....	28
Figura 2.3 Absorción asistida por estados localizados. Los estados mostrados cerca del nivel de Fermi son creados y se localizan en energías específicas, siendo características de cada elemento.....	29
Figura 2.4 Diferentes mecanismos de recombinación: banda a banda, SRH y Auger.	36
Figura 2.5 Gráfica E - k de recombinación (a) directa (b) indirecta.	37
Figura 2.6 Potenciales de los bordes de las bandas (CB y VB) de materiales fotocatalizadores semiconductores respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) y el vacío [37].	40
Figura 2.7 Tipos de heteroestructuras semiconductor-semiconductor: tipo (a) I, (b) II y (c) III respectivamente.	42
Figura 2.8 (a) Celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal tipo Casiterita del SnO ₂ elaborada con el programa Material Studio® (b) estructura electrónica de bandas [42].	44
Figura 2.9 (a) Densidad de estados [43] (b) diagrama de orbital molecular del SnO ₂ [42].	45

Figura 2.10 (a) Celda unitaria de la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO elaborada con el programa Material Studio® (b) estructura electrónica de bandas del ZnO [51].	46
Figura 2.11 (a) Densidad de estados (b) diagrama de orbital molecular del ZnO [34].	47
Figura 2.12 Estructuras cristalinas de los polimorfos del TiO ₂ [52].	48
Figura 2.13 Densidad de estados parcial y totales de los polimorfos de TiO ₂ [54].	49
Figura 2.14 Estructura de bandas [37], Diagrama de enlace de orbital molecular de TiO ₂ -anatasa [38].	50
Figura 2.15 Mecanismo de fotocatalisis de TiO ₂ : hv ₁ : TiO ₂ puro; hv ₂ : TiO ₂ impurificado con un metal and hv ₃ : TiO ₂ impurificado con un no-metal [38].	55
Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental para la elaboración de heteroestructura en película delgada.	62
Figura 3.2 Proceso de limpieza del sustrato (a) limpieza con solución de jabón libre de fosfatos 10 % v/v (b) tratamiento en solución de HNO ₃ /H ₂ O 1:3 vol. % y (c) almacenamiento en etanol.	63
Figura 3.3 Esquema de las diferentes etapas del proceso sol-gel (a) precursor en solución (b) formación de quelatos y complejos (c) formación del sol.	66
Figura 3.4 Diagrama del procesamiento de las películas delgadas por la técnica spin coating: (a) depósito del sol precursor, (b) secado, (c) sinterizado.	67
Figura 3.5 (a) Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, (b) condición geométrica para la difracción de los planos en la red [95].	68
Figura 3.6 (a) Microscopio electrónico de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM, (b) volumen de interacción del haz de electrones y los átomos de la muestra.	69

Figura 3.7 (a) Microscopio de fuerza atómica JEOL JSOM-5200 Scanning Probe Microscope, (b) curva de fuerza interatómica contra distancia [96].	70
Figura 3.8 (a) Espectrofotómetro UV-Vis modelo Lambda 25 de la marca Perkin- Elmer, (b) diagrama de energía del principio de absorción en las transiciones electrónicas.....	71
Figura 3.9 (a) Espectrofotómetro FTIR modelo Tensor 25 de la marca Bruker, (b) Diagrama de estados de energía vibracionales [97].....	72
Figura 3.10 (a) Nanoindentador Hysitron Nanomechanical Test Instruments, (b) medición de propiedades mecánicas de películas delgadas mediante nanoindentación [98].....	73
Figura 4.1 (a) Patrón de difracción de rayos-x de las heteroestructuras en película delgada sinterizadas a 500 °C. Información sobre la fase cristalina: (▲) SnO ₂ tetragonal-rutilo (Casiterita), (●) ZnO hexagonal (Wurtzita); (■) fase tetragonal de TiO ₂ (Anatasa), (b) Tarjetas XRD de identificación de fase del TiO ₂ (JCPDS: No. 01-086-1157), ZnO (JCPDS: No. 00-065-0725) y SnO ₂ (JCPDS: No. 00- 046-1088).	75
Figura 4.2 (a) Patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas SnO ₂ , ZnO y TiO ₂ soportadas en vidrio y sinterizadas a 500 °C. Información sobre la fase cristalina: SnO ₂ tetragonal-rutilo (Casiterita), ZnO hexagonal (Wurtzita); TiO ₂ tetragonal-anatasa, (b) Tamaño de cristalito de la heteroestructura durante su procesamiento.	78
Figura 4.3 Planos de difracción característicos en la estructura tetragonal de SnO ₂ elaborados con el programa Material Studio®.	79
Figura 4.4 Planos de difracción característicos en la estructura hexagonal de ZnO elaborados con el programa Material Studio.	80
Figura 4.5 Planos de difracción característicos en la estructura tetragonal de TiO ₂ elaborados con el programa Material Studio.	80

Figura 4.6 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la evolución de la superficie de la heteroestructura en película delgada (a) SnO ₂ , (b) SnO ₂ /ZnO y (c) SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	81
Figura 4.7 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la película delgada de SnO ₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos.	82
Figura 4.8 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de SnO ₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.	83
Figura 4.9 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la película delgada SnO ₂ /ZnO a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos.	84
Figura 4.10 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de SnO ₂ /ZnO soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.	86
Figura 4.11 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la heteroestructura en película delgada SnO ₂ /ZnO/TiO ₂ a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos.....	87
Figura 4.12 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de SnO ₂ /ZnO/TiO ₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.	88
Figura 4.13 (a) Efecto de borde y (b) sección transversal de la heteroestructura en película delgada.....	89
Figura 4.14 Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de la superficie de la heteroestructura en película delgada de SnO ₂ /ZnO/TiO ₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C.....	90

Figura 4.15 Perfil altimétrico (a) imagen 2D del área analizada (b) información de la entidad (c) sección transversal de las nanofibras de la heteroestructura en película delgada de SnO ₂ /ZnO/TiO ₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C.	91
Figura 4.16 Análisis por energía dispersiva de rayos-x de la heteroestructura en película SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	93
Figura 4.17 Micrografía por electrones secundarios y mapeo elemental de Sn, Zn y Ti en la superficie de la heteroestructura en película SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	95
Figura 4.18 Micrografía por electrones secundarios y mapeo elemental de Sn, Zn y Ti de la heteroestructura en película SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	96
Figura 4.19 Análisis lineal por energía dispersiva de rayos-X característicos de la sección transversal de la heteroestructura en película SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	97
Figura 4.20 Espectros de (a) transmisión T% y (b) absorción A en el rango 300 a 1000 nm de las películas.	99
Figura 4.21 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) visible y (b) NIR.	100
Figura 4.22 Macrografía del cambio en la transmitancia en la región visible de las películas.	101
Figura 4.23 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) UV (200 a 380 nm), (b) UV-A (315 a 380 nm).	102
Figura 4.24 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) UV-B (280 a 315 nm) y (b) UV-C (200 a 280 nm).	103
Figura 4.25 Diagrama de Tauc para el cálculo de ancho de banda prohibida de las películas de SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	104
Figura 4.26 Espectros FTIR por transmisión de las películas delgadas en el rango de (a) 400 a 4000 cm ⁻¹ (b) 400 a 1000 cm ⁻¹	105

Figura 4.27 Espectros FTIR por reflexión especular de las películas delgadas en el rango de (a) 4000 a 400 cm^{-1} y (b) 400 a 1000 cm^{-1}	106
Figura 4.28 Micrografía SPM de la topografía en la superficie de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (a) 3D, (b) 2D.	108
Figura 4.29 Curva carga-desplazamiento con una carga máxima de 0.8 mN del análisis en la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	109
Figura 4.30 Huella de la punta de geometría Berkovich del nanoindentador en la superficie de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (a) 3-D (b) 2-D.....	110
Figura 4.31 (a) Estructura molecular del MB elaborada con el programa Avogadro (b) diagrama de orbital molecular de frontera (FMO) con sus valores de energía (eV) (LUMO-HOMO) [143].	111
Figura 4.32 (a) Espectros de absorción de soluciones de azul de metileno a concentraciones conocidas y (b) curva de calibración.....	113
Figura 4.33 (a) Geometría de la celda y (b) configuración experimental para la evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de MB.	114
Figura 4.34 Espectros de absorbancia del pico de mayor intensidad a 665 nm del MB en diferentes tiempos de irradiación (1 a 5 h); (a) UV, (b) SnO_2 , (c) TiO_2 , (d) ZnO , e $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ y (f) después de 5 h de irradiación.	116
Figura 4.35 Porcentaje de degradación fotocatalítica del MB en función del tiempo de irradiación (1 a 5 h); (a) UV, (b) SnO_2 , (c) TiO_2 , (d) ZnO , e $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ y (f) después de 5 h de irradiación.	119
Figura 4.36 C/C_0 contra el tiempo y $\ln(C/C_0)$	120
Figura 4.37 Mecanismo de fotocatalisis para la degradación de MB.	121
Figura 4.38 Ciclos de reutilización de la heteroestructura en película delgada para la degradación fotocatalítica de MB.	122

Figura 4.39 (a) Esterilización de la heteroestructura en película a 200 °C en una mufla (b) depósito de agua inoculada sobre la superficie de la película en condiciones asépticas (c) exposición de la película a radiación UV a una distancia de 35 cm.	123
Figura 4.40 Cultivo en agar cromogénico (a) toma de la muestra después del tratamiento (b) cultivo en agar cromogénico (c) crecimiento de bacterias.	124
Figura 4.41 Cultivo en agar M-H (a) toma de la muestra después del tratamiento (b) inoculación en agar líquido estéril M-H (c) crecimiento de bacterias después de un periodo de incubación de 24 h a 37 °C.	125
Figura 4.42 Agares cromogénicos estériles (a) MSA y (b) CCA.	131
Figura 4.43 (a) Inoculación y (b) crecimiento de <i>E. Coli</i> en agar sólido Müller-Hinton.	134
Figura 4.44 Relación lineal en el ajuste de bacterias con la escala de McFarland.....	135
Figura 4.45 Crecimiento bacteriano en agar cromogénico sólido: <i>E. coli</i> después de la exposición a la lámpara germicida (UV) y catalizados con el fotocatalizador de óxido en película delgada (UV + Película) en diferentes tiempos. En la figura, el crecimiento basal se refiere a una condición de crecimiento bacteriano sin ningún tratamiento para mostrar la viabilidad celular.	138
Figura 4.46 Crecimiento bacteriano en agar cromogénico sólido: <i>S. aureus</i> después de la exposición a la lámpara germicida (UV) y catalizados con el fotocatalizador de óxido en película delgada (UV + Película) en diferentes tiempos. En la figura, el crecimiento basal se refiere a una condición de crecimiento bacteriano sin ningún tratamiento para mostrar la viabilidad celular.	139
Figura 4.47 Efecto bactericida de la heteroestructura en película delgada.	142
Figura 4.48 Inhibición del crecimiento bacteriano (%) para (a) <i>E. coli</i> y (b) <i>S. aureus</i> expuestos a la lámpara germicida (UV) y en combinación con el fotocatalizador	

de óxido en película delgada (UV + FILM). Los gráficos de barras representan el promedio de tres experimentos independientes. El análisis estadístico se realizó utilizando un ANOVA multi-comparativo con la prueba de Dunnett T3. Se consideró un valor de $P < 0.05$ como significancia estadística..... 142

Figura 4.49 Pasos clave en el mecanismo de fotocatalisis: (1) absorción de luz (2) separación y transporte de portadores de carga (3) recombinación (4) captura de un hueco de la banda de valencia (5) transferencia de carga interfacial (6) formación de ROS (7) reacciones redox (8) productos de reacción. 144

Figura 4.50 Esquema de la alineación escalonada de bandas de energía en la heteroestructura de película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ 145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Potenciales de oxidación y poder de oxidación relativo de las especies químicas empleadas en tratamientos de aguas [36].	39
Tabla 2.2. Películas delgadas de óxidos semiconductores (SnO_2 , ZnO y TiO_2) evaluadas en la fotodegradación de azul de metileno.	52
Tabla 2.3. Diferentes tipos de heteroestructuras s-s en película delgada evaluadas en la fotodegradación de azul de metileno.	53
Tabla 2.4 Diferentes tipos de heteroestructura a base de TiO_2 reportados en la literatura.	58
Tabla 2.5 Impurificación del sistema TiO_2 reportados en la literatura.	60
Tabla 4.1 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del ZnO observados en el rango angular 20 a 60°.	75
Tabla 4.2 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del SnO_2 observados en el rango angular 20 a 60°.	76
Tabla 4.3 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del TiO_2 observados en el rango angular 20 a 60°.	77
Tabla 4.4. Analisis elemental en la superficie de las películas.	94
Tabla 4.5 Escala de McFarland	126
Tabla 4.6 Valores de absorbancia obtenidos para cada tubo de solución y su equivalencia en bacterias por mL.	128
Tabla 4.7 Características del cultivo en caldo nutritivo después de 24-48 h a 35-37 °C.	129
Tabla 4.8 Características del cultivo (M-H) después de 24-48 h a 35-37 °C.	129
Tabla 4.9 Características del cultivo (MSA) después de 24-48 h a 35-37 °C.	130
Tabla 4.10 Características del cultivo (CCA) después de 24-48 h a 35-37 °C.	132

Tabla 4.11 Unidades formadoras de colonias en <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> después del tratamiento con luz UV con (UV + Película) y sin película (UV) a diferentes tiempos de exposición. Se muestran las medias de tres experimentos independientes \pm desviación estándar. Se utilizó una condición sin tratamiento con luz UV como control del experimento. *** crecimiento bacteriano abundante.....	136
Tabla 4.12 Valores de absorbancia de <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> después del tratamiento con luz UV y película (UV + Película) y sin película (UV) a diferentes tiempos de exposición.....	137
Tabla 4.13 Porcentaje de inhibición de <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> después del tratamiento con la heteroestructura en película delgada SnO ₂ /ZnO/TiO ₂	140

RESUMEN

En este trabajo se presenta la elaboración de la heteroestructura en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂ (SZT) mediante la técnica de sol-gel/spin-coating. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas a través de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía UV-Vis, espectroscopía FTIR y nanoindentación. La actividad fotocatalítica se determinó mediante la degradación del colorante azul de metileno (MB) y el efecto biocida se evaluó empleando cultivos microbiológicos de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*; que corresponden a bacterias Gram-negativas y Gram-positivas, respectivamente. El análisis mostró un incremento en la actividad fotocatalítica y biocida al poner en contacto los diferentes sistemas de estudio, en comparación con los componentes individuales.

La heteroestructura en película delgada exhibe una superficie homogénea, sin defectos, grietas o delaminación, compuesta por granos y fibras nanométricos distribuidos de manera uniforme. El espesor de la nanoestructura es uniforme y submicrométrico, alrededor de 300 nm (< 100 nm por capa), con altos valores de transmisión óptica (>83%) y una brecha de banda (E_g) promedio de 3.2 eV, estimada a partir de sus espectros de absorción. El análisis mecánico revela excelentes propiedades mecánicas en la estructura, así como una adhesión entre las capas. El porcentaje promedio de degradación de MB alcanzado para la película SZT fue del 78.3% en un período de 5 horas bajo luz UV. La concentración inicial disminuye más de la mitad en las primeras 3 horas de exposición, con aproximadamente un 37.9% degradado en la primera hora de irradiación. Se obtuvo una constante de velocidad k de 0.32 h⁻¹ para el heteroestructura de película delgada y una vida media de 2.2 horas

Película, Semiconductor, Fotocatálisis, Sol-Gel, Spin Coating

ABSTRACT

In this work, the fabrication of the SnO₂/ZnO/TiO₂ (SZT) thin-film heterostructure using the sol-gel/spin-coating technique is presented. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), UV-Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy, and nanoindentation. The photocatalytic activity was determined through the degradation of methylene blue (MB) dye, and the biocidal effect was evaluated using microbiological cultures of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, which correspond to Gram-negative and Gram-positive bacteria, respectively. The analysis showed an increase in both photocatalytic and biocidal activity when the different study systems were combined, compared to the individual components.

The thin-film heterostructure exhibits a homogeneous surface, free of defects, cracks, or delamination, composed of uniformly distributed nanometric grains and fibers. The thickness of the nanostructure is uniform and submicrometric, around 300 nm (< 100 nm per layer), with high optical transmission values (>83%) and an average bandgap (E_g) of 3.2 eV, estimated from its absorption spectra. Mechanical analysis reveals excellent mechanical properties in the structure, as well as adhesion between layers. The average degradation percentage of MB achieved for the SZT film was 78.3% over a period of 5 hours under UV light. The initial concentration decreases by more than half in the first 3 hours of exposure, with approximately 37.9% degraded in the first hour of irradiation. A rate constant k of 0.32 h⁻¹ was obtained for the thin-film heterostructure and a half-life of 2.2 hours.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología fotocatalítica representa una solución sostenible y amigable con el medio ambiente para abordar los diferentes desafíos ambientales y energéticos que surgen día a día. El desarrollo eficaz de un fotocatalizador depende de varios factores críticos, entre ellos, la absorción de la luz, las propiedades y los mecanismos de transporte de las especies fotogeneradas, y la tasa de recombinación.

Dado que la mayoría de los fotocatalizadores semiconductores intrínsecos no satisfacen todos estos criterios, con frecuencia son modificados para mejorar su actividad. Se han empleado numerosas estrategias para crear fotocatalizadores altamente eficientes, tales como la impurificación o dopado, la elaboración de compósitos, el confinamiento cuántico y el diseño de nanoestructuras.

En la última década, se ha prestado mucha atención al desarrollo y producción de heterouniones con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica. Las heterouniones semiconductor-semiconductor (s-s) han demostrado ser arquitecturas eficientes, que mejoran significativamente la actividad fotocatalítica de los elementos constituyentes [2,3].

Los materiales de heterouniones s-s basados en TiO_2 han encontrado aplicaciones en diversas áreas, incluidas aplicaciones fotocatalíticas y antibacterianas [4,5], celdas solares [6], degradación de colorantes [7], detección de gases [8], entre otros [9]. El potencial redox de los portadores fotogenerados en este óxido es ideal para generar especies reactivas de oxígeno (ROS), el cual es el principal factor responsable de la elevada actividad fotocatalítica observada [10].

Debido a sus propiedades únicas, estos materiales siguen siendo objeto de investigaciones constantes y se descubren nuevas aplicaciones y métodos de procesamiento.

1.1 Objetivos

General

Obtener la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ y evaluar la actividad fotocatalítica.

Particulares

- Seleccionar y preparar un soporte catalítico de vidrio óptimo para la película.
- Elaborar soles precursores simples de Sn, Zn y Ti mediante el método sol-gel.
- Procesar la heteroestructura compleja en una película delgada de $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, mediante la técnica de spin coating.
- Determinar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales mediante las diferentes técnicas de caracterización de la heteroestructura en película delgada.
- Evaluar la actividad fotocatalítica mediante la degradación del azul de metileno y la eliminación de *E. coli* y *S. aureus*.
- Relacionar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los sistemas y con su actividad fotocatalítica.

1.2 Justificación

La tecnología fotocatalítica representa un enfoque ecológico y sostenible para abordar los desafíos ambientales y energéticos. El desarrollo efectivo de un fotocatalizador de semiconductor depende de varios factores críticos: la captación de luz, el potencial redox y la tasa de recombinación de los portadores de carga fotoinducidos. Dado que la mayoría de los fotocatalizadores de semiconductores intrínsecos no cumplen con todos estos criterios, con frecuencia se modifican para mejorar su actividad fotocatalítica.

La combinación de estructuras fotocatalíticas y las técnicas para su construcción es un factor clave que aún se está estudiando para obtener materiales económicos, eficientes y abundantes. Se han empleado numerosas estrategias para crear fotocatalizadores innovadores y altamente eficientes para una amplia gama de aplicaciones [1]. En los últimos años, se ha prestado una atención significativa al desarrollo y producción de heterouniones con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica. Las heterouniones semiconductor-semiconductor (s-s) han demostrado ser arquitecturas eficientes, mejorando la actividad fotocatalítica de los elementos constituyentes [2,3].

Los materiales de heterouniones semiconductor-semiconductor (s-s) basados en TiO_2 han encontrado aplicaciones en diversas áreas, incluyendo aplicaciones fotocatalíticas y antibacterianas ($\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ y TiO_2/ZnO) [4,5], capas de extracción de electrones ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$) [6], degradación de colorantes ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) [7], detección de gases ($\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$) [8], entre otras [9]. El potencial redox de los portadores foto-generados en estos óxidos es adecuado para generar especies reactivas de oxígeno (ROS), que es el factor principal responsable de la elevada eficacia fotocatalítica observada [10].

A pesar de que TiO_2 y ZnO poseen valores de banda prohibida similares (~ 3.2 eV) y posiciones de borde de banda (CB -0.25 , VB $+2.9$ para TiO_2 y CB $+0.15$, VB $+3.35$ para ZnO , con respecto al electrodo de hidrógeno normal, NHE) [11], los dos semiconductores tienen sus propias aplicaciones debido a diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Aunque exhiben casi la misma actividad fotocatalítica, se prefiere TiO_2 debido a su estabilidad química y no toxicidad [12], mientras que ZnO se usa en dispositivos

optoelectrónicos debido a su alta transparencia, conductividad eléctrica y baja energía de enlace del excitón (60 meV) [13].

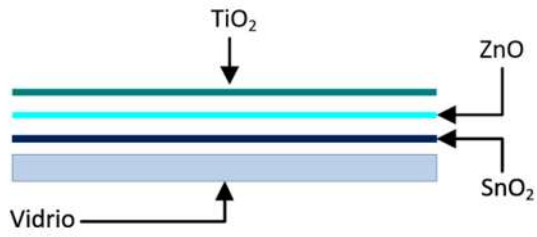
Estudios han demostrado que la heterounión TiO_2/ZnO mejora la actividad fotocatalítica en comparación con los materiales componentes individuales [14]. El efecto sinérgico de TiO_2 y ZnO facilita la separación efectiva de electrones y huecos. De manera similar, el sistema ZnO/SnO_2 ha demostrado ser otra arquitectura eficiente que mejora la actividad fotocatalítica [15]. SnO_2 es una de las capas de extracción de electrones más eficientes [16]. osee alta movilidad electrónica ($240 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y alta conductividad eléctrica, exhibe una de las masas efectivas de electrones más bajas ($m_e^* = 0.18$) [17]. SnO_2 tiene una banda de conducción profunda y un buen nivel de energía (CB +0.19, VB +3.7) [11].

El borde de la banda de conducción de SnO_2 se encuentra en energías más positivas que la de ZnO . Por lo tanto, SnO_2 actúa como un aceptador de electrones, mientras que los huecos migran preferentemente desde la banda de valencia de SnO_2 a la de ZnO , mejorando la eficiencia del transporte de electrones y reduciendo las pérdidas por recombinación. La actividad fotocatalítica del compuesto es superior a la de ZnO y SnO_2 puros.

El bajo costo de las especies de SnO_2 y la compatibilidad de SnO_2 y ZnO hacen del sistema ZnO/SnO_2 un material objetivo. Debido a sus propiedades únicas, estos materiales continúan siendo objeto de investigación continua, con nuevas aplicaciones y métodos de procesamiento siendo descubiertos.

De manera similar, la construcción de la heteroestructura $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (SZT) puede exhibir propiedades superiores debido a la afinidad electrónica y química entre los componentes como se observa esquemáticamente en la **Figura 1.1**.

a)



b)

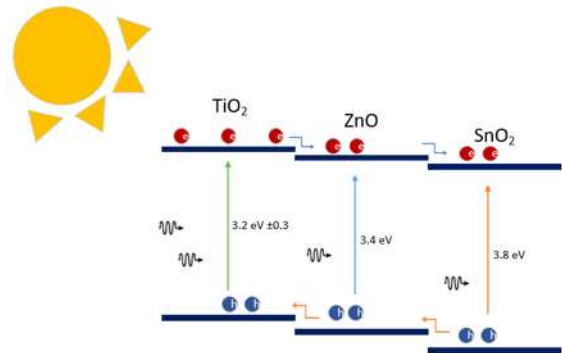


Figura 1.1 (a) Heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. (b) Ilustración esquemática del alineamiento de las bandas de energía de la heteroestructura.

1.3 Hipótesis

Mediante el diseño de la heteroestructura SnO₂/ZnO/TiO₂ en película delgada, sintetizada mediante las técnicas combinadas sol-gel y spin coating, será posible mejorar la actividad fotocatalítica de los componentes individuales mediante la formación de heterouniones s-s y el confinamiento electrónico en la nanoestructura 2D, alcanzando propiedades fotocatalíticas superiores a las que proporcionan los óxidos individuales.

1.4 Metas científicas

- Preparar un soporte catalítico a base de vidrio de borosilicato con una elevada transmisión óptica (> 90%) y resistencia a temperaturas mayores a 500 °C (773 K).
- Elaborar soles precursores estables y homogéneos a partir de especies simples bajo condiciones químicas suaves [25 °C (298 K) y 1atm].
- Sintetizar y procesar películas delgadas de menos de 100 nm por capa (2D), que conformen la heteroestructura base de óxidos SnO₂/ZnO/TiO₂.
- Obtener una elevada transmisión óptica, mayor al 80% en la heteroestructura SnO₂/ZnO/TiO₂ en película delgada.
- Incrementar la actividad fotocatalítica de los componentes individuales mediante la separación electrón-hueco por las heterouniones s-s (SnO₂-ZnO y ZnO-TiO₂), así como mediante el confinamiento electrónico 2D.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presentan los principios fundamentales en los que está basado el desarrollo de la investigación. Se abordarán los conceptos teóricos esenciales y se realizará un análisis exhaustivo del estado del arte en el campo de los fotocatalizadores. Se discutirán las principales teorías y modelos que sustentan el comportamiento de estos materiales, así como los avances más recientes y relevantes en su estudio y aplicación. Además, se identificarán las áreas de oportunidad y las brechas de conocimiento actuales, con el fin de contextualizar y justificar la relevancia del presente trabajo. Esta revisión teórica servirá de base para el desarrollo metodológico y experimental de la investigación, proporcionando un marco conceptual sólido y actualizado.

2.1 Principios fundamentales en la fotocatalisis de semiconductores

Los semiconductores son materiales que pueden comportarse como conductores o aislantes, dependiendo de las condiciones en las que se encuentran. En un semiconductor puro, el nivel de Fermi (E_F) se encuentra dentro de la región prohibida (E_g) entre bandas. Por debajo de E_F , la ocupación de estados en la banda de valencia E_v esta completa, mientras que, por encima de este nivel, la banda de conducción está vacía. Las bandas de energía se forman a partir de la combinación e hibridación de los orbitales moleculares que participan en los enlaces y están asociadas a los niveles o estados de energía de los electrones en el material. La teoría de bandas es fundamental para comprender el comportamiento de estos materiales, y se aplica especialmente a los materiales semiconductores.

2.2 Fotogeneración

La absorción de luz en un semiconductor depende fundamentalmente de la energía de cada fotón incidente y de los niveles o estados de energía electrónicos en el material. Cuando el fotón incidente cumple las condiciones para ser absorbido, un electrón es promovido a un estado de mayor energía o estado excitado. Al nivel de energía más bajo se le conoce como banda de valencia y al más alto como banda de conducción.

La banda de valencia contiene los electrones que están fuertemente ligados a los átomos y no contribuyen fácilmente a la conducción eléctrica. La banda de conducción, por otro lado, contiene electrones que pueden moverse con relativa libertad y participar en la conducción eléctrica. Estos niveles o bandas de energía se encuentran separados por zonas prohibidas conocidas como brechas de energía o bandas prohibidas (band gap) (E_g). A temperatura ambiente (298 K), la energía térmica disponible es suficiente para promover algunos de los electrones de la banda de valencia a un estado excitado en la banda de conducción.

En la **Figura 2.1** se muestra esquemáticamente el fenómeno de absorción a través de la transición de banda a banda. Si la energía del fotón es mayor que la banda prohibida ($h\nu > E_g$), el electrón puede moverse a un estado de energía cada vez más alto en la banda de conducción antes de pasar por un proceso de relajación y disipar el exceso de energía.

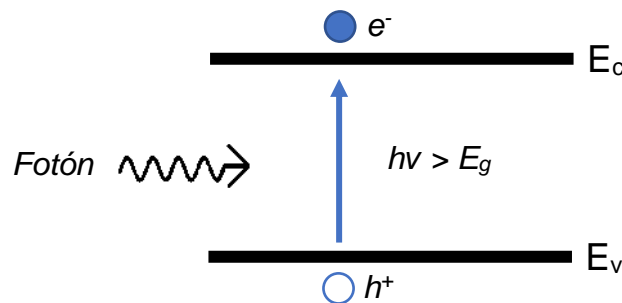


Figura 2.1 Absorción a través de la transición banda a banda. E_c representa el borde inferior de la banda de conducción, mientras que E_v representa el borde superior de la banda de valencia.

Los estados de energía dentro de un material están cuantizados; por lo tanto, el fotón incidente debe tener una energía específica para transferir al electrón a un estado de energía mayor. Si la energía del fotón incidente no se encuentra dentro del rango de absorción, este será transmitido a través del material. Para un sistema de dos niveles en un material, un electrón puede absorber un fotón cuya energía sea igual o mayor que el E_g del material y tener una transición a una banda de energía más alta. En un material semiconductor, esta transición puede ocurrir de dos maneras diferentes: transición de

banda a banda o transición asistida por estados localizados, las cuales se describen a continuación.

2.2.1 Transición de banda a banda

La transición de banda a banda también se puede clasificar en dos categorías: transición directa e indirecta (**Figura 2.2**). La transición directa solo implica un cambio en la energía (E), ya que el momento (k) de los estados disponibles para los electrones se conserva, por lo que solo es necesario un fotón para la transición (p. ej., InAs, SnO₂, GaAs). Por otro lado, la transición indirecta implica un cambio tanto en la energía como en el momento (necesita un fotón y un fonón) (p. ej., Si, Ge).

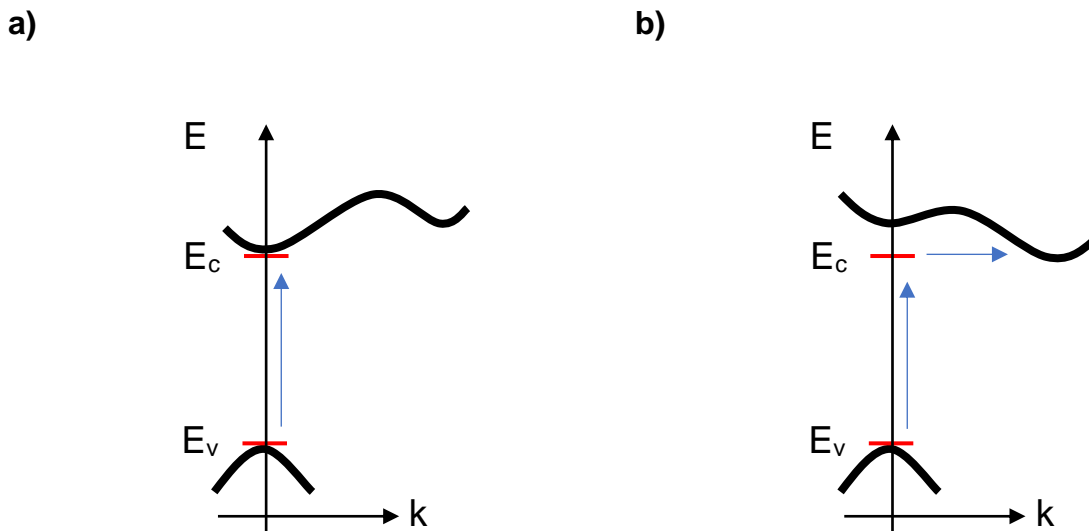


Figura 2.2 Transición banda-banda: (a) directa y (b) indirecta.

2.2.2 Transición asistida por estados localizados

La **Figura 2.3** muestra gráficamente la transición asistida por estados localizados; la línea punteada representa el nivel de Fermi. Este fenómeno puede ocurrir si el fotón incidente tiene una energía más baja que la banda prohibida ($h\nu < E_g$). En este caso, la transición puede ser asistida por estados en los límites de las bandas, intermedios o ambos. Estos

estados se forman por impurezas en la estructura, tales como vacancias, átomos intersticiales, átomos sustitucionales, especies de superficie, etc.

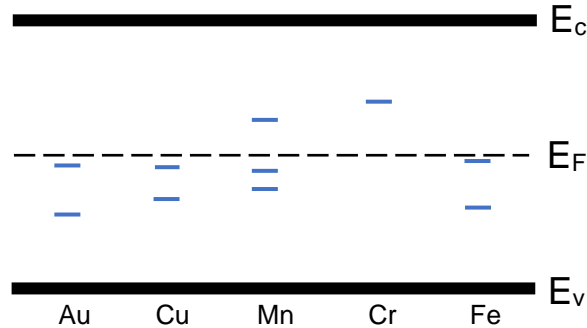


Figura 2.3 Absorción asistida por estados localizados. Los estados mostrados cerca del nivel de Fermi son creados y se localizan en energías específicas, siendo características de cada elemento.

La capacidad de absorción de un material puede definirse mediante el coeficiente de absorción (α), que es función de la longitud de onda del fotón incidente. El coeficiente de absorción de un semiconductor con banda prohibida directa puede expresarse de la siguiente manera [18]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Donde A es la constante de proporcionalidad, la cual es función de las masas efectivas del electrón (m_e^*) y del hueco (m_h^*). Para un semiconductor con banda prohibida indirecta, el coeficiente de absorción está dado por [19]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1} \quad (2.2)$$

De nuevo, A es una constante de proporcionalidad definida por las masas efectivas del electrón y del hueco, y E_p es la energía del fotón que está siendo absorbido. A medida

que la luz viaja a través del material, la intensidad (I) disminuye exponencialmente con la distancia (x) y se puede expresar como [20]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.3)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz antes de cualquier absorción. Esta ecuación se puede utilizar para determinar la cantidad de luz que ha sido absorbida en un determinado espesor de un semiconductor. Para los materiales semiconductores con aplicación optoelectrónica, el coeficiente de absorción es un parámetro muy importante, ya que determina cuánta luz va a absorber un material de espesor determinado. Cuanto mayor sea el coeficiente de absorción, más luz puede absorber un material. En otras palabras, para un material semiconductor con un elevado coeficiente de absorción, se necesita una película más delgada para absorber los fotones efectivamente que para un material con un bajo coeficiente. Debido a esto, es evidente la importancia de tener la interacción de los diferentes óxidos semiconductores en películas delgadas.

2.3 Par electrón-hueco

La absorción de un fotón da lugar a un electrón excitado dentro de la banda de conducción, así como a una vacancia en la banda de valencia, conocida como hueco, con una carga positiva. Este proceso se llama fotogeneración. En cambio, si el proceso se lleva a cabo mediante la absorción de energía térmica (fonones), se denomina generación térmica directa. El par electrón-hueco generado está ligado por una fuerza coulombica atractiva, siendo estable en un estado de energía ligeramente por debajo de la energía de un par electrón-hueco libre, lo que satisface el estado de mínima energía en la naturaleza. Esta partícula de carga casi neutral se llama excitón [21]. Por lo tanto, la absorción de fotones genera excitones que necesitan un poco de energía extra para crear electrones y huecos libres.

El hecho de que un evento de absorción de fotones en un material dé como resultado la generación de electrones libres y huecos depende de la energía de unión del excitón para ese material. En un material semiconductor, es preferible que la energía de enlace del excitón sea menor que la energía térmica ambiente disponible, la cual está dada por kT ,

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. A temperatura ambiente (~ 298 K), esta energía térmica es de 25.7 meV [22]. Por lo tanto, si la energía de enlace del excitón es menor a 25.7 meV, se esperaría tener un par electrón-hueco libre tras la absorción de un fotón. Por lo tanto, si la energía de enlace del excitón es menor a 25.7 meV, se esperaría tener un par electrón-hueco libre tras la absorción de un fotón. Por otro lado, si la energía de enlace del excitón es mayor que la térmica, la absorción del fotón generará un excitón que necesita energía externa para poder romper este enlace. La energía de enlace del excitón en un semiconductor es una función de la constante dieléctrica del material (ϵ). Cuanto más elevada sea la constante dieléctrica del material, menores serán las fuerzas de atracción coulombicas entre el par electrón-hueco generado, y por lo tanto, la energía de enlace del excitón será menor [23]. Por ejemplo, la constante dieléctrica del SiO₂ es de 3.5 a 4.5 [24], del ZnO es de 8.1 a 9.3 [25], del SnO₂ es de 2.10 a 2.30 [26] y del TiO₂ varía de 60 a 100 [27]. La energía de enlace de excitón E_b en un material puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación [28]:

$$E_b = \frac{m_e^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \quad (2.4)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del material semiconductor; m_e^* , es la masa efectiva del electrón, y h es la constante de Planck reducida. Por ejemplo, el SnO₂ tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 2.3, lo que implica una energía de enlace del excitón de 130 meV [29], mientras que el ZnO tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 9, resultando en una energía de enlace del excitón de 60 meV [30]. Para el TiO₂, la energía de enlace del excitón varía de 2.5 a 13.7 meV dependiendo de la constante dieléctrica, que se encuentra en el rango de 60 a 100 [31]. Esto implica que, con la absorción de un fotón a temperatura ambiente, el óxido de titanio tiene electrones y huecos libres. Por otro lado, los semiconductores orgánicos tienen una constante dieléctrica muy baja en el rango de 2 a 5. Como resultado, tienen energías de enlace excitónicas en el rango de 0.2 a 2 eV, lo cual es mucho mayor que la energía térmica [32].

2.4 Mecanismo de transporte

Una vez libres, los electrones y huecos fotogenerados se desplazan por dos mecanismos a través del material semiconductor: transporte por difusión y por deriva (drift). Si el transporte de los portadores de carga ocurre a través de un gradiente en la concentración en el material semiconductor, el proceso se conoce como transporte por difusión. En cambio, si el transporte de estos portadores es causado por un campo eléctrico dentro del material semiconductor, el transporte será por desplazamiento o deriva de los portadores [33].

2.4.1 Difusión

La difusión es un proceso en el cual las partículas (átomos, electrones, iones, etc.) tienden a dispersarse o redistribuirse como resultado de su movimiento térmico aleatorio, migrando a una escala macroscópica desde regiones de alta concentración de partículas hacia regiones de menor concentración. Si el proceso se lleva a cabo sin perturbaciones, se produce una distribución uniforme de partículas. Debe tenerse en cuenta que no es necesario que las partículas difusoras tengan carga, ya que la acción que habilita este proceso es el movimiento térmico, no la repulsión entre partículas.

Para que el proceso de difusión ocurra, debe haber un gradiente de concentración diferente de cero ($\nabla_p \neq 0$, para huecos y $\nabla_n \neq 0$, para electrones). El análisis cuantitativo del proceso de difusión nos lleva a la ley de Fick [33]:

$$J = -D\nabla n \quad (2.5)$$

Donde J es el flujo de partículas (partículas \cdot cm⁻² s⁻¹), cruzando un plano perpendicular al flujo de las partículas, n es la concentración de partículas y D es el coeficiente de difusión. El flujo de corriente (J) por difusión a causa de electrones y huecos puede ser calculado a partir de las siguientes ecuaciones [34]:

$$J_p = -qD_p\nabla p \quad (2.6)$$

$$J_n = qD_n \nabla n \quad (2.7)$$

La constante de proporcionalidad, D_p y D_n , tiene unidades de $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, y se les conoce como los coeficientes de difusión de los huecos y electrones, respectivamente. p y n son la concentración de huecos y electrones en partículas $\cdot \text{cm}^{-3}$. q representa la carga del electrón ($-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, positiva en el caso de los huecos).

2.4.2 Deriva

El transporte por deriva se define como el movimiento de una partícula cargada en respuesta a un campo eléctrico aplicado. Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un material semiconductor, los portadores de carga experimentan una fuerza eléctrica que los acelera en direcciones opuestas. Los huecos se desplazan en la dirección del campo eléctrico y los electrones en sentido opuesto al campo, a una velocidad v_d . Debido a las colisiones con átomos de impurezas ionizados y las vibraciones térmicas de la red cristalina, la aceleración de los portadores de carga es interrumpida frecuentemente; se dice que los portadores son dispersados. El movimiento total implica períodos repetidos de aceleración y posteriores colisiones de desaceleración a lo largo de su trayectoria.

Los electrones en la banda de conducción (CB) y los huecos en la banda de valencia (VB) ganan y pierden energía a través de colisiones con la red cristalina, por lo que no se encuentran estacionarios, incluso en equilibrio. En condiciones de equilibrio, las velocidades promedio de los portadores a temperatura ambiente son de un milésimo de la velocidad de la luz (c). Es importante señalar que el transporte por deriva de los portadores de carga, que surge en respuesta a un campo eléctrico aplicado, se superpone al movimiento térmico siempre presente en los portadores. Así, el flujo de corriente (J) por deriva, para huecos y electrones, se puede calcular mediante las siguientes expresiones [34]:

$$J_p = q\mu_p pE \quad (2.8)$$

$$J_n = q\mu_n nE \quad (2.9)$$

2.5 Movilidad

La movilidad (μ) es un parámetro central cuando se analiza el transporte de huecos y electrones por deriva. Se define como una medida del grado de libertad de movimiento. En un semiconductor, este parámetro mide la facilidad con la que los portadores pueden moverse en el cristal, siendo un valor característico de cada material. Por ejemplo, la movilidad en el SnO₂ a temperatura ambiente (300 K) es de $\mu_n = 260 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ para los electrones y $\mu_p = 7.6 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ para los huecos [35], mientras que para el TiO₂ es $\mu_n = 18.6 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ y $\mu_p = 3.1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ [36]. Finalmente, para el ZnO, la movilidad es de $\mu_n = 150 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ para los electrones y de $\mu_p = 5 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ para los huecos [37]. Es importante observar que para estos materiales $\mu_n > \mu_p$, lo cual es común en la mayoría de los semiconductores. La movilidad varía inversamente con la masa efectiva del portador ($\mu = q\tau/m^*$), mientras más ligeros sean los portadores, más fácilmente se moverán. La masa efectiva del electrón (m_e^*) en el SnO₂, $0.18 m_e$, es significativamente menor que en el ZnO y en el TiO₂, que tienen $0.3 m_e$ y $> 10 m_e$ respectivamente, lo que explica la alta movilidad de los electrones en el SnO₂. Mientras tanto, la baja masa efectiva del hueco (m_h^*) en el TiO₂ de $0.6 m_e$ [38], es considerablemente menor que en el ZnO de $0.8 m_e$ [39] y en el SnO₂ de $1.7 m_e$ [35]

En general, la dependencia de la movilidad de los electrones y huecos con el grado de impurificación o dopado exhibe un comportamiento similar en todos los semiconductores. A bajas concentraciones de impurificación, por debajo de 10^{15} cm^{-3} en el Si, la movilidad de los portadores es independiente del grado de impurificación. Sin embargo, para un exceso de impurificación mayor a 10^{15} cm^{-3} , la movilidad disminuye debido al aumento en la concentración de átomos aceptores (N_A) o donadores (N_D).

2.6 Corriente total

La corriente total de portadores en un semiconductor es, por lo tanto, el resultado combinado de la corriente por difusión y por deriva [40].

$$J_p = J_{p(\text{deriva})} + J_{p(\text{difusión})} = q\mu_p pE - qD_p \nabla p \quad (2.10)$$

$$J_n = J_{n(\text{deriva})} + J_{n(\text{difusión})} = q\mu_n nE + qD_n \nabla n \quad (2.11)$$

La corriente total de partículas circulando en un semiconductor es calculada de [40]:

$$J = J_p + J_n \quad (2.12)$$

Si el valor de la longitud de difusión dentro del material semiconductor es bajo, se necesitaría un campo eléctrico para ayudar al transporte de carga.

2.7 Recombinación

La recombinación es uno de los mecanismos de pérdida que lleva a la disminución de los portadores fotogenerados. Un electrón excitado de la banda de conducción puede liberar energía al recombinarse con un hueco en la banda de valencia para regresar a su estado fundamental. Este tipo de recombinación puede ser radiativa o no radiativa. Si el proceso de recombinación libera un exceso de energía en forma de un fotón, entonces se llama recombinación radiativa. Por el contrario, si el proceso de recombinación libera energía en forma de fonones, se denomina recombinación no radiativa. Existen tres mecanismos principales de recombinación: recombinación banda a banda, recombinación Shockley-Read-Hall (SRH), también conocida como recombinación asistida por trampas, y recombinación Auger [41] (**Figura 2.4**).

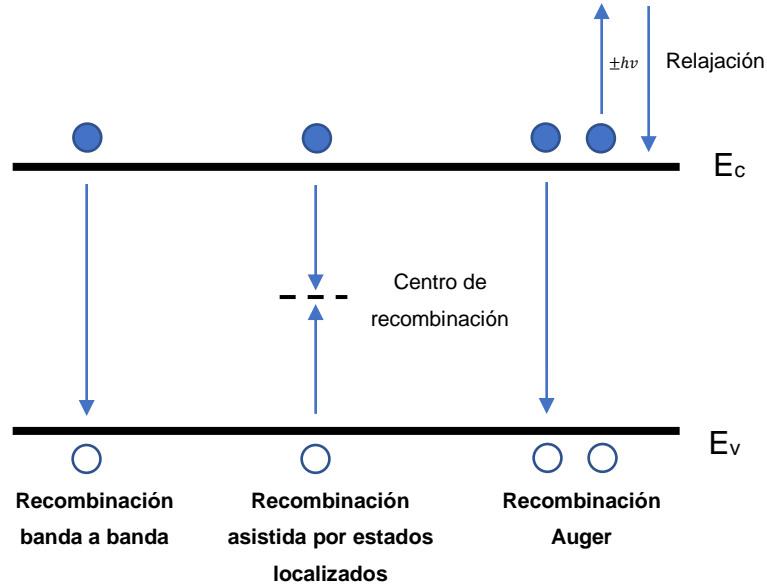


Figura 2.4 Diferentes mecanismos de recombinación: banda a banda, SRH y Auger.

2.7.1 Recombinación banda a banda

En la recombinación radiativa, un electrón excitado en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia y libera el exceso de energía en forma de un fotón. Este fotón liberado tiene aproximadamente la misma energía que la banda prohibida del material. La tasa de recombinación banda a banda está dada por [42]:

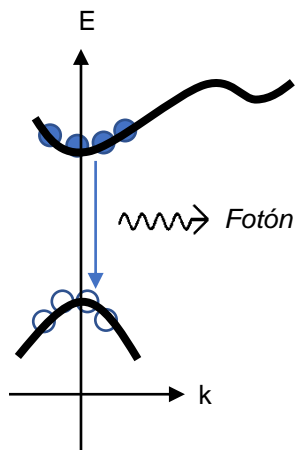
$$R = C_B(np - n_i^2) \quad (2.13)$$

Donde C_B es el coeficiente de recombinación, n y p son las concentraciones de electrones y huecos respectivamente, y n_i es la concentración intrínseca de portadores. Como se puede ver en la **Figura 2.5**, los electrones y los huecos ocupan estados muy cercanos al mínimo de la banda de conducción y al máximo de la banda de valencia.

En un semiconductor directo, los valores del vector de onda k (momento del cristal) de los electrones y huecos están cerca de $k = 0$, por lo que se necesita un cambio mínimo en el momento para el proceso de recombinación. La conservación de la energía y el momento es tan simple como la liberación de un fotón. En contraste, en un semiconductor

de transición indirecta (por ejemplo, cristal de Si), existe un gran cambio en el vector de onda asociado al proceso de recombinación. La emisión de un fotón conserva la energía, pero no puede conservar el momento. Por lo tanto, en el proceso de recombinación en un semiconductor indirecto, la emisión de un fotón tiene que estar acompañada de la emisión o absorción de un fonón.

a)



b)

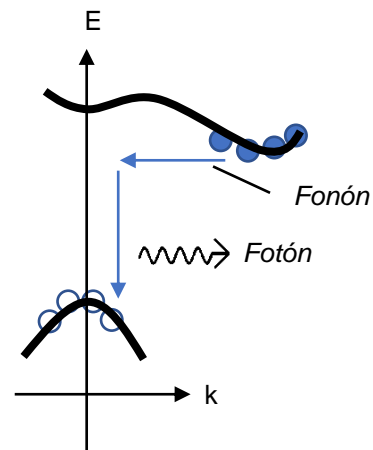


Figura 2.5 Gráfica E - k de recombinación (a) directa (b) indirecta.

2.7.2 Recombinación Shockley-Read-Hall (SRH)

Este proceso de recombinación se lleva a cabo en ubicaciones especiales dentro del semiconductor, conocidas como centros de recombinación. Físicamente, estos centros son defectos o átomos impurificantes como el Au en el Si. Los defectos en la red cristalina y los átomos impurificantes involuntarios están presentes incluso en semiconductores de la más alta pureza disponibles.

2.7.3 Recombinación Auger

En el proceso Auger, la recombinación banda-banda ocurre de forma simultánea con la colisión entre dos portadores. La energía liberada por la recombinación se transfiere durante la colisión con el portador Auger. Este portador, que tiene una alta energía, pierde

esta energía en eventos subsiguientes a través de colisiones con la red cristalina del semiconductor.

2.8 Fotocatálisis de semiconductores

La tecnología de oxidación avanzada (AOT) es un método que emplea diversas tecnologías aprovechando el potencial oxidativo del radical $OH\cdot$ en el tratamiento de aguas. Para lograr un tratamiento efectivo, es necesario eliminar una amplia variedad de contaminantes de manera eficiente y económica. Esta tecnología produce especies $OH\cdot$ que poseen un elevado potencial oxidativo de +2.8 eV, mucho mayor que el de los oxidantes comúnmente utilizados en el proceso de tratamiento de aguas. De este modo, esta especie es capaz de descomponer y degradar agentes contaminantes en compuestos simples como CO_2 , H_2O y NO_2 .

Las técnicas utilizadas para la AOT son:

- I. Tecnología que utiliza ozono. En este proceso, se inyecta gas ozono directamente dentro del agua contaminada para reaccionar con los contaminantes orgánicos, ya sea de manera directa o indirecta en reacciones con $OH\cdot$.
- II. Tecnología Fenton que usa actividad electroquímica. La oxidación de Fenton utiliza la reacción de Fenton como método para generar radicales $OH\cdot$ en una mezcla de Fe^{2+} y H_2O_2 .
- III. Descomposición directa del agua utilizando fuentes de energía externa como pulsos electromagnéticos, ultrasonido y microondas.
- IV. Técnicas fotoquímicas que utilizan la actividad catalítica de los óxidos semiconductores (**Figura 2.6**) [43].

Tabla 2.1 Potenciales de oxidación y poder de oxidación relativo de las especies químicas empleadas en tratamientos de aguas [44].

Agente oxidante	Potencial de oxidación (V)	Poder de oxidación
Flúor	2.87	2.23
Radical hidroxilo	2.80	2.06
Ozono	2.07	1.52
Peróxido de hidrógeno	1.77	1.30
Radical perhidroxilo	1.70	1.25
Permanganato	1.68	1.24
Dióxido de cloro	1.57	1.15
Cloro	1.36	1
Oxígeno	1.20	0.88

La fotocatalisis por semiconductores es inducida por la excitación de los portadores de carga (electrones y huecos) y mediada por especies en la superficie. La eficiencia de la fotocatalisis depende principalmente de la migración de estas especies hacia la superficie del semiconductor (mecanismo de transporte) y de la naturaleza de las especies fotogeneradas (potencial redox).

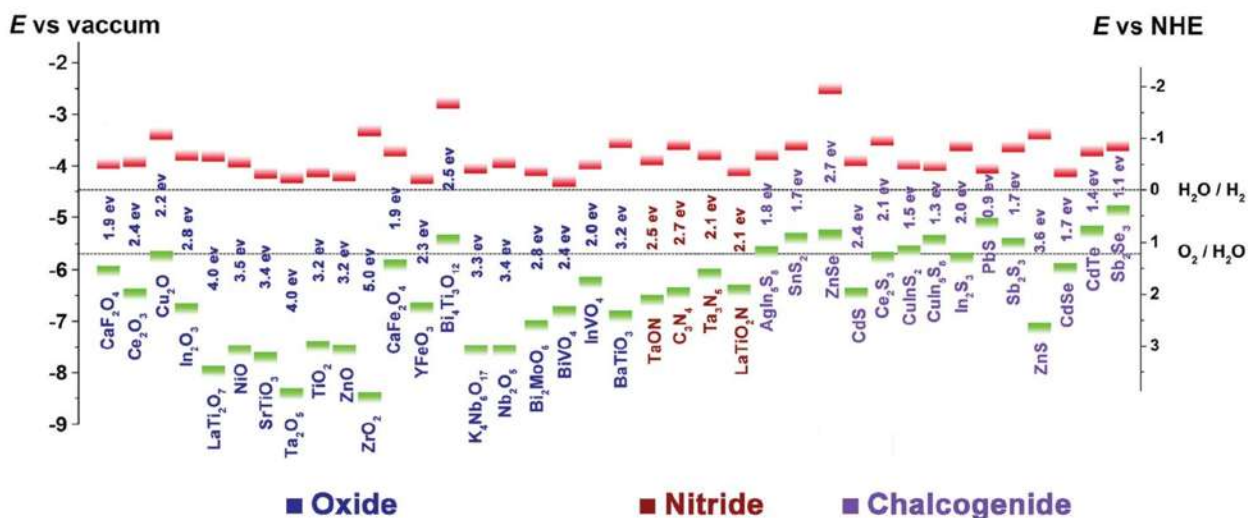


Figura 2.6 Potenciales de los bordes de las bandas (CB y VB) de materiales fotocatalizadores semiconductores respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) y el vacío [45].

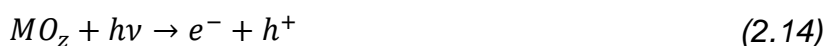
Uno de los semiconductores más interesantes en investigación para la fotocatalisis es el TiO₂. Se ha demostrado que la construcción de heteroestructuras puede mejorar significativamente la actividad fotocatalítica del TiO₂, ya que, como se describió anteriormente, facilita la separación de los pares electrón-hueco al crear vías para que los portadores fotogenerados puedan desplazarse y evitar su recombinación.

La investigación fotocatalítica del TiO₂ comenzó inicialmente en la década de los 90 con su aplicación en celdas DSSC como capa transportadora de electrones, aunque su descubrimiento inicial se remonta a principios de los años 70 [12,46,47]. El efecto fotocatalítico del TiO₂ es un fenómeno inducido por la luz que genera especies reactivas de oxígeno en su superficie, capaces de provocar inactivación microbiana y mineralización orgánica sin generar contaminación secundaria.

Cuando la superficie del TiO₂ entra en contacto con agua bajo irradiación de luz UV, los electrones fotogenerados en la banda de conducción participan en procesos de reducción al reaccionar con el oxígeno disuelto en el aire, produciendo radicales aniónicos superóxidos (O₂⁻). Por otro lado, los huecos fotogenerados en la banda de valencia se desplazan hacia la superficie y reaccionan con moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilo (OH·). El potencial positivo del hueco con respecto al electrodo normal

de hidrógeno (NHE), que es +3.0 V, es lo suficientemente fuerte como para iniciar reacciones de oxidación en la superficie, como la formación de especies reactivas de oxígeno.

Los electrones fotogenerados producen radicales aniónicos al reaccionar con O₂, mientras que los huecos generan radicales OH activos al reaccionar con agua. Estas especies activas descomponen compuestos orgánicos contaminantes. Los electrones (e⁻) y los huecos (h⁺) fotogenerados se difunden hacia la superficie de las partículas semiconductoras y participan en las siguientes reacciones. La expresión 2.14 muestra la generación del par electrón-hueco en un óxido semiconductor (MO_x), mientras que las expresiones 2.15 y 2.16 muestran dos de las reacciones más importantes para la formación de especies reactivas en el mecanismo de la fotodegradación.



2.9 Diseño y construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor (s-s)

Las heteroestructuras de sistemas semiconductores son una solución efectiva para la separación y recolección de portadores de carga. El diseño de una heteroestructura eficiente y estable para fotocatalisis depende fundamentalmente de la afinidad en la estructura electrónica entre los materiales. En principio, los portadores fotogenerados deben tener suficiente energía (potencial oxidante-reductor) para iniciar las reacciones de catálisis. Además, debe existir un mecanismo de separación y transporte de portadores que evite la recombinación. Finalmente, las heteroestructuras deben poseer una alta estabilidad química para lograr una alta eficiencia.

En este tipo de estructura los potenciales de las bandas en los semiconductores deben encontrarse en niveles adecuados para tener una estructura eficiente. Como se puede

observar en la **Figura 2.7**, se distinguen 3 tipos de heteroestructura de acuerdo a la posición entre sus bandas.

En la heteroestructura tipo-I, $CB_A > CB_B$ y $VB_A < VB_B$; por lo tanto, los electrones y huecos se desplazan y acumulan en el semiconductor B. En el tipo II, $CB_A < CB_B$ y $VB_A < VB_B$; los electrones fotogenerados se transfieren al semiconductor A, mientras que los huecos se transfieren al semiconductor B. Las heteroestructuras tipo III son muy similares a las tipo II, ya que cumplen con $CB_A < CB_B$ y $VB_A < VB_B$. Sin embargo, en este caso, la diferencia de energía entre bandas es mucho mayor, y tanto CB_A como VB_B se encuentran en potenciales similares, lo que ofrece una mayor fuerza motriz para la transferencia de carga.

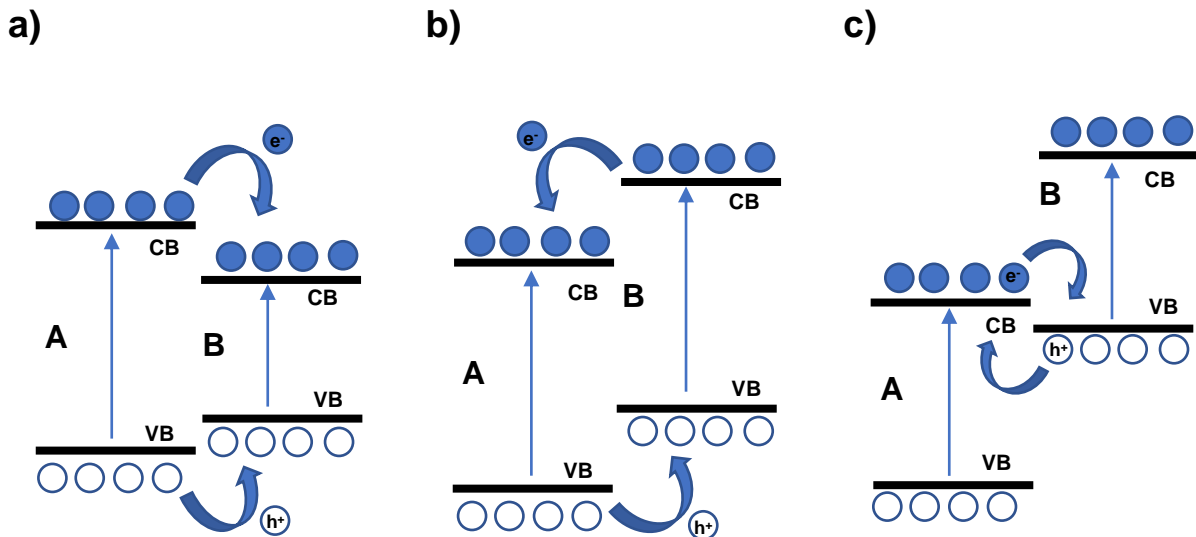


Figura 2.7 Tipos de heteroestructuras semiconductor-semiconductor: tipo (a) I, (b) II y (c) III respectivamente.

De esta forma, la separación y difusión de los portadores fotogenerados pueden ser promovidas por el campo interno [33]. En consecuencia, disminuye la probabilidad de recombinación de los portadores, permitiendo que un mayor número de ellos migren a la superficie y participen en reacciones de óxido-reducción como fotocatalizadores de alta eficiencia.

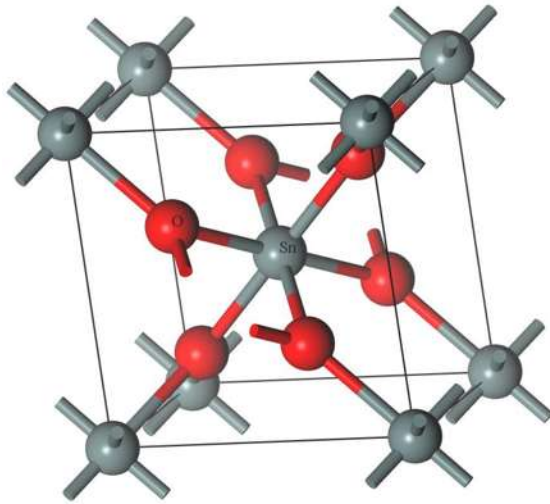
2.10 Características generales de los sistemas de estudio

2.10.1 Óxido de estaño (IV)

El óxido de estaño (IV) es un semiconductor caracterizado por una banda de energía prohibida de aproximadamente 3.8 eV. Exhibe una elevada transmisión óptica en la región visible y una buena conductividad eléctrica debido a las vacancias de oxígeno, por lo que se considera uno de los principales óxidos transparentes conductores (TCO) ($10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Exhibe una estructura tetragonal tipo rutilo (**Figura 2.8a**); la celda unitaria contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno. Cada átomo de estaño está rodeado de seis átomos de oxígeno ubicados 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 $a = 4.74 \text{ \AA}$ y $c = 3.18 \text{ \AA}$. El SnO_2 es ampliamente utilizado como fotoelectrodo en celdas solares DSSC [48]. Es un óxido estable tanto química como térmicamente, presentando un punto de fusión de $1630 \text{ }^\circ\text{C}$ [49].

En la **Figura 2.8b** se observa la estructura de bandas del SnO_2 tetragonal. Por debajo del nivel de Fermi, la densidad de estados en las bandas está conformada principalmente por O-2s y O-2p. Por otro lado, por encima del nivel de Fermi, en la banda de conducción, la banda está compuesta mayormente por los estados Sn-5s y Sn-5p. El ancho de la banda de valencia es de 8.95 eV, con seis picos en -6.9 eV, -5.87 eV, -3.63 eV, -2.79 eV, -1.44 eV y -0.79 eV.

a)



b)

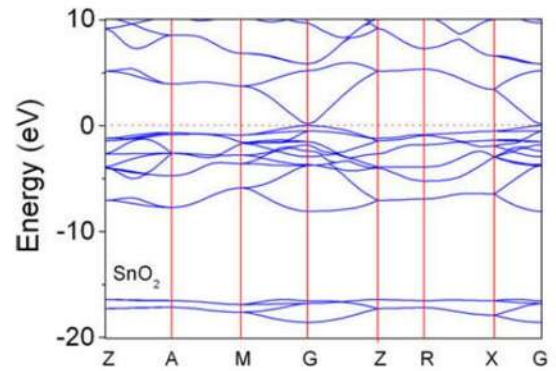


Figura 2.8 (a) Celda unitaria de la estructura cristalina tetragonal tipo Casiterita del SnO₂ elaborada con el programa Material Studio® (b) estructura electrónica de bandas [50].

En el diagrama de enlace de orbital molecular y en el DOS (**Figura 2.9**) se observa la división en los niveles de energía de los orbitales Sn-4d. De acuerdo con la teoría de campo cristalino, la estructura electrónica en iones metálicos con orbitales d sufrirá una degeneración cuando los electrones en estos niveles experimenten un cambio en su ambiente electrostático. En este caso, el nivel Sn-4d se divide en cuatro niveles: B_{1g} ($d_{x^2-y^2}$), B_{2g} (d_{xy}), A_{1g} (d_{z^2}) y E_g (d_{xz} , d_{yz}).

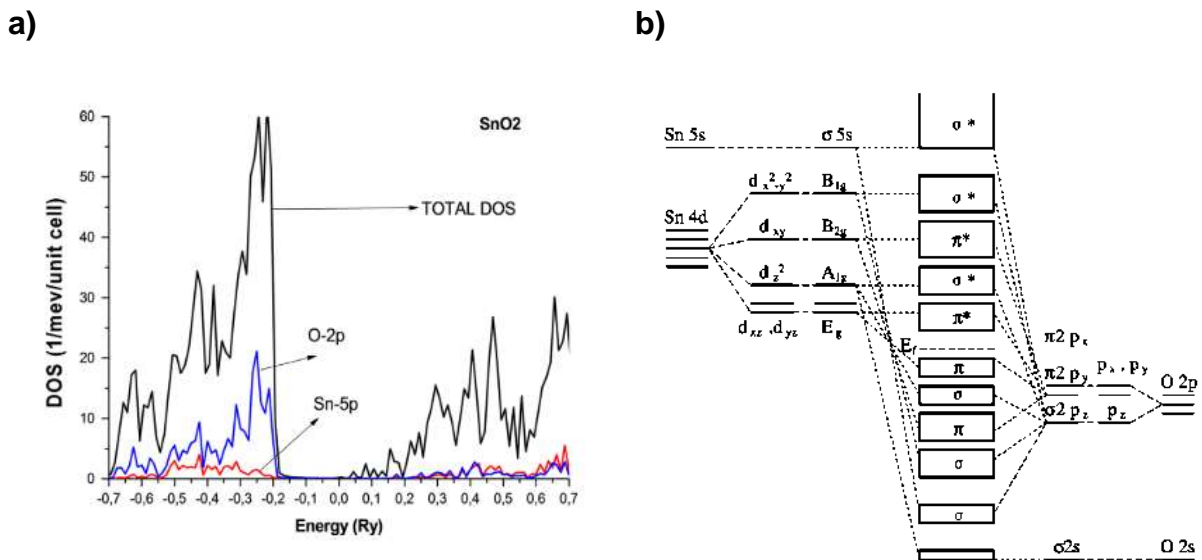


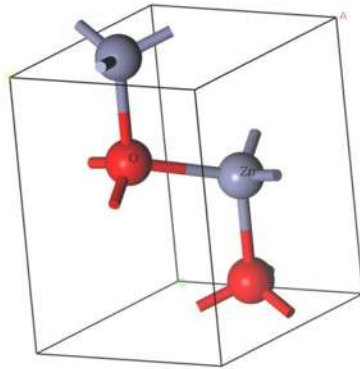
Figura 2.9 (a) Densidad de estados [51] (b) diagrama de orbital molecular del SnO₂ [50].

2.10.2 Óxido de zinc

El óxido de zinc es un material semiconductor con un ancho de banda prohibida de 3.4 eV y una energía de enlace de excitón de 60 meV a temperatura ambiente. Presenta un enlace de elevado carácter iónico debido a la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno. Su estructura más estable es la hexagonal tipo wurtzita [52].

En esta estructura, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno y viceversa, formando una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y planos de átomos de zinc (**Figura 2.10**). Los parámetros de red para esta estructura en condiciones estándar son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 3.78 \text{ \AA}$ [53]. El ZnO tiene un punto de fusión de 2250 K y es insoluble en agua. Este óxido es una buena opción para diversas aplicaciones, como en celdas solares DSSC [9,43,54], ventanas inteligentes [55], fotocatalizadores [56–58], etc.

a)



b)

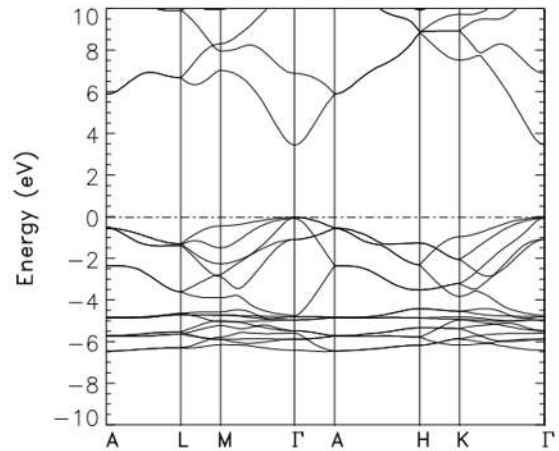


Figura 2.10 (a) Celda unitaria de la estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO elaborada con el programa Material Studio® (b) estructura electrónica de bandas del ZnO [59].

La banda de valencia está conformada por los estados híbridos de los orbitales de enlace (σ , π) 3d y 4s del Zn y 2p del O. Por otro lado, la banda de conducción está conformada por los estados híbridos de los orbitales de antienlace (σ^* , π^*) 3d y 4s del Zn y 2p del O. Presenta una transición directa (~ 3.4 eV) en Γ . El orbital Zn-3d exhibe degeneración en dos niveles: T2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) y E ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) (**Figura 2.11**).

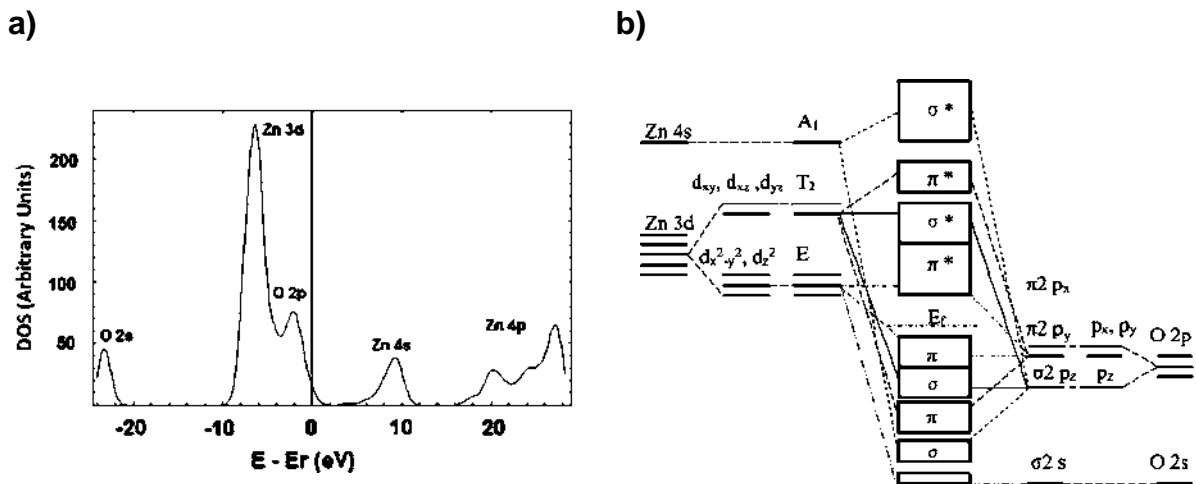


Figura 2.11 (a) Densidad de estados (b) diagrama de orbital molecular del ZnO [34].

2.10.3 Óxido de titanio (IV)

El titanio es un metal de transición (IV-B) altamente reactivo que reacciona en microsegundos para formar una película de óxido cuando es expuesto a la atmósfera. Debido a su elevada afinidad química con el oxígeno, produce fácilmente una película de óxido compacta, exhibiendo una alta resistencia a la corrosión. Este óxido se forma fácilmente y presenta uno de los valores más elevados de entalpía de formación conocidos ($\Delta H_f \sim 915 \text{ kJ/mol}$) [12].

Es un material producido en masa, fácil de obtener y muy económico. Se sintetiza en forma de polvo blanco, en suspensión coloidal e incluso como película delgada sobre un sustrato. Por su naturaleza, presenta una alta estabilidad química, es seguro y no es tóxico. Presenta elevada resistencia en ambientes ácidos y básicos. Sin embargo, este semiconductor es inactivo en el espectro de luz visible y solo aprovecha una pequeña fracción de la energía emitida por el sol, por lo que necesita una fuente de luz artificial para incrementar su eficiencia fotocatalítica.

El TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (**Figura 2.12**). La fase anatasa es un sistema cristalino de tipo tetragonal con parámetros de red $a = 3.78 \text{ \AA}$ y $c = 9.5 \text{ \AA}$. La fase rutilo también presenta una estructura tetragonal, pero con

parámetros de red diferentes a los de la anatasa, $a = 4.58 \text{ \AA}$ y $c = 2.98 \text{ \AA}$. Finalmente, la fase brookita exhibe una estructura cristalina ortorrómbica con $a = 9.17 \text{ \AA}$ y $b = 5.43 \text{ \AA}$.

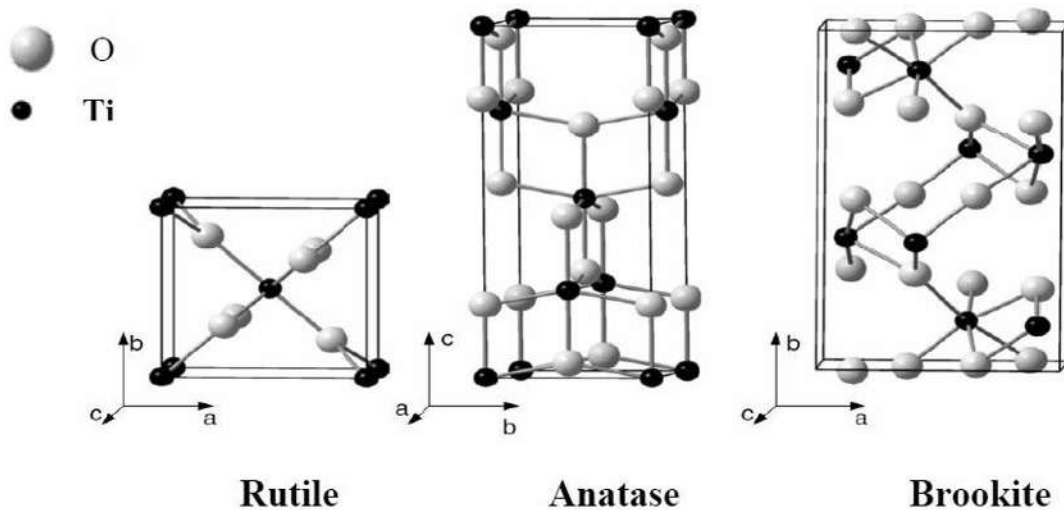


Figura 2.12 Estructuras cristalinas de los polimorfos del TiO₂ [60].

La forma más común de encontrar el TiO₂ es en fase rutilo, que tiene una estructura tetragonal y contiene 6 átomos de oxígeno por celda unitaria. Es la fase más estable termodinámicamente y presenta un valor bajo de energía libre de Gibbs a presión atmosférica en comparación con los valores de la brookita y anatasa. La fase anatasa también presenta una estructura tetragonal y es muy estable a bajas temperaturas. Tanto la fase anatasa como la rutilo son comúnmente utilizadas en procesos de fotocatalisis.

La fase anatasa es más fotoactiva que la rutilo debido a que su banda de conducción se encuentra en una posición más negativa, lo que incrementa su poder de reducción. Además, el nivel de Fermi en este material es ligeramente mayor, exhibiendo alta movilidad electrónica y baja densidad, lo que lo hace atractivo para la manufactura. La brookita exhibe un sistema cristalino ortorrómbico, donde la celda unitaria consiste de ocho unidades de fórmula TiO₂ [61].

Las propiedades ópticas de un sistema están definidas por su ancho de banda prohibida, que es la diferencia entre las densidades de estados (DOS) con mayor ocupación en la banda de valencia y los estados vacíos en la banda de conducción. Esta diferencia de

energía define su comportamiento y respuesta al espectro solar. La densidad de estados de un sistema representa el número de estados disponibles que los electrones pueden ocupar en cada nivel de energía, de acuerdo con el Principio de exclusión de Pauli.

A diferencia de los átomos aislados, la distribución de densidad en un sólido es continua y no discreta. La estructura de bandas de un sistema está definida por la naturaleza de sus especies químicas constituyentes y sus propiedades intrínsecas, como el radio, la valencia, la electronegatividad y la estructura electrónica. En una red periódica de potencial, los valores de energía de los electrones son discontinuos, separados en zonas o bandas permitidas y prohibidas según el modelo de Kronig-Penney.

El conocimiento actual de las propiedades electrónicas del TiO_2 ha sido adquirido a través de la combinación de estudios teóricos (como cálculos de densidad de estados y teoría funcional de la densidad, DFT) y experimentales (como difracción de rayos-X, espectroscopía de rayos-X, espectroscopía UV-Vis, entre otros).

En el espectro de densidad de estados del TiO_2 (**Figura 2.13**) se observa que la banda de valencia y la banda de conducción están compuestas principalmente por los estados 2p del oxígeno y los 3d del titanio. Los dos picos que se separan en el borde de la banda de conducción representan los orbitales de enlace híbridos π y σ de los orbitales d del titanio y 2p del oxígeno. En cambio, los picos ligeramente separados en la banda de valencia resultan de la hibridación de tipo sp^2 .

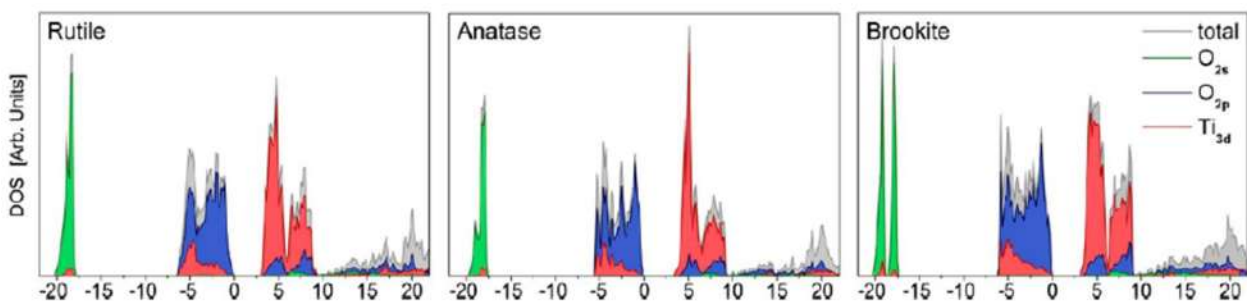


Figura 2.13 Densidad de estados parcial y totales de los polimorfos de TiO_2 [62].

El diagrama de energía de enlace de orbital molecular (**Figura 2.14**) permite visualizar la hibridación entre los diferentes niveles de energía a partir de los niveles de energía

atómicas individuales, así como los cambios en estos niveles al impurificar la estructura. A continuación, se presenta el espectro de densidad de estados descompuesto del TiO₂ anatasa y un estudio detallado de los enlaces. La banda de valencia del TiO₂ anatasa está compuesta por regiones de alta energía de enlace p_{π} , seguidas de regiones intermedias que incluyen orbitales de enlace p_{π} y p_{σ} , y finalmente, regiones de baja energía compuestas principalmente por orbitales p_{σ} del oxígeno. En contraste, la banda de conducción está principalmente compuesta por orbitales de antienlace (σ^* y π^*) del Ti 4s y 3d. La región de menor energía está constituida por los estados híbridos e_g ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) y t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}), generados por la división del orbital Ti-3d.

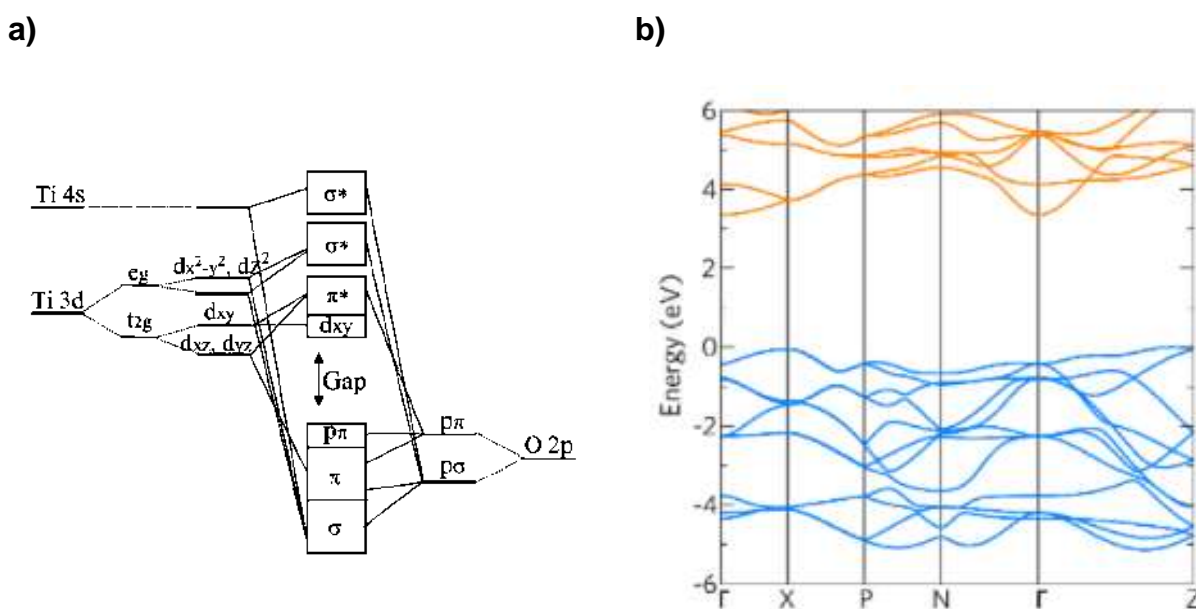


Figura 2.14 Estructura de bandas [37], Diagrama de enlace de orbital molecular de TiO₂-anatasa [38].

2.11 Estructuras para fotocatalisis a base de óxido semiconductores

En la **Tabla 2.2** y **Tabla 2.3** se muestran las heteroestructuras en película delgada de los sistemas estudiados utilizados en la degradación de MB, reportados en la literatura. Se han reportado resultados de degradación desde el 50% hasta el 99% para estos sistemas de heteroestructura en película delgada sin impurezas. Endrika et al. evaluaron la

degradación de MB en películas delgadas de ZnO depositadas sobre vidrio mediante sputtering. Observaron que el mayor porcentaje de degradación (~50%) se logra en la primera hora de irradiación, en una solución de MB con una concentración inicial de 10 mg L⁻¹ a una temperatura de 25 °C. En este estudio, se alcanzó una degradación máxima de aproximadamente el 75% en 5 horas. Además, su trabajo indica que la eficiencia y la velocidad de la actividad fotocatalítica de las películas dependen de la potencia de la fuente electromagnética de radiación (500, 900 y 1500 W).

Zarei et al. evaluaron esta actividad en películas compuestas de ZnO/SnO₂ elaboradas por spin coating. En este estudio, la heteroestructura mostró una actividad fotocatalítica con un porcentaje máximo de degradación del 70% en 4 horas. Se atribuye la alta actividad fotocatalítica a la baja tasa de recombinación electrón-hueco en este sistema.

Sungjin et al. obtuvieron una actividad fotocatalítica en la degradación de MB para la heteroestructura en película delgada TiO₂/SnO₂ elaborada por deposición de capa atómica, logrando un ~90% de degradación en 5 horas, con una concentración inicial de la solución de 1.5 mg L⁻¹.

Tabla 2.2. Películas delgadas de óxidos semiconductores (SnO₂, ZnO y TiO₂) evaluadas en la fotodegradación de azul de metileno.

Sistema	Método procesamiento	Fuente de luz	Configuración del experimento	Degradación	Ref.
SnO₂	Spin Coating	UV (8 W)	5 ppm	15 % en 4 h	[15]
TiO₂	Spin coating	UV (8 W, 365 nm)	10 ⁻⁵ M	10 % en 2 h	[63]
TiO₂	Chemical Vapor Deposition	UV	5 x10 ⁻⁴ wt. %	80 % en 3 h	[64]
ZnO	Dip Coating	UV	5 x10 ⁻⁵ M	81 % en 5 h	[65]
ZnO	Spin Coating	UV (8 W)	5 ppm	60 % en 4 h	[15]
ZnO	Physical Vapor Deposition	UV (500 W, 365 nm)	10 mg L ⁻¹	70 % en 5 h	[66]
ZnO	Atomic Layer Deposition	UV	1.5 x10 ⁻⁵ M	50 % en 4 h	[67]

Tabla 2.3. Diferentes tipos de heteroestructuras s-s en película delgada evaluadas en la fotodegradación de azul de metileno.

Sistema	Método procesamiento	Fuente de luz	Configuración del experimento	Degradación	Ref.
SnO₂/TiO₂	Chemical Vapor Deposition	UV (256 nm)	1.2 mg L ⁻¹	90 % en 5 h	[68]
ZnO/SnO₂	Spin coating	UV (8 W)	5 ppm	70 % en 4 h	[15]
TiO₂/ZnO	Doctor Blade	UV 450 W Xenón	4 mM	60 % en 1 h	[69]
SnO₂/TiO₂	Dip coating	UV (50 W, 310-400 nm)	1 x10 ⁻⁵ M	80 % en 4 h	[70]
TiO₂/Fe₂O₃	Dip coating	Halógeno (150 W)	3 mL (15 ppm)	70 % en 10 h	[7]

Xiong et al. elaboraron nanocompuestos de TiO₂ mesoporoso con nanopartículas de Ag mediante el método de fotoreducción [71]. Estos nanocompuestos fueron evaluados para la degradación de Rodamina B (RhB) y la desinfección de *E. coli* bajo irradiación de luz ultravioleta (UV). La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante técnicas como adsorción de nitrógeno, difracción de rayos-X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS). Los resultados mostraron que las nanopartículas metálicas de Ag mejoraban la separación electrón-hueco al formar una barrera Schottky en la interfaz TiO₂-Ag (la función de trabajo de la Ag es mayor que la del TiO₂), lo que incrementa la adsorción de oxígeno molecular y, posteriormente, la producción de especies reactivas de oxígeno. El pico de absorción

para las muestras de TiO_2 se localizó en 400 nm, mientras que las nanopartículas de plata exhibieron una absorción de plasmón en 468 nm. Los autores reportaron que la proporción óptima de Ag para la degradación de RhB y la desinfección de *E. coli* está entre 0.25 y 2% en peso.

Las estructuras del sistema TiO_2 -ZnO han sido objeto de gran interés recientemente. Estos compuestos, utilizados desde hace años en campos biomédicos debido a su alta estabilidad química y propiedades optoelectrónicas, han demostrado ser aún más eficaces cuando se combinan. En el estudio de Pang et al., compósitos de ZnO- TiO_2 se elaboraron mediante el método hidrotermal en un sustrato de Ti. Las nanopartículas de ZnO, con un diámetro menor a 100 nm, se depositaron sobre nanoalambres de TiO_2 previamente crecidos en el sustrato de Ti. La actividad antibacteriana del material compuesto se evaluó contra *E. coli* y *S. aureus*. Los experimentos antibacterianos revelaron una tasa bacteriostática máxima del 99% contra *S. aureus* y del 90% contra *E. coli*. Además, los recubrimientos exhibieron citocompatibilidad y biocompatibilidad [58].

Tallósy et al. [10] desarrollaron películas híbridas fotocatalizador-polímero utilizando heteroestructuras de TiO_2 y ZnO funcionalizadas con Ag. Esta estructura aprovecha la resonancia plasmónica de los nanocristales de plata, permitiendo la activación en el espectro visible y mejorando la separación de huecos mediante la barrera de Schottky. El estudio evaluó la actividad antibacteriana contra *S. aureus*, activando la superficie de la película con luz LED de $\lambda = 405$ nm. Según los resultados, después de 1 hora de iluminación, la pared celular del patógeno había sido degradada, y después de 2 horas de iluminación en la película nanocompuesta, el 99.9% de las bacterias fueron inactivadas.

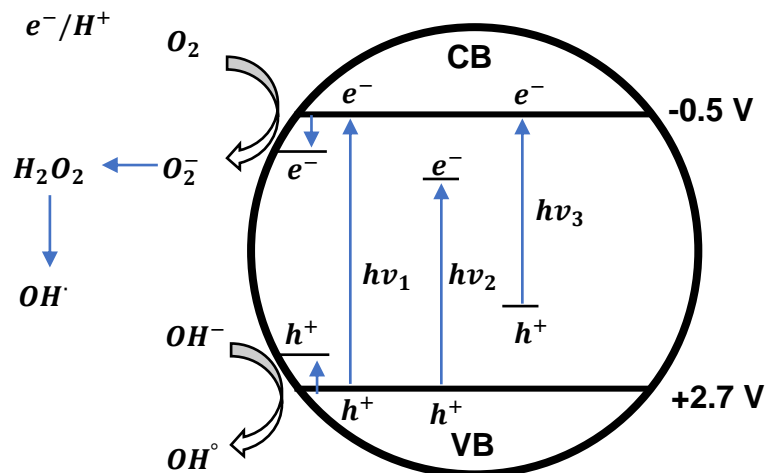


Figura 2.15 Mecanismo de fotocatalisis de TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 puro; $h\nu_2$: TiO_2 impurificado con un metal and $h\nu_3$: TiO_2 impurificado con un no-metal [46].

Hussein et al. [72] desarrollaron heteroestructuras de ZnO-TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$, utilizadas como componentes de fotoelectrodos para mejorar el rendimiento de las celdas solares DSSC. Estos nanocompósitos se depositaron en polvos sobre un sustrato de FTO y se evaluaron mediante curvas de densidad de fotocorriente contra voltaje (J - V), eficiencia cuántica y espectroscopía de impedancia electroquímica. El fotoelectrodo de estructura ternaria, $\text{ZrO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$, destacó con un rendimiento del 6.97%, superando a las estructuras binarias de ZnO-TiO_2 (3.41 %) y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (5.10 %), así como al TiO_2 puro (4.90 %). Esta estructura permitió confinar eficientemente los huecos en el TiO_2 , ya que el ZrO_2 y ZnO actuaron como vías hacia trampas con bandas de valencia más positivas (4.25 y 3.4 V, respectivamente). A pesar de la pérdida de energía cinética asociada a la relajación de electrones, la estructura ternaria parece ser un candidato prometedor para la fotocatalisis. Al conservar la energía del hueco y contribuir con más de ellos, la acción oxidante para la generación de radicales hidroxilo puede aumentar, según los resultados reportados de densidad de corriente.

En el sistema TiO_2 y SnO_2 , los bordes de la banda de conducción se sitúan en -0.29 V y -0.19 V, respectivamente, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). La banda de valencia del SnO_2 (3.5 V) es más positiva que la fase anatasa del TiO_2 (2.91 V), lo que resulta en una heteroestructura tipo II. En este tipo de estructura, los electrones

fotogenerados se transfieren a la banda de conducción del SnO₂, mientras que los huecos permanecen en la banda de valencia del TiO₂. Este proceso retarda la recombinación, separando eficazmente los electrones y los huecos. Los electrones pueden ser recolectados y los huecos tienen una mayor probabilidad de desplazarse hacia la superficie y reaccionar con su potencial oxidante. La construcción de esta heteroestructura parece ser beneficiosa para los procesos de fotocatalisis.

Ledesma et al. [73] reportaron sobre la preparación de películas de TiO₂ impurificadas con Al₂O₃, activadas mediante luz visible para la eliminación de *E. coli*. La muestra con 20 % w/w de alúmina exhibió el mejor rendimiento después de activarse bajo luz visible durante 30 minutos. Según el estudio, se observó una disminución de hasta el 90 % de las colonias bacterianas en un lapso de 150 minutos. Dado el ancho de banda prohibido extremadamente elevado de la alúmina (8.82 eV), la actividad fotocatalítica de este sistema se atribuye a la incorporación inicial del ión Al³⁺ en solución sólida en la estructura. Este proceso incrementa la concentración de h^+ en la estructura cristalina del TiO₂, generando un exceso de h^+ en la banda de valencia en comparación con los electrones ($p \gg n$). Como resultado, se forma una heteroestructura tipo TiO₂-Ti_(1-x)Al_xO₂. En estas condiciones, el material puede comportarse como un semiconductor degenerado a temperatura ambiente, y con la estimulación electromagnética visible por acción de resonancia plasmónica superficial, los huecos pueden moverse de manera similar a un electrón libre en una red periódica de potencial.

Woo An et al. [74] elaboraron heteroestructuras de TiO₂-In₂O₃ mediante el método hidrotermal para la fabricación de fotoelectrodos soportados en FTO y estudiaron la dinámica de los portadores en la separación de agua y la descomposición orgánica. En esta estructura, el borde de la banda de conducción del In₂O₃ (-0.63 V) se encuentra por encima de la banda del TiO₂ (es más negativo), lo que significa que los electrones fotogenerados en el In₂O₃ se desplazarán a la banda de conducción del TiO₂ y quedarán confinados, mientras que los huecos en la banda de valencia del TiO₂ se desplazarán a la banda de valencia del In₂O₃ (2.6 V) con un potencial menos positivo, lo que reduce su potencial oxidante. En consecuencia, la baja actividad fotocatalítica de los huecos está asociada con la pérdida de energía. Por el contrario, la generación fotoelectroquímica de

hidrógeno utilizando este fotoelectrodo se debe a la eficiente transferencia de los electrones fotogenerados tanto en el TiO_2 como en el In_2O_3 .

Pasarán et al. [75] reportaron sistemas elaborados de TiO_2 y puntos cuánticos (QD) de calcogenuros de cadmio. Las películas de TiO_2 se depositaron en dos capas mediante las técnicas de *spray pyrolysis* y *Doctor Blade* sobre un sustrato de FTO. Los QD de CdS, CdSe y CdTe fueron sintetizados mediante la técnica de *hot injection* y se depositaron sobre la película de TiO_2 utilizando las técnicas SILAR y deposición electroforética. En este estudio, los autores reportan un incremento en la densidad de corriente, producto de la contribución electrónica de los QD. El ancho de banda prohibida de estos materiales absorbe una porción de mayor intensidad en el espectro solar que se encuentra en el rango visible (2.45 eV para CdS, 1.83 eV para CdTe y 2.13 eV para CdSe). Por lo tanto, los electrones fotogenerados pueden separarse y desplazarse más fácilmente hacia la banda de conducción del TiO_2 , de acuerdo al diagrama de bandas reportado. Esto significa que, además de incrementar la densidad electrónica, los electrones mantendrán el potencial de reducción necesario para la generación y separación de hidrógeno. No obstante, la pobre estabilidad química de estos sistemas compromete la eficiencia de la estructura con el paso del tiempo, por lo que es necesario estabilizarlos mediante procesos secundarios como recubrimientos poliméricos de tipo micelar [76] o estructuras de tipo *core-shell* con sistemas altamente estables como el SiO_2 [77].

Ibupoto et al. [78] elaboraron heteroestructuras TiO_2 -NiO y determinaron el desfase en la posición de las bandas de la heterounión. En su estudio, una película de TiO_2 fue depositada mediante el método hidrotermal sobre un sustrato de FTO; posteriormente, se depositó una película de NiO por la misma técnica sobre la película de TiO_2 . El ancho de banda del NiO es de 3.7 eV, y su banda de conducción se encuentra desfasada en $\Delta E_c = -0.91 \text{ eV}$, mientras que el desfase en la banda de valencia es de solo $\Delta E_v = -0.41 \text{ eV}$. Por lo tanto, a pesar de que la relajación del hueco es menos de la mitad que la del electrón, el hueco perderá su potencial de oxidación al caer en un nivel más bajo de energía, mientras que el electrón conserva un potencial reductor eficiente. La **Tabla 2.4** y **Tabla 2.5** resume los resultados reportados por diferentes autores en la degradación

de contaminantes mediante fotocatalisis de sistemas impurificados y en heteroestructuras a base de TiO₂.

Tabla 2.4 Diferentes tipos de heteroestructura a base de TiO₂ reportados en la literatura.

Sistema	Método de síntesis	Fuente de luz	Configuración del experimento	Degradación	Ref.
TiO ₂	Degussa P25 [®]	UV	RhB: 15 mg l ⁻¹	100 % en 3 h.	[79]
TiO ₂ -Ag	Sol-Gel (TiO ₂) Fotoreducción (Ag)	Visible	RhB: 8.6 x 10 ⁻³ mM	100 % en 1 h	[71]
TiO ₂ -Au	Sol-Gel	UV-Vis.	RhB: 1 x 10 ⁻⁵ mol l ⁻¹	100 % 3n 2.5 h	[80]
TiO ₂ -Ag	TiO ₂ (Degussa P25 [®])	Visible	<i>S. aureus</i> : 5 x 10 ⁵ CFU ml ⁻¹	99.9 % en 2 h	[10]
ZnO-Ag	ZnO (Nanox BDH [®]) Ag (NPs comercial)	(LED 7W λ = 405 nm)			
TiO ₂ -ZnO	Hidrotermal (TiO ₂) Sol-Gel (ZnO)	UV	<i>S. aureus</i> y <i>E. coli</i> : 5 x 10 ⁵ CFU ml ⁻¹	99.9% en <i>S. aureus</i> y 90 % en <i>E. coli</i>	[58]

TiO₂-Ti_(1-x)Al_xO₂	Evaporación catódica (TiO ₂)	Visible	<i>E. coli</i> : 10 ⁸ cfu ml ⁻¹	90 % en 2.5 h	[73]
	Deposición electroforética (Ti _(1-x) Al _x O ₂)		Muestra: 0.2 g l ⁻¹		
TiO₂-NiO	Sol-Gel	UV-Vis.	RhB: 2 x 10 ⁻⁵ mol l ⁻¹	90 % en 50 min	[81]
TiO₂-Fe₂O₃	Sol-Gel	UV-Vis. (Halógeno o 150 W)	MB: 3 ml (15 ppm)	70 % en 10 h.	[7]
TiO₂-In₂O₃	P25 Degussa [®] (TiO ₂)	Uv-Vis.	Hg ⁰ : 0.08 g	61 % en 10 min	[82]
	Sol-Gel (In ₂ O ₃)				
TiO₂-SnO₂	Coprecipitación (SnO ₂)	UV	RhB: 1 x 10 ⁻⁵ mol l ⁻¹ .	90 % en 2 h	[83]
	Sol-Gel (TiO ₂)				
TiO₂-ZrO₂	Sol-Gel (TiO ₂)	UV	Fenol: 25 mg l ⁻¹	100 % en 1.5 h	[84]
	Coprecipitación (ZrO ₂)				
TiO₂-WO₃	Hidrotermal	Visible (λ = 380 - 680 nm)	Tolueno: 400 mg m ⁻³	85.3 % en 3 h	[85]

Tabla 2.5 Impurificación del sistema TiO₂ reportados en la literatura.

Sistema	Método de síntesis	Fuente de luz	Configuración del experimento	Degradación	Ref.
Ti _(1-x) Fe _x O ₂	Hidrotermal	UV	MB: 10 mg l ⁻¹ Muestra: 0.5 g l ⁻¹	93 % en 3 h	[86]
Ti _(1-x) Ag _x O ₂	Sol-Gel	UV	Cr ⁴⁺ Muestra: 10 g l ⁻¹	99.8 % en 4 h	[87]
Ti _(1-x) (Cu-Ni) _x O ₂	Coprecipitación	UV	Eriocromocianina R: 100 mg l ⁻¹	99 % en 2 h	[88]
Ti _(1-x) In _x O ₂	Sol-Gel	UV	MB: 8 mg l ⁻¹	80 % en 7 h	[89]
Ti _(1-x) Cu _x O ₂	Sol-Gel	UV-Vis	Bacteria (<i>E. coli</i>): 2.7 x10 ⁴ CFU ml ⁻¹ Muestra: 0.2 g l ⁻¹	90 % en 4 h	[90]
Ti _(1-x) Ni _x O ₂	Sol-Gel	UV	Bacteria (<i>E. coli</i>): 10 ⁸ CFU ml ⁻¹ Muestra: 0.2 g l ⁻¹	100% en 5 h	[91]

Como se puede observar, las heteroestructuras presentan un mejor rendimiento que incluso la impurificación del TiO₂. En la mayoría de las especies con bandas electrónicas próximas, como ZnO, SnO₂, NiO, etc., los procesos de fotocatalisis muestran resultados elevados. Sin embargo, estos sistemas deben ser activados mediante radiación UV, por

lo que se han desarrollado compuestos que aprovechan diferentes rangos del espectro solar, de manera similar a una celda solar [92]. La adición de nanopartículas de Ag y Au es un claro ejemplo de este desarrollo; la naturaleza de estos elementos exhibe un comportamiento de excitación conjunta en el plasma de electrones deslocalizados, lo cual permite la excitación en el rango visible del espectro solar.

Otro mecanismo es la heterounión con óxidos de ancho de banda dentro del espectro visible, como Fe_2O_3 , CeO_2 , etc. [4], o estructuras de más de dos óxidos que han demostrado tener un gran potencial. Los óxidos metálicos con estructuras electrónicas con mayor afinidad electrónica para procesos de fotocatalisis son ZnO , SnO_2 y el WO_3 , ya que las heteroestructuras de compuestos como In_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , reducen la energía del hueco mediante la relajación térmica no radiativa [93,94].

Por otro lado, compuestos como ZrO_2 , Al_2O_3 , pueden contribuir con portadores, pero su banda prohibida es tan elevada que la única forma de contribuir eficientemente es mediante la impurificación. Otra forma de modelar la estructura electrónica de estos materiales semiconductores es discretizando los estados que forman sus bandas a través del confinamiento cuántico [95] ya sea en una dimensión (películas delgadas [96,97]), dos dimensiones (alambres, tubos, rodillos [98,99]) o tres dimensiones (puntos cuánticos [100,101]).

Esto, como se describió en las generalidades de un semiconductor, está relacionado con las características intrínsecas de cada semiconductor (banda prohibida, permitividad, masas efectivas, movilidad, energía de enlace del excitón, tiempo de vida media de los portadores, entre otros).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el desarrollo experimental llevado a cabo para la elaboración de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. Este proceso se realizó siguiendo un enfoque detallado que se expone en el diagrama de la **Figura 3.1**. El proceso experimental se dividió principalmente en tres etapas fundamentales: **(1)** la preparación del sustrato, **(2)** la síntesis de las soluciones precursoras y **(3)** el procesamiento de las películas delgadas.

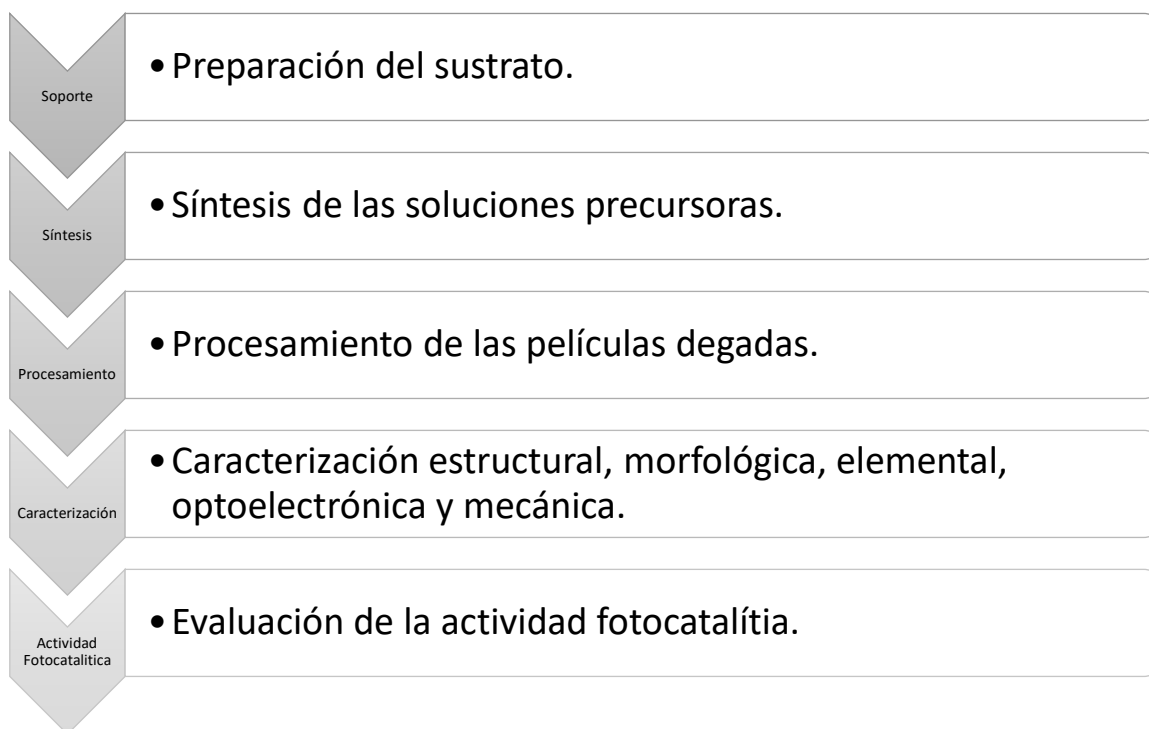


Figura 3.1 Diagrama de la metodología experimental para la elaboración de heteroestructura en película delgada.

3.1 Preparación del sustrato (soporte catalítico)

Los sustratos se obtuvieron a partir de vidrios Corning®, compuestos principalmente por sílice, sodio y calcio según el análisis espectroscópico. Fueron cortados a dimensiones de 2.5 x 2.5 cm y tienen un espesor de 0.1 cm.

Los vidrios se trataron en una solución de ácido nítrico en una proporción de 1:3 en volumen con agua desionizada, a una temperatura de 100 °C durante 2 horas, con el propósito de desorber cualquier contaminante en la superficie. Los vidrios se colocaron cuidadosamente en las paredes del recipiente, exhibiendo ambas caras libremente. El recipiente se cubrió con plástico de cocina HDPE (polietileno de alta densidad) para evitar una evaporación rápida de la solución y se practicaron orificios con un palillo para disminuir la presión del vapor. Una vez finalizado el proceso y fría la solución, el vidrio se retiró con unas pinzas de polipropileno, se enjuagó con agua destilada y después con etanol, para finalmente ser almacenados en un frasco con etanol absoluto (**Figura 3.2**). Antes de su uso, los sustratos de vidrio se secaron sobre una placa de Petri en un horno de secado a 50 °C durante 10 minutos.

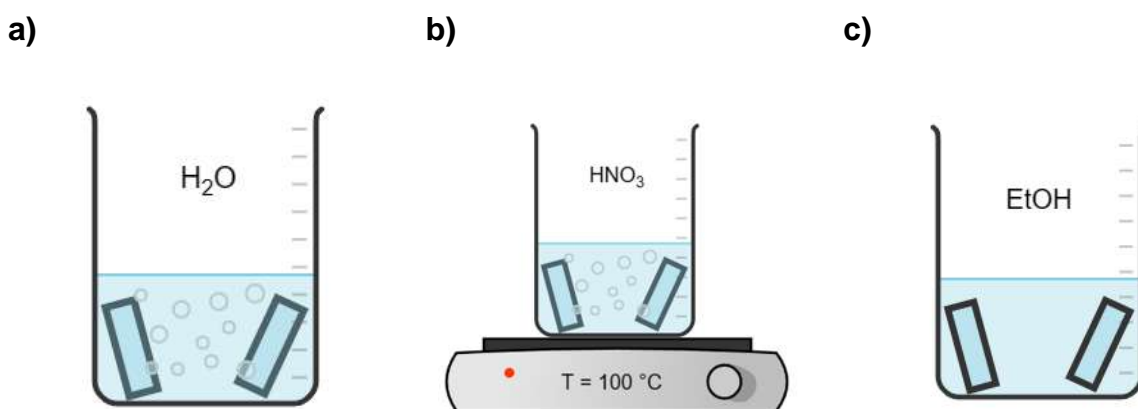


Figura 3.2 Proceso de limpieza del sustrato (a) limpieza con solución de jabón libre de fosfatos 10 % v/v (b) tratamiento en solución de HNO₃/H₂O 1:3 vol. % y (c) almacenamiento en etanol.

3.2 Síntesis de las soluciones precursoras

La elaboración de los soles precursores se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel (**Figura 3.3**). Se preparó un sol para cada especie en estudio, como se describe a continuación:

3.2.1 Sol de estaño

La solución precursora de estaño se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel derivada de la ruta cítrica de Limmer et al. [102]. Se utilizó cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Baker ACS Reagent, 99-102%) como precursor de estaño, un compuesto inorgánico higroscópico y delicuescente, con un peso molecular de $350.58 \text{ g mol}^{-1}$. Inicialmente, se disolvieron 0.841 g de ácido cítrico monohidratado (CA) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Sigma ACS Reagent, $\geq 99\%$) en 10 ml de etilenglicol (EG) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (Sigma-Aldrich, 99.8%) con una densidad $\rho = 1.11 \text{ g cm}^{-3}$, durante 15 minutos con agitación magnética a temperatura ambiente. Se mantuvo una relación molar de 2:1 entre el ácido cítrico y los iones de estaño.

La molécula de ácido cítrico contiene cuatro grupos hidroxilos, tres de ellos formando grupos funcionales carboxilo y el restante unido a un carbono terciario. Este ácido tricarbóxico, antagonista de metales pesados, actúa a nivel molecular con los iones metálicos de Sn^{4+} formando quelatos estables solubles, previniendo así la formación de hidróxido de estaño insoluble y su posterior crecimiento. Posteriormente, se añadieron 0.701 g de cloruro de estaño pentahidratado a la disolución y se agitó magnéticamente durante 20 minutos. La temperatura se elevó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante 30 minutos. Finalmente, se agregaron 0.072 ml de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos.

Después de este proceso, la solución se dejó reposar y enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de su uso. La solución final presenta una viscosidad moderada y una alta transparencia, sin evidencia de precipitados.

3.2.2 Sol de zinc

La solución precursora de Zn se elaboró utilizando la ruta básica basada en alcanolaminas. Se empleó acetato de zinc dihidrato (ZnAc) ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich ACS Reagent, $\geq 98\%$) como fuente de zinc, con un peso molar de $219.51 \text{ g mol}^{-1}$. Se utilizó isopropanol (IPA) ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (J.T. Baker ACS Reagent, $\geq 99.5\%$) como solvente, con una densidad (ρ) de 0.76 g cm^{-3} , y monoetanolamina (MEA) ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) (Meyer Reagent, $\geq 99.0\%$) como agente estabilizante en una relación molar de 2:1 con respecto al ZnAc.

La molécula de monoetanolamina es bifuncional, compuesta por una amina primaria (R-NH₂) y un alcohol primario (R-OH). La monoetanolamina puede coordinarse con átomos de zinc de dos maneras posibles: como agente quelante o como puente entre dos átomos de zinc. Se disolvieron 0.246 ml de MEA en un vaso de precipitados con 10 ml de isopropanol, manteniéndose en agitación constante durante 10 minutos. Ambas sustancias presentan miscibilidad. Posteriormente, se disolvieron 0.439 g de ZnAc en la solución a temperatura ambiente utilizando un agitador magnético. La solución se agitó constantemente a 40 °C durante 1 hora hasta que el ZnAc se disolvió por completo. Finalmente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente para su uso.

3.2.3 Sol de titanio

Se empleó butóxido de titanio (TnBT) (Ti(C₄H₉O)₄) grado reactivo (Sigma-Aldrich Reagent grade, 97%) como fuente de titanio, con un peso molecular de 340.32 g mol⁻¹. Este líquido viscoso, ligeramente amarillo y con olor a alcohol, es inflamable, tiene una densidad de 1 g cm⁻³ a 20 °C y una elevada temperatura de ebullición (312 °C). Además, muestra un calor de vaporización de ~ 330 J g⁻¹ y un calor de combustión de alrededor de -3.4 x 10⁴ J g⁻¹. Debido a su alta reactividad, reacciona con la humedad del ambiente al ser expuesto, formando butanol y óxido de titanio.

En el proceso, se comenzó colocando 10 ml de etanol absoluto (EtOH) (C₂H₆O) (Sigma-Aldrich, ≥98.8%) en un vaso de precipitados y se mantuvo a una temperatura de 30 °C. A continuación, se agregaron 0.247 ml de MEA en una proporción 2:1 con respecto al titanio, manteniéndolo en agitación durante 15 minutos hasta su completa disolución. Una vez homogénea, se añadieron 0.680 ml de TnBT muy lentamente, gota a gota, manteniendo la agitación constante durante 1 hora.

El proceso es esquematizado en la **Figura 3.3**:

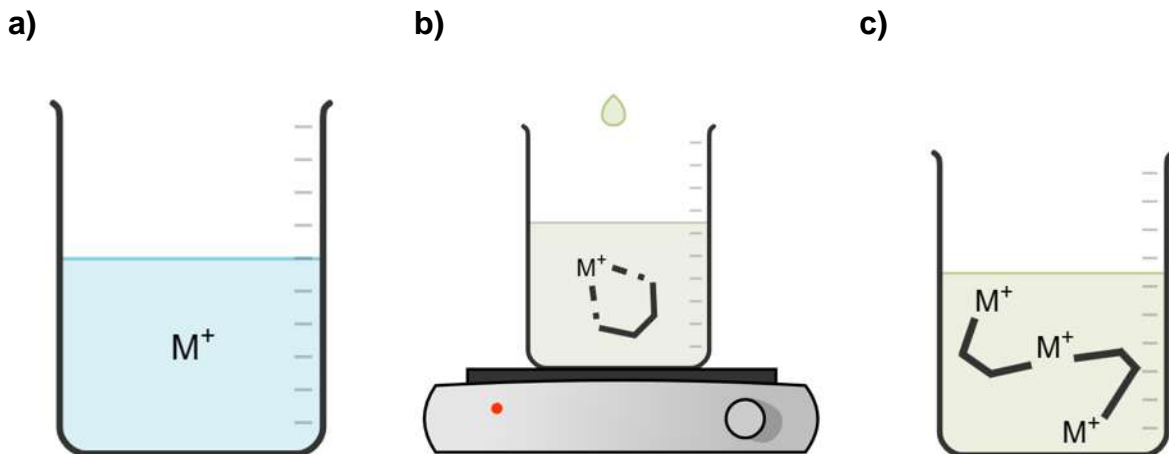


Figura 3.3 Esquema de las diferentes etapas del proceso sol-gel (a) precursor en solución (b) formación de quelatos y complejos (c) formación del sol.

3.3 Procesamiento de las películas delgadas.

3.3.1 Película de SnO_2

Una vez que el sustrato está seco, se retira del horno de secado y se coloca en el porta muestras del equipo utilizando cinta doble cara. Luego, se depositan 100 μ L de la solución de estaño en el centro del vidrio mediante una micropipeta y se acelera a 3000 rpm por 10 segundos. Después de lograr una superficie bien mojada por la solución, los vidrios se secan en una parrilla a 100 °C durante 1 hora en una caja de Petri. Posteriormente, las películas se sinterizan en una mufla a 500 °C durante 1 hora en una caja de Petri cerrada. Al terminar el proceso, las películas se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se continúa con el depósito.

3.3.2 Película de ZnO

Se depositaron 125 μ L de la solución de zinc sobre la superficie de la película de SnO_2 a 2500 rpm durante 10 segundos. Este proceso se realizó dentro de una caja cerrada de acrílico para prevenir discontinuidades en la película debido a corrientes de viento, cambios en la presión o contaminantes. Después de verificar un adecuado depósito de la solución, la película de ZnO se secó en una parrilla a 100 °C durante 30 minutos.

Finalmente, las películas fueron sinterizadas dentro de una caja de Petri a 500 °C en atmósfera abierta durante 1 hora.

3.3.3 Película de TiO_2

Se aplicaron 150 μ L de la solución de titanio sobre la superficie de la película de ZnO a 2500 rpm por 10 segundos. La solución se distribuyó uniformemente sobre la superficie de la película, permitiendo un mojado eficiente. Una vez completado el proceso de deposición, la película se secó en una caja de Petri a 100 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se llevó la muestra a una mufla y se sinterizó a 500 °C durante 1 hora. Finalmente, las películas se dejaron enfriar dentro de la mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de ser almacenadas en cajas de Petri de 55 mm para su posterior caracterización.

El proceso se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.4**.

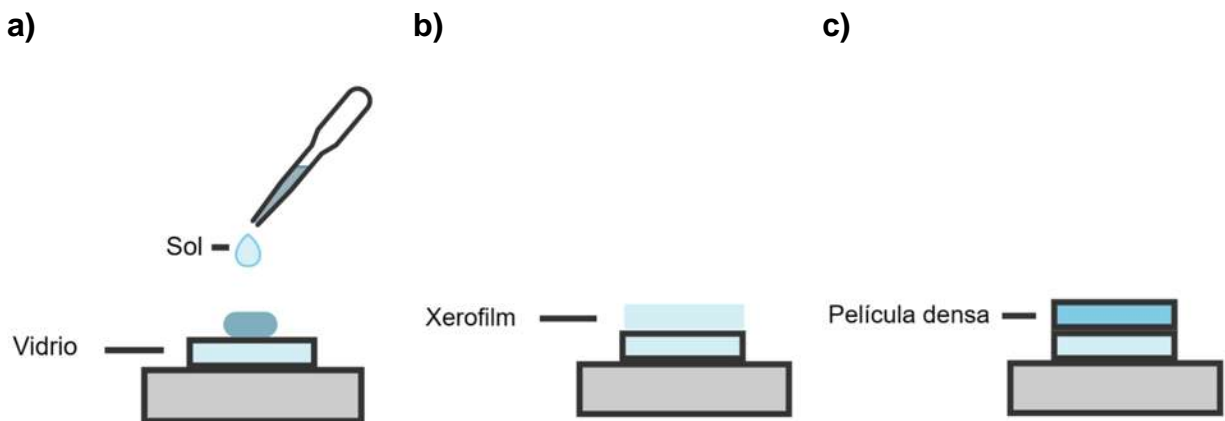


Figura 3.4 Diagrama del procesamiento de las películas delgadas por la técnica spin coating: (a) depósito del sol precursor, (b) secado, (c) sinterizado.

3.4 Caracterización de las muestras

3.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X utilizando un equipo de marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE (**Figura 3.5a**), equipado

con una fuente de radiación de cobre $K\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. En este análisis, un haz incidente de fotones se dispersa debido al ordenamiento de la estructura cristalina en la muestra, en un fenómeno especial de reflexión conocido como difracción. Este fenómeno ocurre cuando el haz se posiciona en condiciones de difracción, de acuerdo con la ley de Bragg (**Figura 3.5b**).

a)



b)

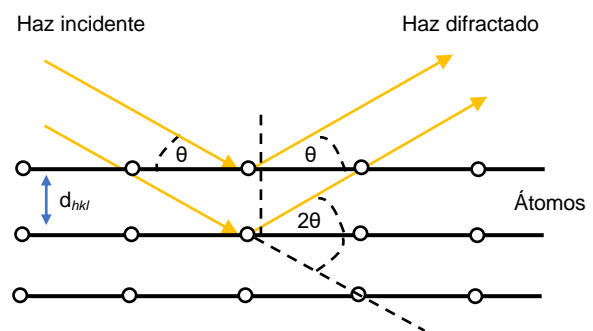


Figura 3.5 (a) Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, (b) condición geométrica para la difracción de los planos en la red [103].

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido

Se estudió la morfología superficial de la película, así como su sección transversal, mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo de marca JEOL, modelo JSM-7600F FEG-SEM (**Figura 3.6a**). En este proceso, un haz de electrones se dirige hacia la muestra mediante lentes magnéticos. El haz de electrones incidente escanea la muestra y la imagen se obtiene procesando la señal de los electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE) emitidos por la muestra (**Figura 3.6b**). El contraste de una micrografía por electrones secundarios depende principalmente de la rugosidad de la superficie. Para este análisis, secciones representativas de las películas nanoestructuradas obtenidas, se introdujeron al portamuestras del equipo y se metalizaron.

a)



b)

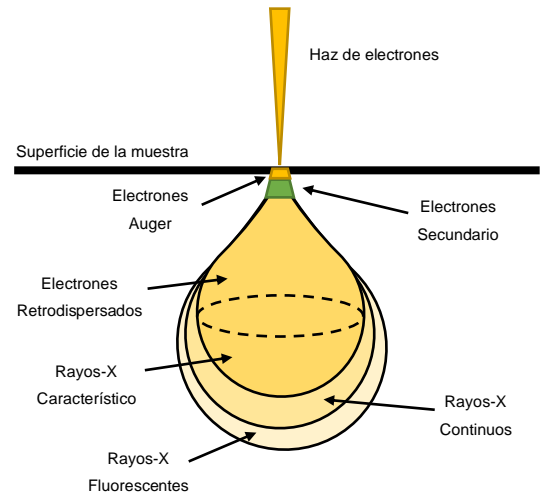


Figura 3.6 (a) Microscopio electrónico de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM, (b) volumen de interacción del haz de electrones y los átomos de la muestra.

3.4.3 Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva EDS

El análisis elemental en las películas delgadas se llevó a cabo mediante el análisis EDS. En esta prueba, un haz de electrones es dirigido hacia la película. Estos electrones poseen la misma energía cinética que el potencial eléctrico que los acelera. Si estos electrones tienen suficiente energía, colisionarán inelásticamente con los electrones más cercanos al núcleo y los arrancarán, generando una vacancia o hueco que será ocupado por otro electrón en orbitales superiores. A este proceso se le denomina transición electrónica, y sigue la regla de selectividad del electrón, donde la transición entre subniveles atómicos (l) debe ser $\Delta l \mp 1$. Esto significa que no puede haber transiciones entre mismos subniveles atómicos.

3.4.4 Microscopía de fuerza atómica

El análisis de microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo en un equipo JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope (**Figura 3.7a**). Este equipo consta de un cantiléver con una punta afilada de diamante con un radio inferior a 10 nm en el extremo. La frecuencia

de resonancia del cantiléver fue de 321 kHz. En el modo sin contacto, el sistema hace vibrar el cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia, a una distancia de la muestra de apenas unas decenas de angstroms. La frecuencia de resonancia y la amplitud disminuyen al acercarse a la superficie de la muestra debido a fuerzas interatómicas de corto y largo alcance. En este modo de análisis, la punta del cantiléver interactúa lo menos posible con la superficie para no afectarla.

La **Figura 3.7b** presenta las fuerzas de interacción entre el cantiléver y la muestra. A medida que los átomos en la punta se aproximan a unos pocos angstroms de la superficie, experimentan una atracción mutua. Esta atracción aumenta hasta que se acercan lo suficiente como para que sus electrones comiencen a repelerse unos a otros. La fuerza electrostática de repulsión supera a la fuerza de atracción a medida que la separación interatómica disminuye. Cuando la distancia entre los átomos de la punta y los de la muestra alcanza unos pocos angstroms, aproximadamente la longitud de un enlace químico, la fuerza llega a cero.

a)



b)

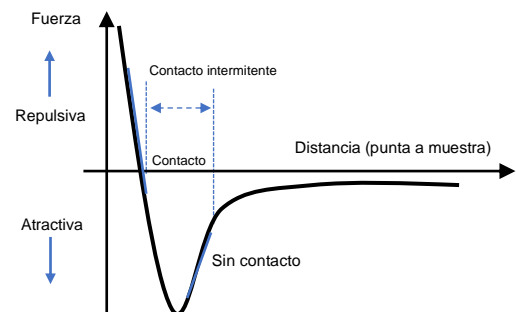


Figura 3.7 (a) Microscopio de fuerza atómica JEOL JSOM-5200 Scanning Probe Microscope, (b) curva de fuerza interatómica contra distancia [104].

3.4.5 Espectroscopía UV-Vis

Se estudiaron las propiedades ópticas mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis en un equipo de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25. El análisis fue de barrido con

un rango de 200 a 1000 nm, y la velocidad de barrido fue de 1 nm s^{-1} . Se utilizó el aire como línea base. La ley de Beer-Lambert-Bouguer es la base de la espectroscopía UV-Vis. De acuerdo con este principio, la absorción de la luz es directamente proporcional a la concentración del material absorbente y a la distancia del camino óptico. La radiación absorbida tiene una energía característica igual o mayor a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado de un electrón (**Figura 3.8**).

a)



b)

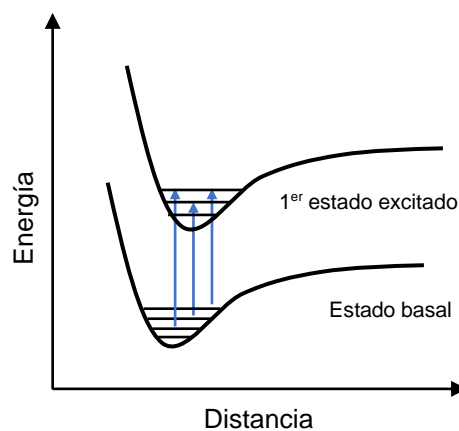


Figura 3.8 (a) Espectrofotómetro UV-Vis modelo Lambda 25 de la marca Perkin-Elmer, (b) diagrama de energía del principio de absorción en las transiciones electrónicas.

3.4.6 Espectroscopía FTIR

Se utilizó un equipo Bruker modelo Tensor 27 con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} para llevar a cabo la espectroscopía FTIR (**Figura 3.9**). Esta técnica constituye una forma de espectroscopía vibracional, donde diversas moléculas, tanto orgánicas como inorgánicas, presentan estados vibracionales en el rango del infrarrojo medio (NIR) del espectro electromagnético. Las vibraciones moleculares pueden relacionarse directamente a la simetría de las moléculas. En el caso de los sólidos, la rotación está considerablemente restringida; por lo tanto, en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, dejando únicamente los picos vibracionales ligeramente ensanchados.

a)



b)

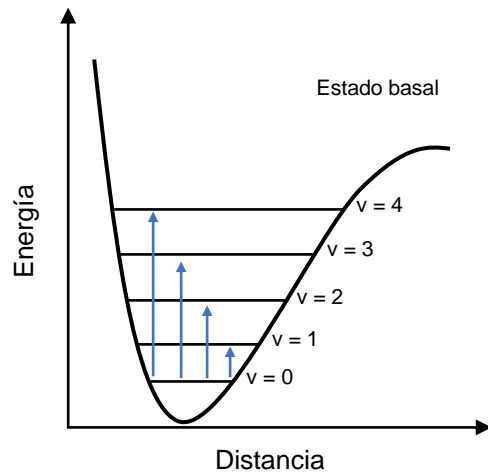


Figura 3.9 (a) Espectrofotómetro FTIR modelo Tensor 25 de la marca Bruker, (b) Diagrama de estados de energía vibracionales [105].

3.4.7 Nanoindentación

Las propiedades mecánicas de las películas se determinaron mediante la técnica de nanoindentación utilizando un equipo Hysitron Nanomechanical Test Instruments (**Figura 3.10a**). Se obtuvieron curvas de carga-desplazamiento utilizando una punta de diamante con geometría Berkovich (**Figura 3.10b**), con una carga máxima de 0.8 mN.

a)



b)

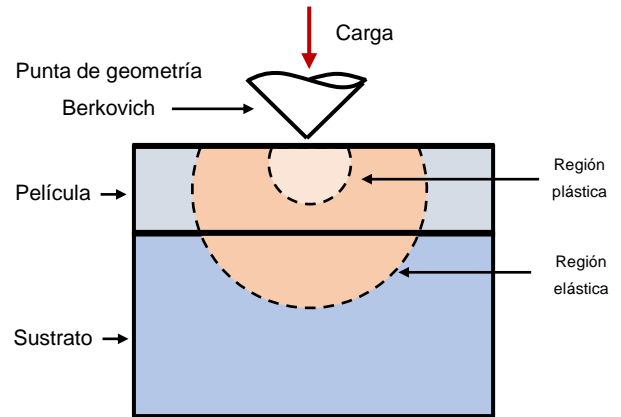


Figura 3.10 (a) Nanoindentador Hysitron Nanomechanical Test Instruments, (b) medición de propiedades mecánicas de películas delgadas mediante nanoindentación [106].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de la heteroestructura en película delgada. Se examinan detalladamente las propiedades estructurales, optoelectrónicas, mecánicas y morfológicas de la película, así como los efectos de los parámetros de procesamiento.

4.1.1 Caracterización estructural

El análisis estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, con un rango angular de estudio en el intervalo 2θ de 20 a 60°. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos del programa DIFFRAC SUITE EVA para determinar las fases cristalinas presentes. La distancia interplanar d se obtuvo a partir de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Donde n es el orden de reflexión, en este caso $n = 1$, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo entre el rayo reflejado y el plano de difracción. Los parámetros de red están relacionados con la distancia interplanar de acuerdo a la igualdad:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

Donde a y c son los parámetros de red del sistema tetragonal, y h, k y l son los índices de Miller. La **Figura 4.1** muestra el patrón de difracción de rayos X durante el crecimiento de la heteroestructura.

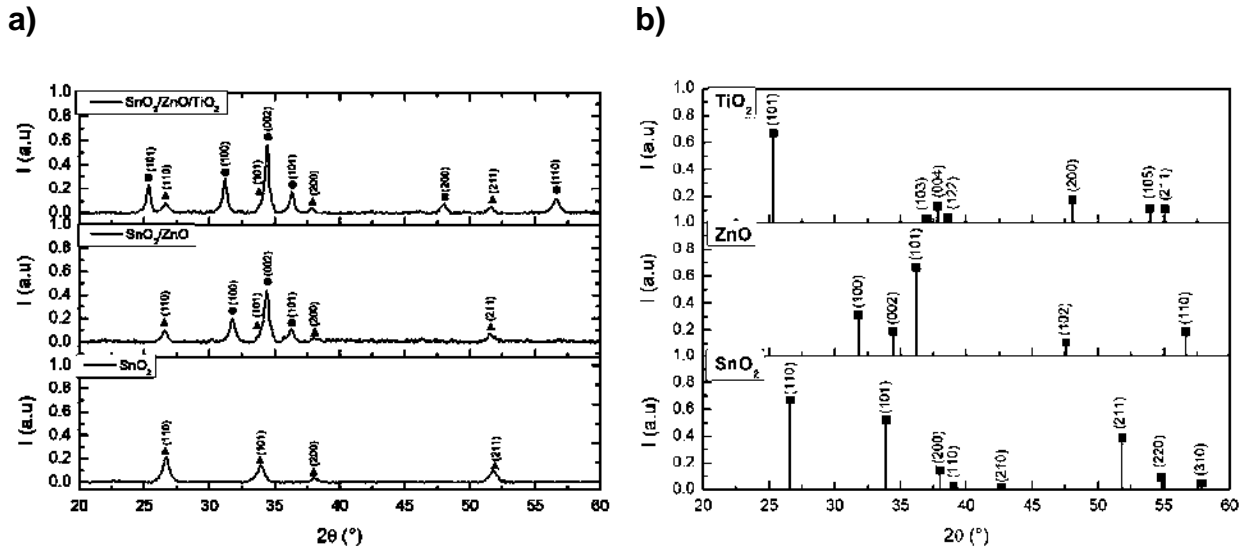


Figura 4.1 (a) Patrón de difracción de rayos-x de las heteroestructuras en película delgada sinterizadas a 500 °C. Información sobre la fase cristalina: (▲) SnO₂ tetragonal-rutilo (Casiterita), (●) ZnO hexagonal (Wurtzita); (■) fase tetragonal de TiO₂ (Anatasa), (b) Tarjetas XRD de identificación de fase del TiO₂ (JCPDS: No. 01-086-1157), ZnO (JCPDS: No. 00-065-0725) y SnO₂ (JCPDS: No. 00-046-1088).

Los picos de alta intensidad en $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° y 36.2° (**Figura 4.1**), correspondientes a los planos (100), (002) y (101) respectivamente (**Tabla 4.1**), están identificados según la tarjeta JCPDS: No. 00-065-0725 como característicos de la estructura hexagonal-wurtzita del óxido de zinc (Cincita) [107–109], con grupo espacial 186: P63mc. Los parámetros de red son $a = b = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.197 \text{ \AA}$, con una relación $a/b = 1$ y $c/a = 1.598$. El pico de mayor intensidad en 34.4° indica un crecimiento preferencial de grano a lo largo del plano (002), que es la dirección de menor energía del ZnO. La cristalización del ZnO comienza por encima de los 200 °C.

Tabla 4.1 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del ZnO observados en el rango angular 20 a 60°.

d (Å)	2θ (°)	I (a.u)	hkl
2.82	31.72	652	(100)

2.60	34.48	1000	(002)
2.48	36.25	562	(101)
1.91	47.57	255	(102)
1.62	56.71	384	(110)

Los picos en $2\theta = 26.6^\circ$, $2\theta = 31.7^\circ$ y $2\theta = 51.8^\circ$, que corresponden a los planos (110), (101) y (211) en las muestras (**Tabla 4.2**), son característicos de la fase cristalina tetragonal-rutilo de SnO₂ (Casiterita) (JCPDS: No. 00-046-1088) [110,111], con grupo espacial 136: *P42/mnm*. Los parámetros de red son $a = b = 4.75 \text{ \AA}$ y $c = 3.198 \text{ \AA}$, con una relación $a/b = 1$ y $c/a = 0.673$. Se observa una contribución amorfa del sustrato en el rango angular 2θ a 35° .

Tabla 4.2 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del SnO₂ observados en el rango angular 2θ a 60° .

d (Å)	2θ (°)	I (a.u)	hkl
3.35	26.58	1000	(110)
2.65	33.77	510	(101)
2.38	37.77	360	(200)
1.76	51.76	510	(211)

No se distinguen picos de aleaciones o compuestos secundarios entre estos sistemas. El compuesto espinela Zn₂SnO₄ se presenta por encima de los 1173 K en todo el rango de concentraciones de los sistemas SnO₂-ZnO, mientras que la estructura tipo perovskita ZnSnO₃ se presenta a presiones superiores a 4 GPa y temperaturas por encima de 1600 K [112–115].

Las reflexiones en 25.3° , 48.1° y 37.8° corresponden a los planos (101), (004) y (200) de la fase cristalina del dióxido de titanio fase anatasa (**Tabla 4.3**), según la tarjeta de identificación JCPDS: No. 01-086-1157, con grupo espacial 141: 41/amd. Los parámetros

de red son $a = b = 3.784 \text{ \AA}$ y $c = 9.514 \text{ \AA}$ con una relación $a/b = 1$ y $c/a = 2.514$. No se observan picos para el polimorfo rutilo; este presenta una intensidad máxima alrededor de los 27.4° , mientras que, para la brookita, la señal más intensa característica se da en 25.4° , seguido de 25.7° .

Tabla 4.3 Posición de los picos, distancia interplanar, intensidad de la señal y planos cristalinos del TiO_2 observados en el rango angular 20 a 60° .

d (Å)	2θ (°)	I (a.u)	hkl
3.52	25.30	1000	(101)
2.38	37.77	210	(004)
1.89	48.04	270	(200)
1.70	53.86	168	(105)
1.67	55.06	162	(211)

La **Figura 4.2a** muestra el patrón de difracción de rayos X de los componentes individuales de la heteroestructura en película soportados sobre vidrio. El ensanchamiento de los picos se produce debido al tamaño nanométrico de los cristalitas que conforman la película. Los planos deformados en los nanocristales muestran una ausencia de interferencia destructiva en las ondas difractadas (haces no paralelos), fenómeno conocido como desorden reticular o efecto mosaico. Además, los agentes quelantes tienden a aumentar la fuerza de unión dentro del gel y la barrera de crecimiento para la cristalización.

El tamaño de cristalito se calculó a partir de los difractogramas de rayos X mediante la ecuación de Scherrer con el programa DIFFRAC.SUITE EVA.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

Donde τ es el tamaño promedio de cristalito, K es el factor de forma, λ es la longitud de onda del haz, β es el ancho medio de pico de mayor intensidad y θ es el ángulo de Bragg. El tamaño de cristalito (**Figura 4.2b**) para cada capa de óxido se mantiene en el rango de 14 a 29 nm. La película de óxido de estaño incrementa su tamaño de cristalito en casi el doble, debido principalmente a la cantidad de tratamientos térmicos que esta capa de la película experimenta durante el procesamiento de la heteroestructura. Por otro lado, el tamaño de cristalito para las películas de óxido de zinc está en el rango de 22 a 28 nm. La temperatura de cristalización del óxido de zinc (200 °C) es menor que la del óxido de estaño (250 °C). En el caso del óxido de titanio, el tamaño de cristalito promedio se mantiene en el rango de 17 a 19 nm. Esta capa de óxido se sometió únicamente a un tratamiento térmico, a diferencia de las películas de óxido de estaño y óxido de zinc.

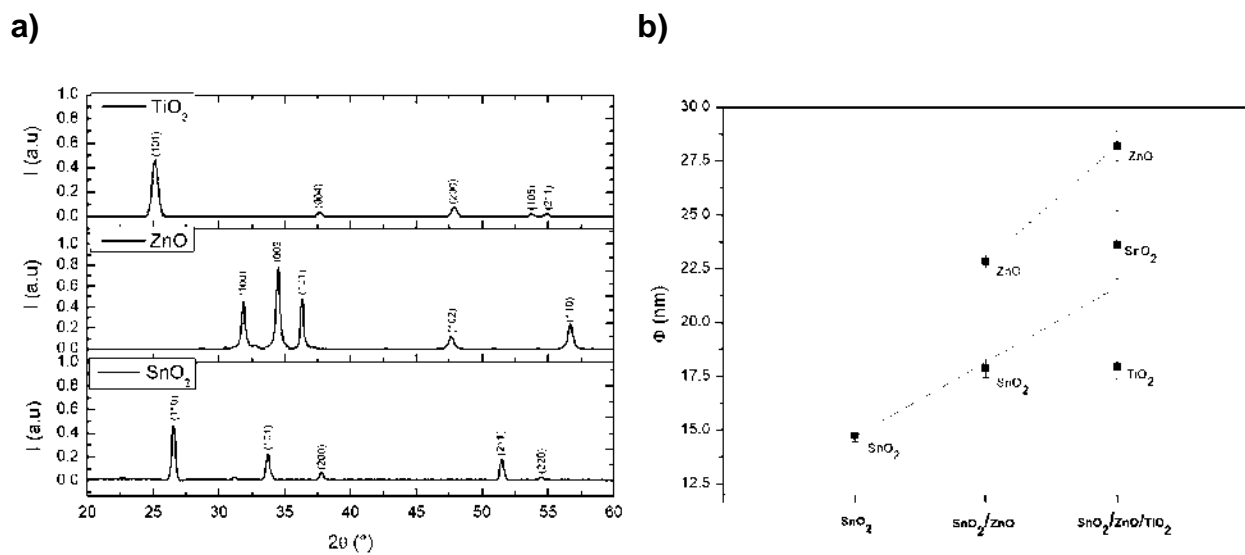


Figura 4.2 (a) Patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas SnO₂, ZnO y TiO₂ soportadas en vidrio y sinterizadas a 500 °C. Información sobre la fase cristalina: SnO₂ tetragonal-rutilo (Casiterita), ZnO hexagonal (Wurtzita); TiO₂ tetragonal-anatasa, (b) Tamaño de cristalito de la heteroestructura durante su procesamiento.

En las **Figura 4.3 a Figura 4.5** se observan los índices de Miller de los planos cristalográficos característicos en los óxidos de la heteroestructura. Las estructuras de alta simetría presentan pocos picos en un amplio rango angular. El plano (110) en la estructura tetragonal del SnO₂ es un plano mixto con la mayor distancia interplanar (3.3

Å). Este plano es comúnmente el de mayor intensidad para esta estructura de SnO₂ [116], al igual que el plano (200), el cual, al ser un plano catiónico, presenta una mayor movilidad electrónica que un plano mixto. No obstante, la orientación preferencial requiere procesos muy controlados para la correcta estabilización. Los planos (101) y (211) son también planos mixtos de menor distancia interplanar.

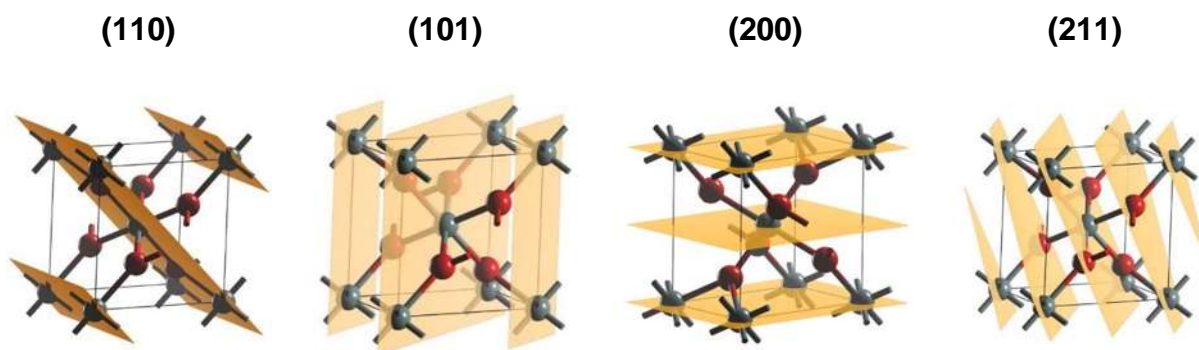


Figura 4.3 Planos de difracción característicos en la estructura tetragonal de SnO₂ elaborados con el programa Material Studio®.

En el caso de la wurtzita los principales planos de difracción (100), (002) y (101) se encuentran en el rango de 2θ de 30 a 40°. Estos son planos mixtos con una distancia interplanar muy próxima (2.8 a 2.1 Å). Según estudios sobre la densidad de estados (DOS) del ZnO, los electrones en los planos (101) y (100) tienen mayor energía, lo que favorece las reacciones catalíticas cuando estos planos están expuestos [117]. La naturaleza deficiente en oxígeno del plano cristalino (101) hace que el O₂ se adsorba más fácilmente este plano cristalino.

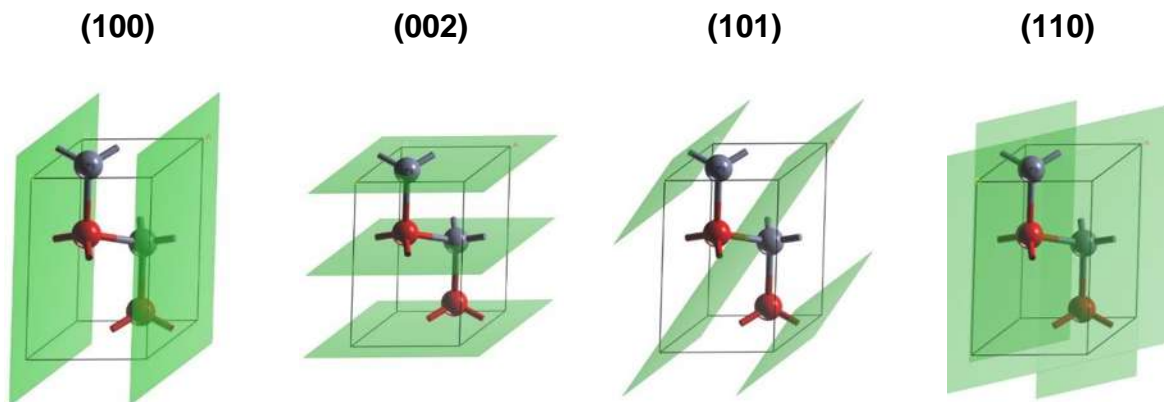


Figura 4.4 Planos de difracción característicos en la estructura hexagonal de ZnO elaborados con el programa Material Studio.

En la estructura tetragonal anatasa del TiO_2 , los planos (101), (110) y (210), son planos mixtos con una alta densidad atómica. La distancia interplanar es de 3.52, 2.38, 1.89 Å, respectivamente. El plano (101) de la fase anatasa es la superficie más termodinámicamente estable y, por lo tanto, la faceta más ampliamente expuesta en TiO_2 natural y sintético.

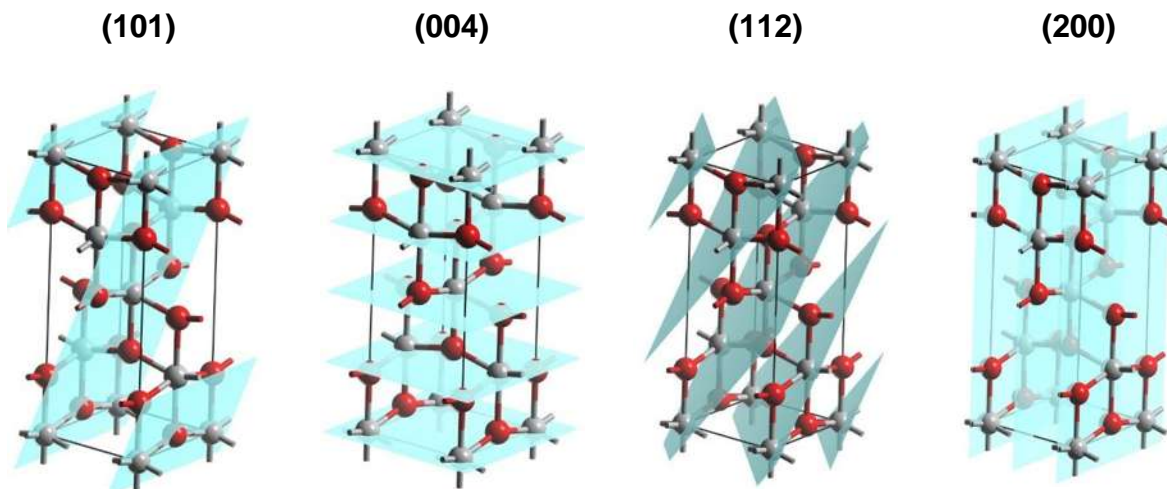


Figura 4.5 Planos de difracción característicos en la estructura tetragonal de TiO_2 elaborados con el programa Material Studio.

4.1.2 Caracterización morfológica

Se estudio la topografía de la superficie, la morfología y el arreglo de las partículas que conforman las películas delgadas mediante microscopía electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica.

4.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido

El análisis se llevó a cabo utilizando un haz de alta energía a 5 kV, distancia de trabajo de 9.2 a 16.4 mm. Se analizaron las micrografías con ayuda del programa ImageJ. La **Figura 4.6** muestra de manera general el cambio en la morfología superficial durante el procesamiento de la heteroestructura en película delgada.

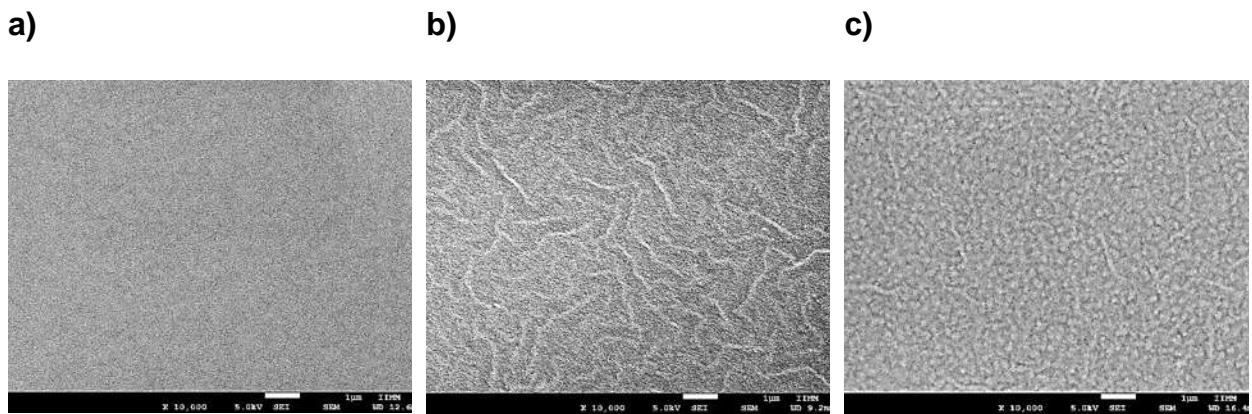
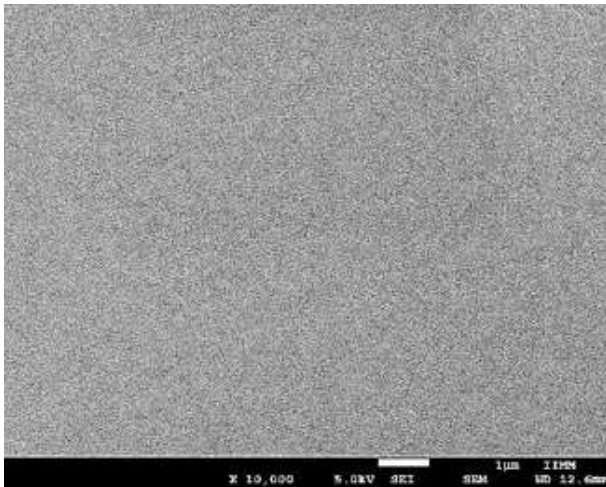


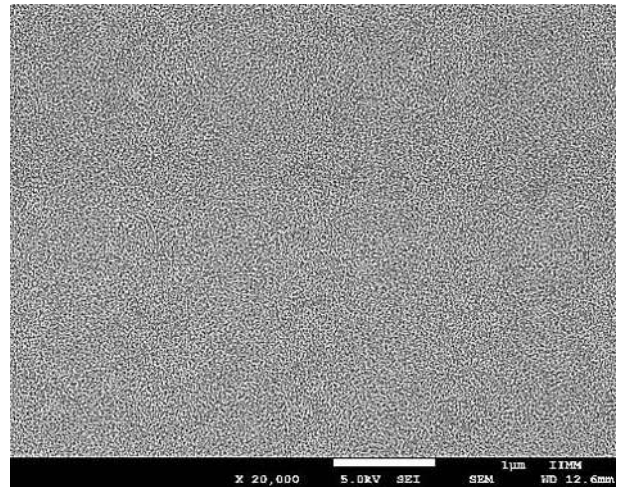
Figura 4.6 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la evolución de la superficie de la heteroestructura en película delgada (a) SnO_2 , (b) SnO_2/ZnO y (c) $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$

La **Figura 4.7** muestra la micrografía por electrones secundarios de la superficie de la película delgada de SnO . Esta película mesoporosa densa está compuesta por agregados nanométricos distribuidos aleatoriamente, con una distribución de tamaño normal y una baja relación de aspecto. Estos agregados, de tamaño nanométrico, exhiben una distribución homogénea en el tamaño de las partículas, con un histograma sesgado hacia la derecha. Los cristalitos primarios forman agregados de aproximadamente 18.2 nm de diámetro distribuidos en la película. La superficie rugosa aparentemente está libre de grietas y defectos.

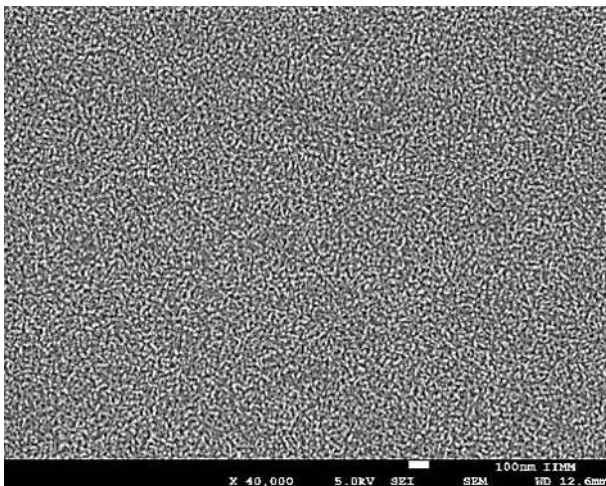
a)



b)



c)



d)

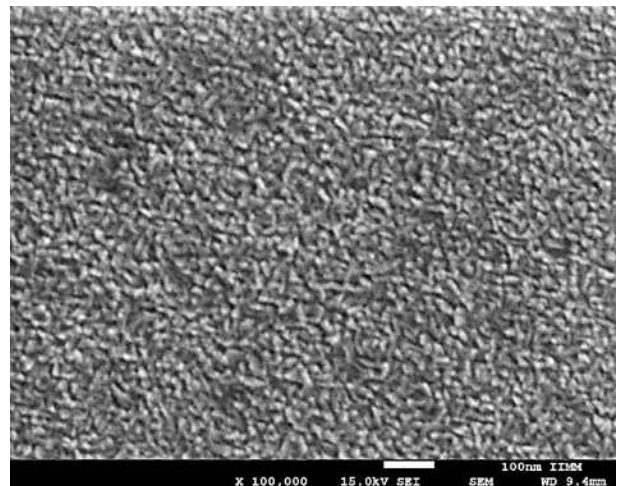
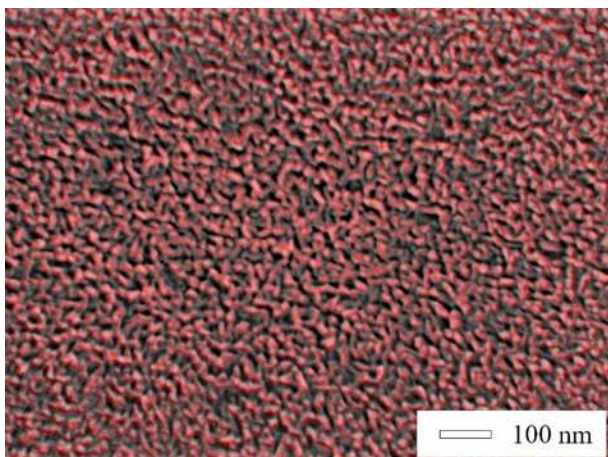


Figura 4.7 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la película delgada de SnO₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos.

El histograma, ligeramente sesgado a la derecha (**Figura 4.8**) muestra una distribución de tamaños de partícula principalmente en el rango 12 a 22 nm. En este tipo de distribución asimétrica, el valor de la media (18.2 nm), es mayor a la mediana (17.5 nm). Un sesgo positivo implica la existencia de observaciones con valores altos de la variable en comparación con la mayoría de las observaciones.

a)



b)

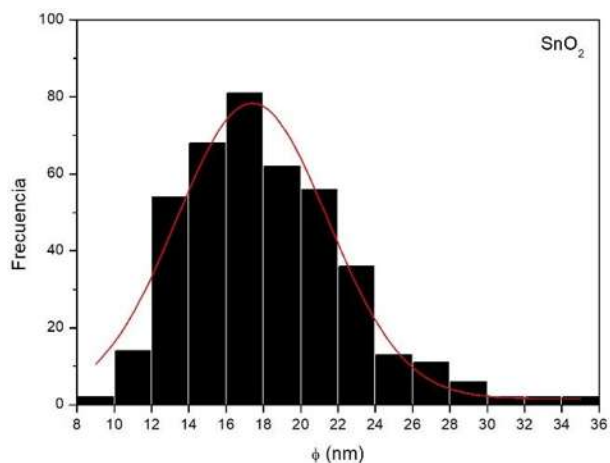


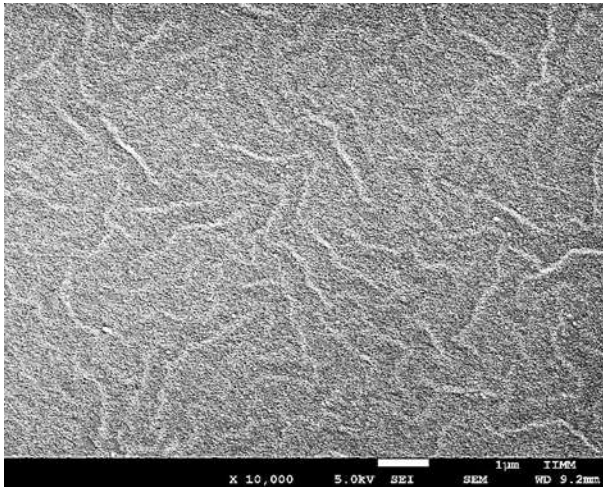
Figura 4.8 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de SnO₂ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.

La **Figura 4.9** presenta la morfología superficial de la película SnO₂/ZnO con diferentes ampliaciones. La superficie correspondiente a la película delgada de ZnO exhibe una textura suave y homogénea, libre de defectos comunes en películas delgadas, tales como huecos (pin holes), grietas o delaminación [118,119]. Presenta una superficie facetada compuesta por nanofibras, que tienen dimensiones transversales que van desde 60 hasta 110 nm y longitudes que varían entre 2 y 6 μm. Estas nanofibras muestran una relación de aspecto longitud-ancho comprendida entre 50 y 100. Estos aglomerados están compuestos de agregados nanométricos de longitud promedio de aproximadamente 25.16 nm (**Figura 4.10**).

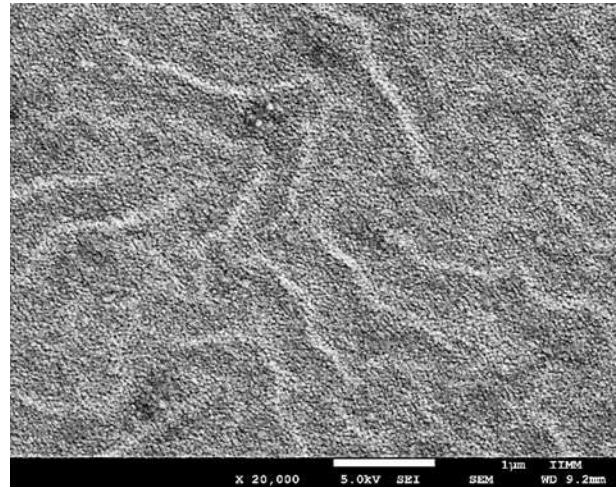
Esta superficie nanofibrosa es producida durante el crecimiento preferencial del ZnO. El modelo de crecimiento planteado por Kim et al. [120] propone un mecanismo de crecimiento preferencial a lo largo del eje-c, dirección de menor energía [100], lo que conduce a un mayor crecimiento en el ZnO. El crecimiento alineado de nanorodillos de ZnO depende de la rugosidad del sustrato. Una superficie plana conlleva a un alineamiento vertical de estas nanopartículas, en cambio, una superficie con mayor

rugosidad promueve el crecimiento inclinado y el apilamiento de las mismas, lo que resulta en una superficie fibrosa.

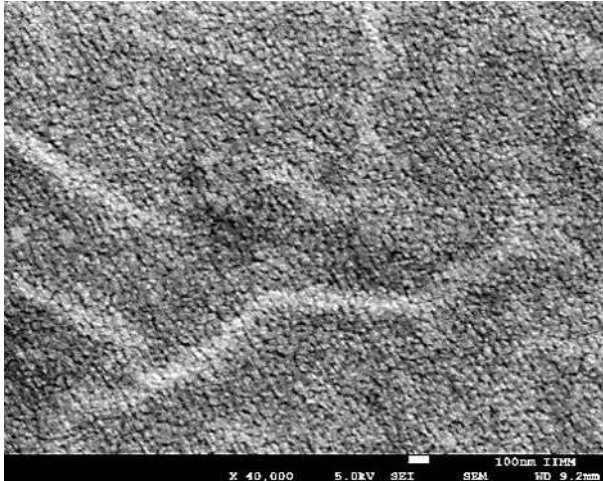
a)



b)



c)



d)

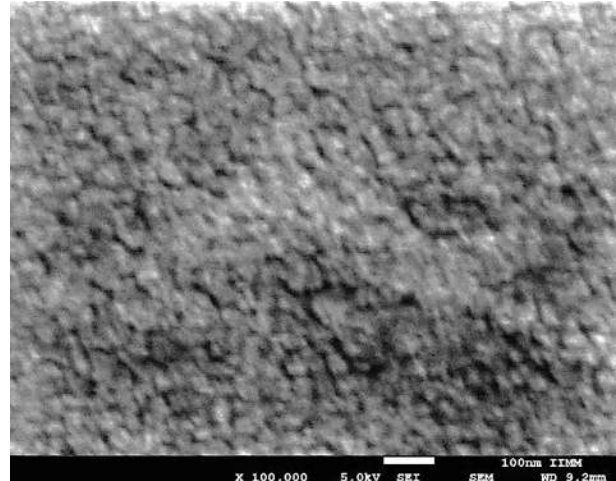


Figura 4.9 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la película delgada SnO₂/ZnO a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos.

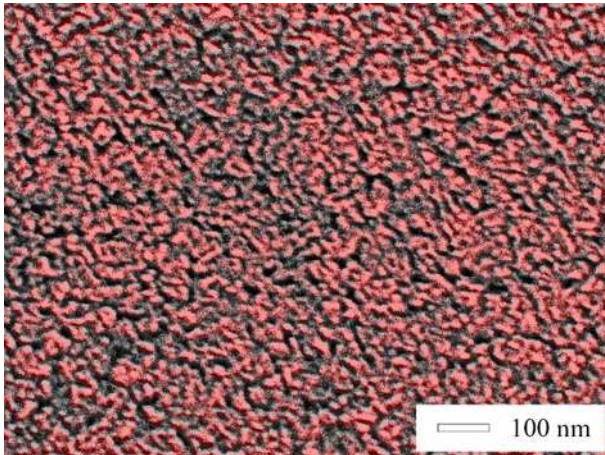
La estabilización con alcanolaminas es uno de los principales factores en el crecimiento preferencial en películas delgadas de ZnO. La adición de agentes quelantes como la monoetanolamina y dietanolamina incrementa la fuerzas de enlace moleculares en el gel,

lo que incrementa la energía de barrera para la nucleación y la barrera de crecimiento para la cristalización [121]. La temperatura de cristalización del ZnO ocurre por encima de los 200 °C después de la evaporación del solvente. La evaporación lenta del solvente produce una relajación estructural en el xerogel de ZnO, lo que proporciona películas más densas. Sin embargo, a temperaturas de sinterizado inferiores a 500 °C, se ha observado que restos de compuestos orgánicos del precursor permanecen en las películas de ZnO, lo que ocasiona que estas exhiban un color ligeramente marrón. Por otro lado, a temperaturas mayores, la transparencia óptica incrementa mientras que la orientación preferencial disminuye.

Se han reportado otros factores que influyen en el crecimiento de estas estructuras; Yilmaz et al. [122] lo relacionan con un efecto en la impurificación de la estructura. Por otro lado, Yim et al. [123] atribuyen esta superficie facetada al enfriamiento lento de la película. Durante este periodo, explican que los iones se ordenan a lo largo de un plano preferencial para disminuir la elevada energía superficial.

Esto indica que la formación de estas estructuras está relacionado a la estructura cristalina del ZnO. Los planos de mayor energía expuestos en la superficie de partículas nanométricas son muy inestables debido a la relación área superficial–volumen. Por lo tanto, si este plano energético no es estabilizado, los átomos se reagruparán exhibiendo en la superficie planos de menor energía.

a)



b)

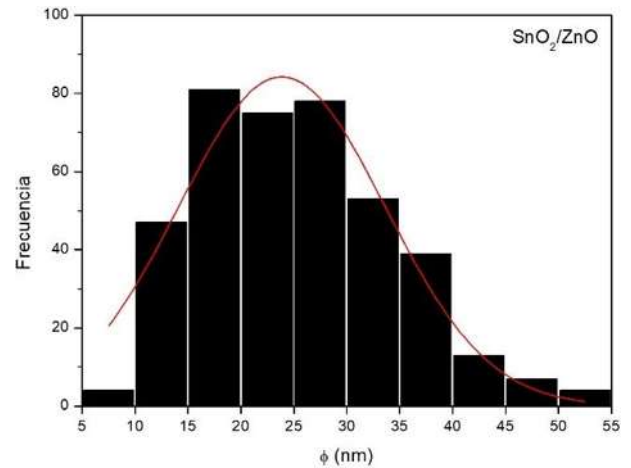
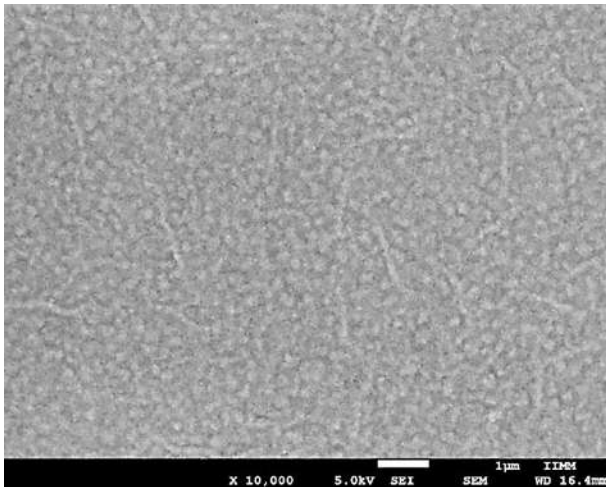


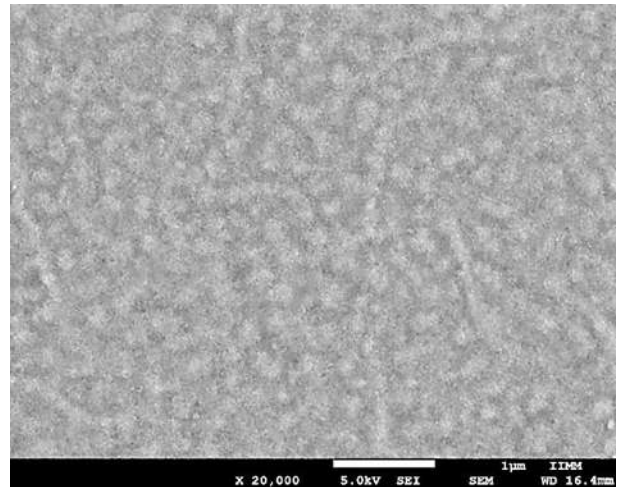
Figura 4.10 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de SnO₂/ZnO soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.

En el caso de la superficie de la película SnO₂/ZnO/TiO₂ (**Figura 4.11**), se encuentra conformada tanto por partículas con una relación de aspecto baja (~1) de dimensión transversal promedio de 190 nm, así como de estructuras alargadas tipo fibras que ya se habían analizado previamente en la superficie de las películas de ZnO. Sin embargo, estas fibras se encuentran inmersas entre la película de TiO₂ conformada de partículas, por lo que se perciben como parte de la película y no como objetos aislados. La dimensión transversal de estas fibras es de aproximadamente 110 nm y su longitud apenas alcanza una micra.

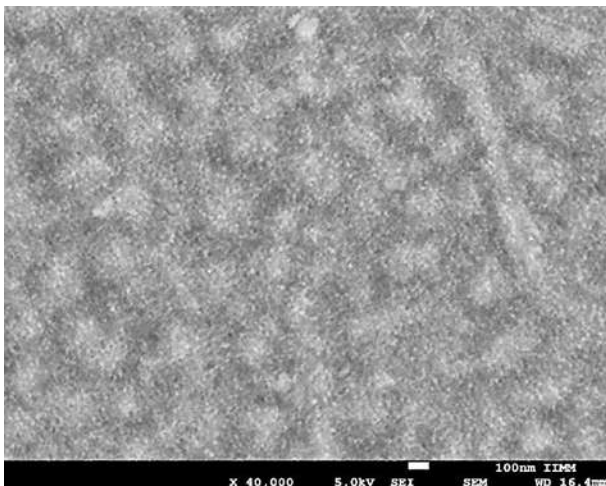
a)



b)



c)



d)

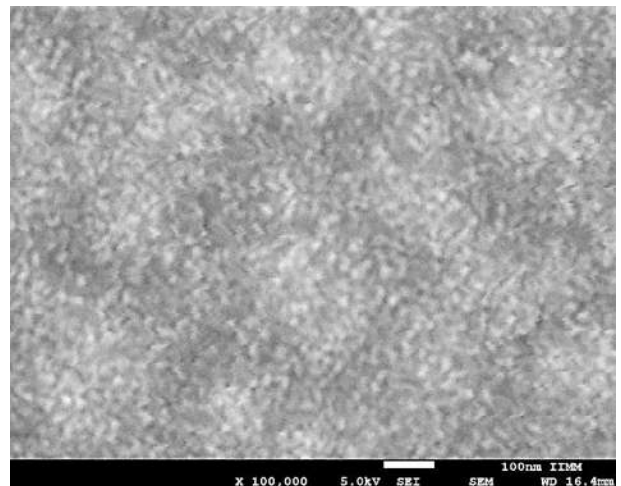


Figura 4.11 Micrografía con electrones secundarios de la superficie de la heteroestructura en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂ a (a) x10 000, (b) x20 000, (c) x40 000 y (d) x100 000 aumentos..

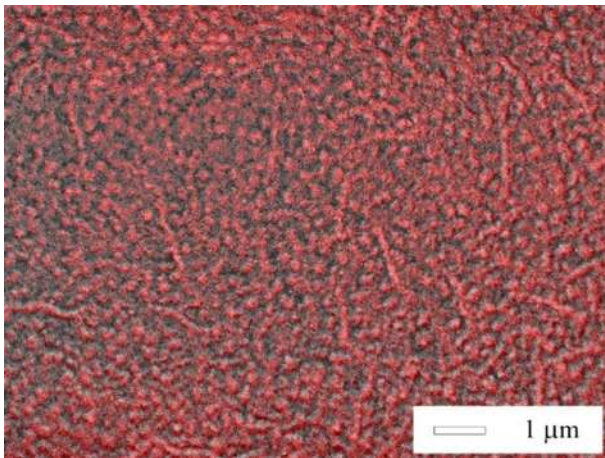
El histograma en la **Figura 4.12** exhibe una forma simétrica de campana, lo que indica una distribución de probabilidad normal. Esta distribución es simétrica respecto a la media, que en este caso es de aproximadamente 153.06 nm, lo que significa que los valores cercanos a la media ocurren con mayor frecuencia que los valores más alejados

de ella. En este caso, la función de distribución de probabilidad depende del diámetro promedio de las partículas y la desviación estándar.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.4)$$

Donde x es el diámetro de las partículas, μ es el diámetro promedio de las partículas, y σ es la desviación estándar. En el caso de las nanofibras que aún sobresalen en la superficie, éstas han disminuido su longitud en más del 80 %, llegando a alcanzar apenas $\sim 1 \mu\text{m}$, por lo que casi se desvanecen por completo. Según el análisis de fuerza atómica, estas fibras exhiben elevaciones de hasta 50 nm, por lo que las nanofibras remanentes después del depósito de la película de TiO_2 son las que tienen mayor elevación.

a)



b)

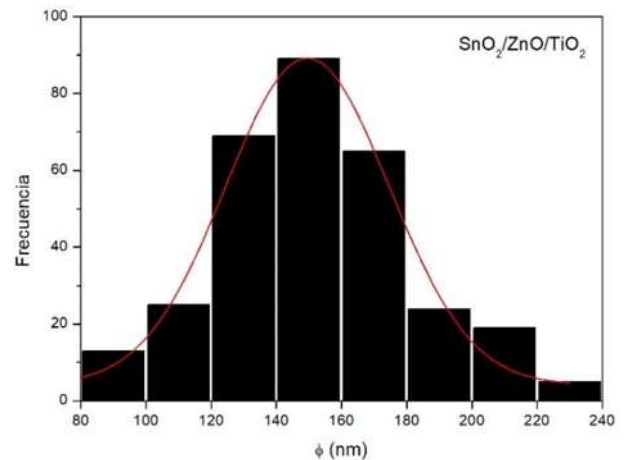
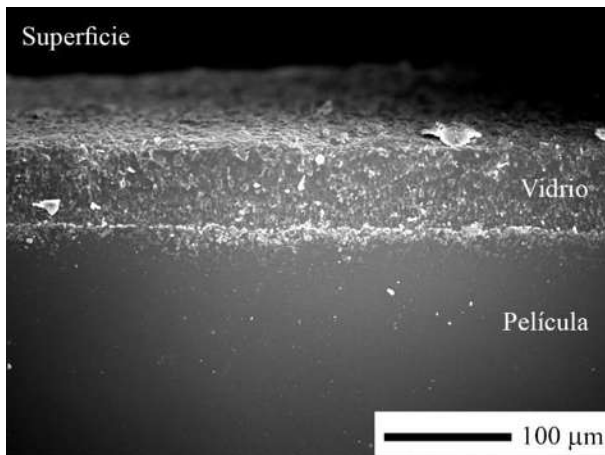


Figura 4.12 (a) Análisis de distribución de tamaño de grano de la superficie de la película delgada de $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ soportada en vidrio y sinterizada a 500°C (b) histograma elaborado con el programa ImageJ.

La micrografía de electrones secundarios en la **Figura 4.13a** muestra una sección de la superficie de la película con dimensiones de aproximadamente $480 \mu\text{m}$ ($\sim 0.5 \text{ mm}$) x $185 \mu\text{m}$ (0.18 mm), cerca del borde del sustrato de vidrio. El ancho del borde es de aproximadamente $20 \mu\text{m}$. El fenómeno del efecto de borde ocurre cuando la tensión superficial de la solución es lo suficientemente fuerte como para contrarrestar la fuerza

centrífuga ejercida durante el recubrimiento por spin-coating, lo que provoca que la solución se acumule en los bordes del sustrato de geometría cuadrada. Esta acumulación crea zonas de flujo de aire de baja presión, lo que resulta en la evaporación rápida del solvente. La **Figura 4.13b** muestra la micrografía que representa la sección transversal de la película. La heteroestructura de película delgada exhibe un espesor promedio de aproximadamente 230 nm, con alrededor de ~75 nm por capa de óxido. Las capas de óxido que constituyen la película son claramente distinguibles en la micrografía y mantienen un grosor constante sin discontinuidades discernibles.

a)



b)

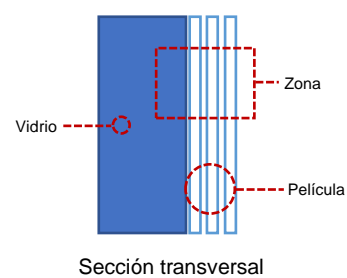
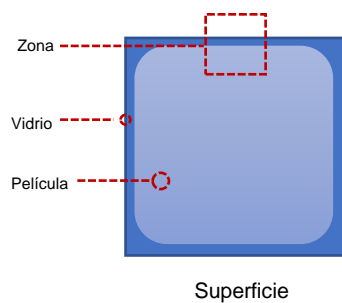
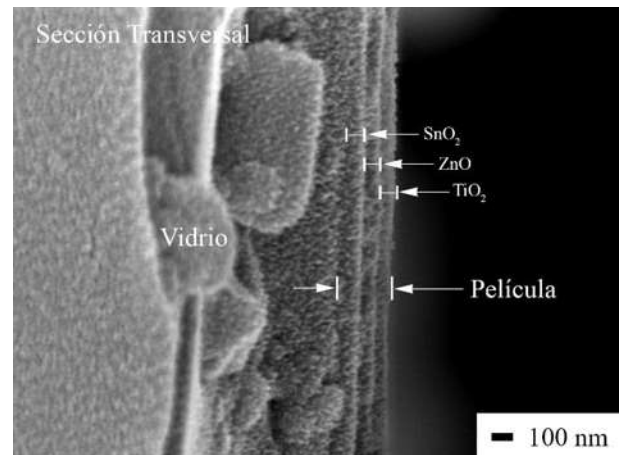


Figura 4.13 (a) Efecto de borde y (b) sección transversal de la heteroestructura en película delgada.

4.1.2.2 Microscopía de fuerza atómica

La **Figura 4.14** muestra la micrografía de fuerza atómica de la superficie de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ con un área de medición de $25 \mu\text{m}^2$.

La superficie muestra detalladamente estructuras alargadas tipo fibra, las cuales se encuentran interconectadas sin mostrar discontinuidades abruptas. La altura de estas estructuras es de apenas unas decenas de nanómetros, mientras que su longitud puede alcanzar micras, conservando una relación de aspecto alta. Los picos o elevaciones máximas de estas estructuras se encuentran por debajo de los 50 nm.

Además, se observan estructuras granulares de mayor elevación distribuidas aleatoriamente en la superficie. Estos aglomerados surgen con el depósito de la película de TiO_2 , como se observó en el análisis de microscopía electrónica de barrido. Presentan una geometría regular con una relación de aspecto muy próxima a 1. Estas características se encuentran en buen acuerdo con lo observado en microscopía electrónica de barrido.

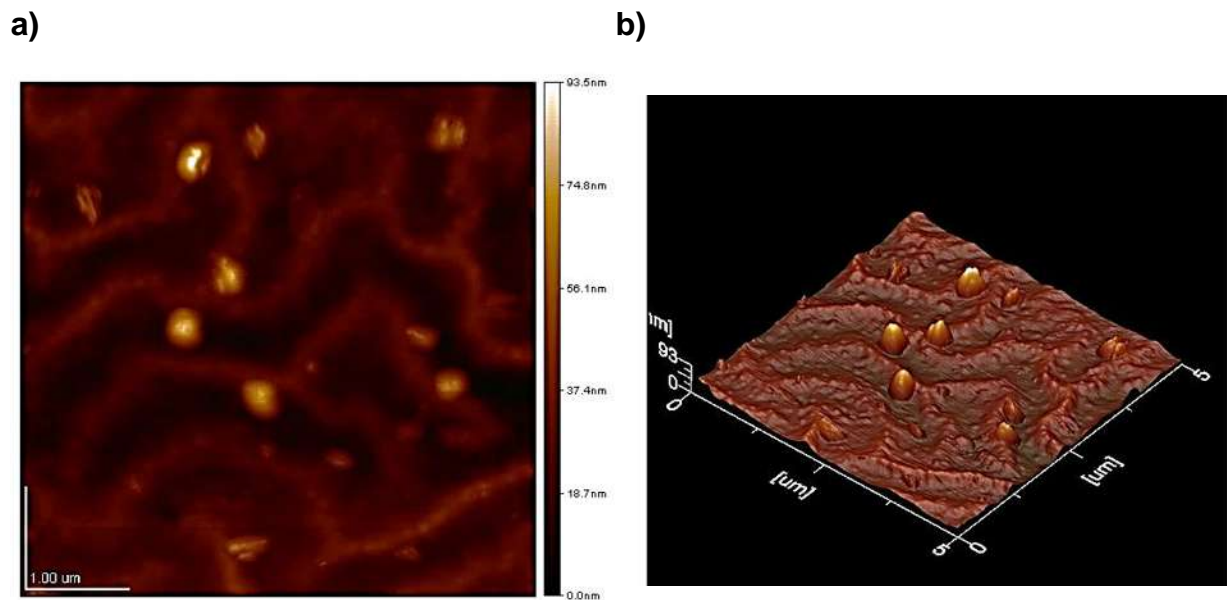
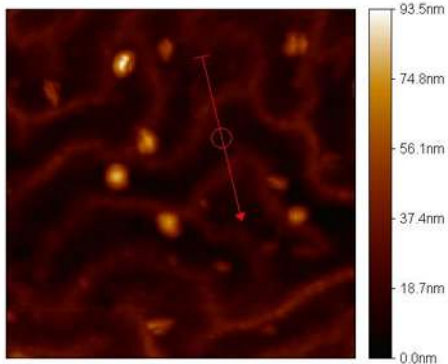


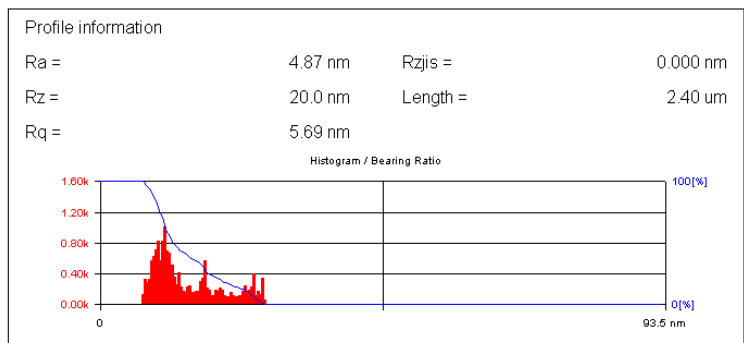
Figura 4.14 Imagen 2D (a) y 3D (b) obtenidas por AFM de la superficie de la heteroestructura en película delgada de $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ soportada en vidrio y sinterizada a 500 °C.

En la **Figura 4.15** se observa el perfil altimétrico de la heteroestructura. La línea indica el recorrido del análisis, asegurando que el corte sea perpendicular al eje de las fibras. La elevación máxima en el pico es de 26 nm. El ancho de estas formaciones es de hasta 0.6 μm entre valles. Las laderas descendientes del pico máximo con una pendiente inferior al 1%.

a)



b)



c)

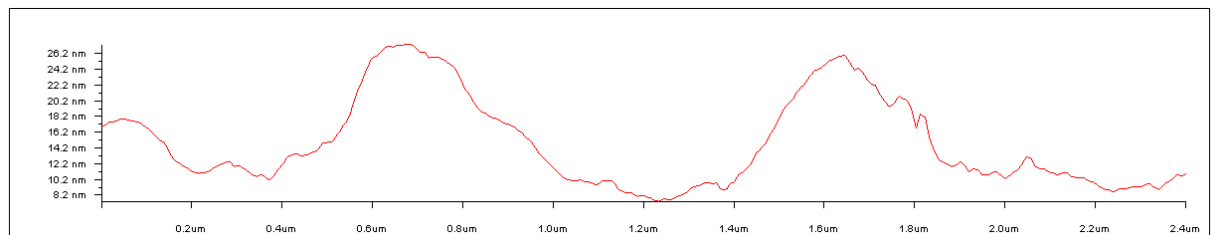


Figura 4.15 Perfil altimétrico (a) imagen 2D del área analizada (b) información de la entidad (c) sección transversal de las nanofibras de la heteroestructura en película delgada de $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ soportada en vidrio y sinterizada a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.3 Caracterización elemental

Las **Figura 4.16** muestran las intensidades de las señales correspondientes las transiciones electrónicas características (series K, L y M) de las heteroestructuras en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂. La señal característica de mayor intensidad corresponde al Si ($K_{\alpha}=1.74$ keV), seguido del O ($K_{\alpha}=0.52$ keV), Na ($K_{\alpha}=1.04$ keV), Mg ($K_{\alpha}=1.25$ keV), Al ($K_{\alpha}=1.49$ keV) y Ca ($K_{\alpha}=3.69$ keV y $L_{\alpha}=0.34$ keV), las cuales constituyen la composición del sustrato de vidrio. La señal $K_{\alpha}=8.04$ keV y $L_{\alpha}=0.93$ keV del Cu se debe al metalizado de las muestras para su imagen. En este análisis también se observa la señal de especies que no corresponden a la composición del vidrio [124]. Las señales bien definidas en $L_{\alpha}=3.44$ keV y $K_{\alpha}=8.63$ keV del Sn y Zn respectivamente, son constituyentes de la heteroestructura en película. También se detecta la señal $L_{\alpha}=1.01$ keV del Zn y la M_{α} del Sn, sin embargo, no es posible diferenciarla en las gráficas, debido al traslape con picos de mayor intensidad correspondientes a otros elementos. Las señales no indexadas $L_{\beta}=3.9$ keV y $L_{\gamma}=3.9$ keV son características del Sn [51]. Las señales 4.508 y 0.452 keV corresponden a las transiciones permitidas K_{α} y L_{α} en el Ti, respectivamente.

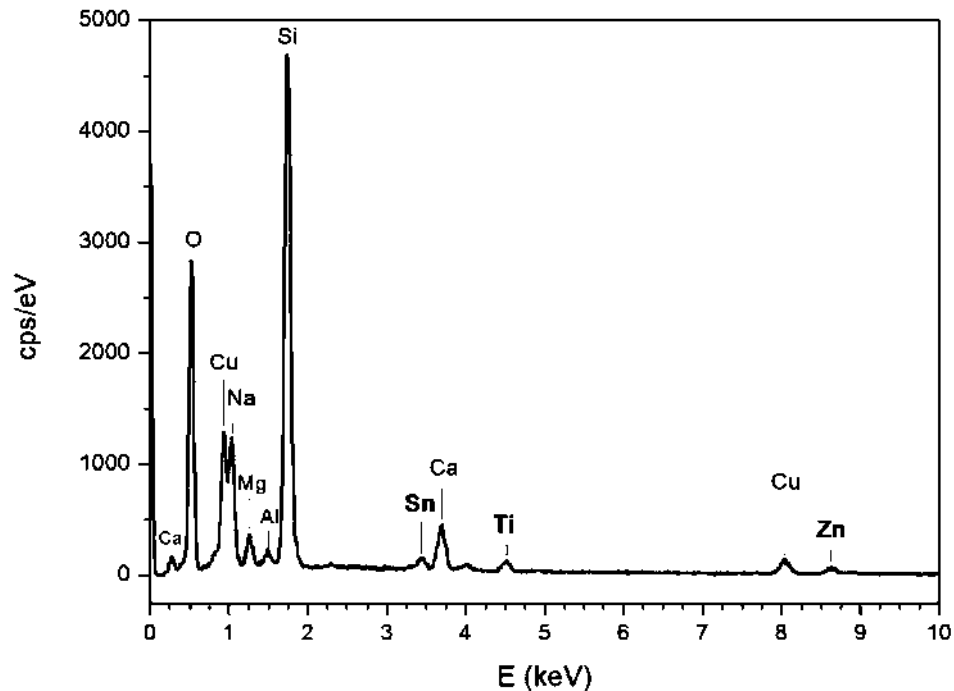


Figura 4.16 Análisis por energía dispersiva de rayos-x de la heteroestructura en película $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$.

En la **Tabla 4.4** se presenta el análisis elemental de las muestras mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) de las películas. Este análisis se realizó en la superficie de las películas. Inicialmente, fuera de la composición del vidrio (Si, O, Na, Ca, Mg y Al), se detecta únicamente la señal de estaño en las muestras SnO_2 , con un porcentaje atómico alrededor de 0.41 %. En cambio, para las muestras SnO_2/ZnO , también se detecta zinc, con un 2.23% y estaño con 0.415 %. De igual forma, para las muestras $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, la señal del Zn registra la mayor intensidad con 1.95 %, seguido del Ti con 0.940 % y finalmente, la del Sn que se mantiene alrededor de 0.44 %. La señal dominante del Zn se debe a que las estructuras tipo fibra presentan una elevada topografía, lo que incrementa la señal debido al aumento en el número de electrones secundarios incidiendo en el detector.

Tabla 4.4. Analisis elemental en la superficie de las películas.

Elemento	SnO ₂	SnO ₂ /ZnO	SnO ₂ /ZnO/TiO ₂
⁵⁰ Sn	0.4143	0.4146	0.4474
³⁰ Zn	-	2.2333	1.9527
²² Ti	-	-	0.9406
⁸ O	52.0260	47.7688	57.5914
¹¹ Na	5.3348	6.9494	8.3548
¹⁴ Si	38.2843	37.1158	23.0036
²⁰ Ca	3.9406	3.2574	3.4774

La **Figura 4.17** corresponde a la micrografía de superficie de la película SnO₂/ZnO/TiO₂. En este caso, se observa que la señal de mayor intensidad es la de Ti. También se detectan uniformemente las señales de Zn y Sn; sin embargo, estas son de menor intensidad y no se distingue un patrón o zona con mayor contraste. Las estructuras tipo fibra, identificadas como crecimiento característico del ZnO, son apenas apreciables en la micrografía por SE.

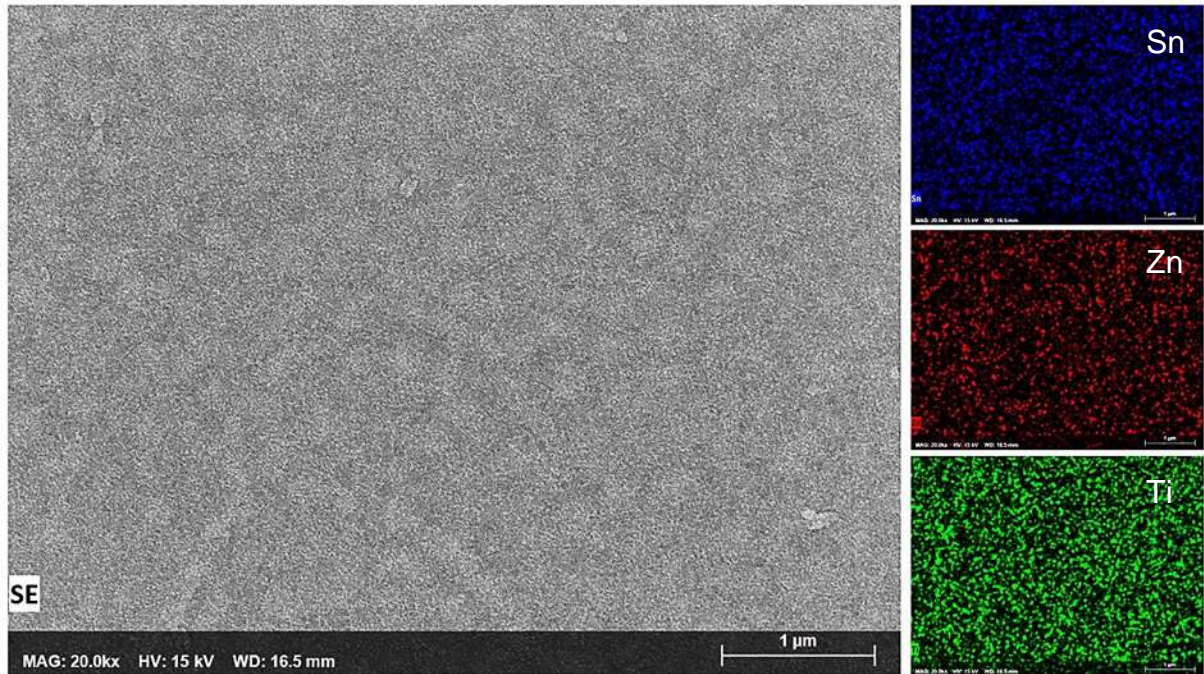


Figura 4.17 Micrografía por electrones secundarios y mapeo elemental de Sn, Zn y Ti en la superficie de la heteroestructura en película SnO₂/ZnO/TiO₂.

La **Figura 4.18** presenta la micrografía por electrones secundarios y el mapeo elemental de la sección transversal de la heteroestructura en película. La micrografía muestra la estructura en capas que conforman la película. Cada capa de óxido, de espesor homogéneo, emite una señal característica que es procesada y visualizada en imagen. La señal L_{α} del estaño es la más cercana al sustrato de vidrio, seguida de la señal K_{α} del Zn, la cual se encuentra en la parte central de la película, y finalmente la señal K_{α} del Ti que corresponde a la superficie de la película. La intensidad de la señal de cada capa de óxido es constante a lo largo de la sección transversal de la película.

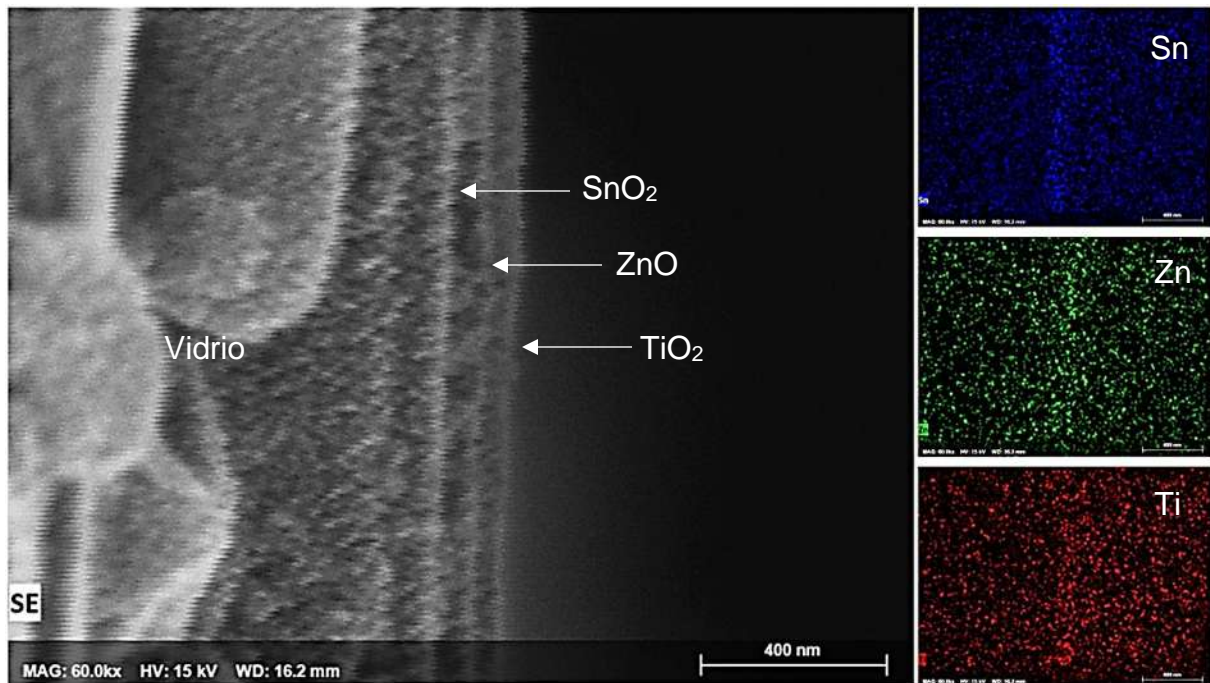


Figura 4.18 Micrografía por electrones secundarios y mapeo elemental de Sn, Zn y Ti de la heteroestructura en película SnO₂/ZnO/TiO₂.

La **Figura 4.19** muestra el análisis lineal elemental por energía dispersiva de rayos X, de la sección transversal de la heteroestructura. El rango de análisis fue desde 0 a 1900 nm, la señal de mayor intensidad es la del Sn, con un máximo de 200 pulsos en 750 nm, seguida de las señales de Ti y Zn con 150 y 100 pulsos alrededor de los 900 nm y hasta los 1000 nm, respectivamente. La intensidad máxima de estas señales se encuentra en un rango de menos de 400 nm (700 a 1100 nm), el cual es coherente con su micrografía.

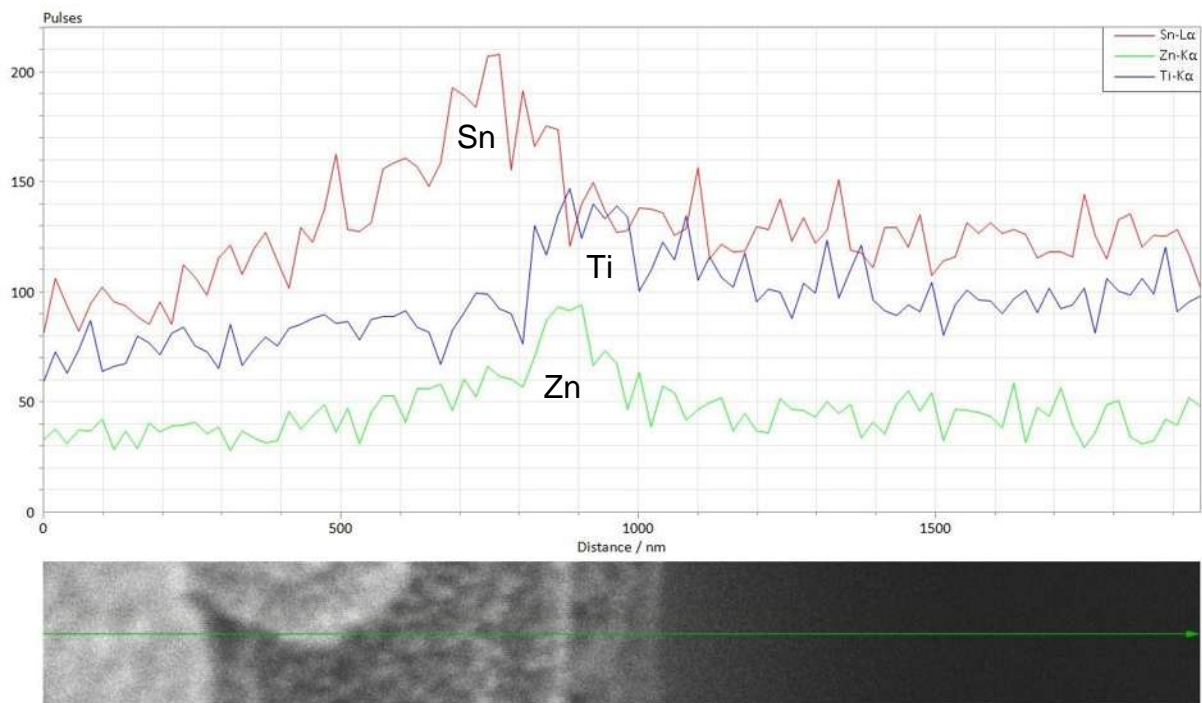


Figura 4.19 Análisis lineal por energía dispersiva de rayos-X característicos de la sección transversal de la heteroestructura en película $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$.

4.1.4 Caracterización óptica

4.1.4.1 Espectroscopía UV-Vis

En la **Figura 4.20** se muestran los espectros de transmisión y absorción de la heteroestructura en película delgada. Inicialmente, el sustrato presenta la mayor transmisión promedio de 90.3 % en la región del espectro visible (380 a 740 nm), con una transmisión máxima del 91 % en 532 nm y mínima de 88.2 % en 380 nm. Después del depósito de la película de SnO₂, la transmisión promedio en este rango disminuye a 87.5 %, con un máximo del 88.3 % en 684 nm y un mínimo de 83.4 % en 380 nm.

Este óxido presenta una baja, casi nula interacción con la luz visible, por lo que son comúnmente utilizados como ventanas ópticas, ya que transmiten la luz con una mínima dispersión o absorción. La alta transparencia puede explicarse por una baja concentración de estados localizados dentro de la banda prohibida, que suelen ser responsables de la absorción de fotones con energías por debajo del valor de la banda prohibida.

La transmisión óptica de las películas de SnO₂ está limitada en la región del infrarrojo cercano (NIR). La alta reflectividad en la región del infrarrojo cercano por debajo de la longitud de onda del plasmón, permite el uso de SnO₂ como recubrimiento de ventanas de baja emisividad.

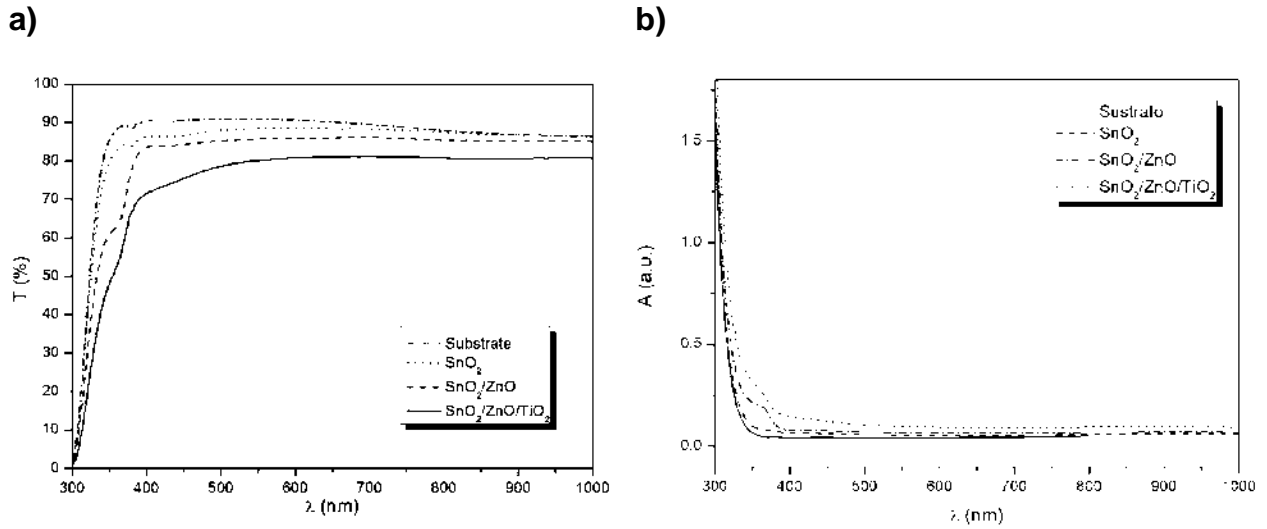


Figura 4.20 Espectros de (a) transmisión $T\%$ y (b) absorción A en el rango 300 a 1000 nm de las películas.

En el sistema en bicapa de la película SnO_2/ZnO , la transmisión promedio en la región visible es del 87.3 %, con un valor máximo de 87.8 % en 597 nm y un mínimo de 79.7 % en 380 nm. Los espectros de estas muestras exhiben una fuerte absorción en la región de UV-A (350 - 400 nm), debido a la excitación fundamental como es característico del óxido de zinc (**Figura 4.21**). Esta región corresponde a la diferencia de energía en la transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción del ZnO, formada por los estados moleculares híbridos de enlace y antienlace Zn-4s, Zn-3d y O-2p [125].

La pérdida de transmisión dentro de esta región fue de más del 20% en comparación con la película de óxido de estaño, mientras que la pérdida promedio en la región visible de apenas 0.2 %. La disminución en la transmisión en el óxido de zinc después de la región visible comúnmente ocurre a partir de longitudes de onda mayores a 1000 nm debido a las oscilaciones colectivas de los electrones en la banda de conducción.

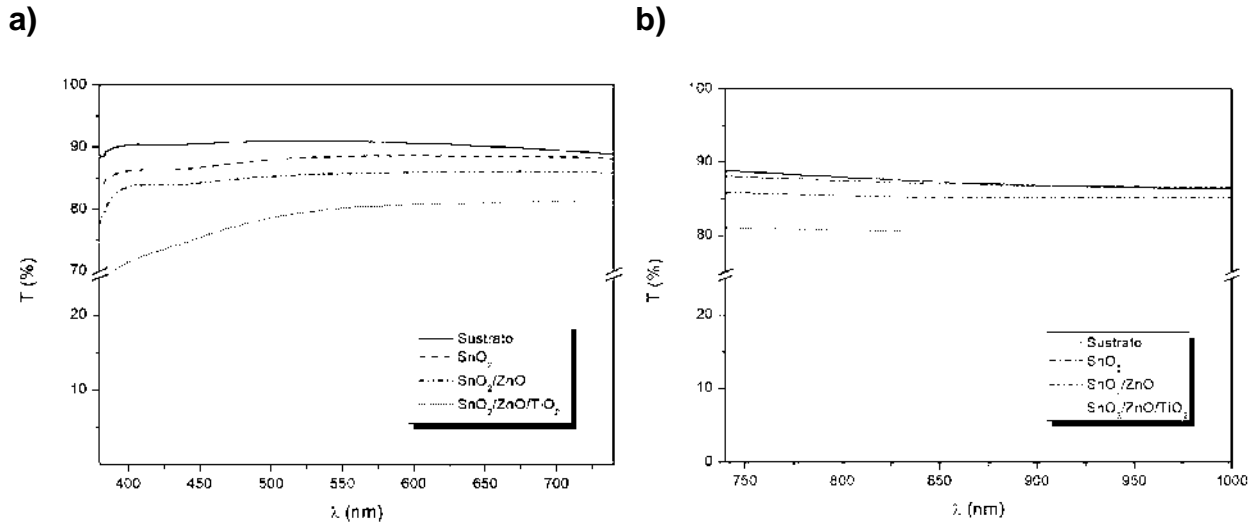


Figura 4.21 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) visible y (b) NIR.

En el espectro de la película del sistema SnO₂/ZnO/TiO₂ se observa la mayor caída de la transmisión óptica en la región visible durante la construcción de la heteroestructura, la cual disminuye a 82.6 %; esto representa un 4.7 % menos con respecto al sistema SnO₂/ZnO y de un 7.7 % con respecto al sustrato, con un máximo de 85.2 % en 721 nm y un mínimo de 74.6 % en 380 nm.

Esta absorción corresponde a la diferencia de energía en la transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO₂, formada por los estados moleculares híbridos de enlace y antienlace Ti-4s, Ti-3d y O-2p. El cambio en la transmisión óptica puede ser observada a simple vista en la macrografía; a medida que se depositan las capas de óxidos, la transmisión disminuye gradualmente (**Figura 4.22**).

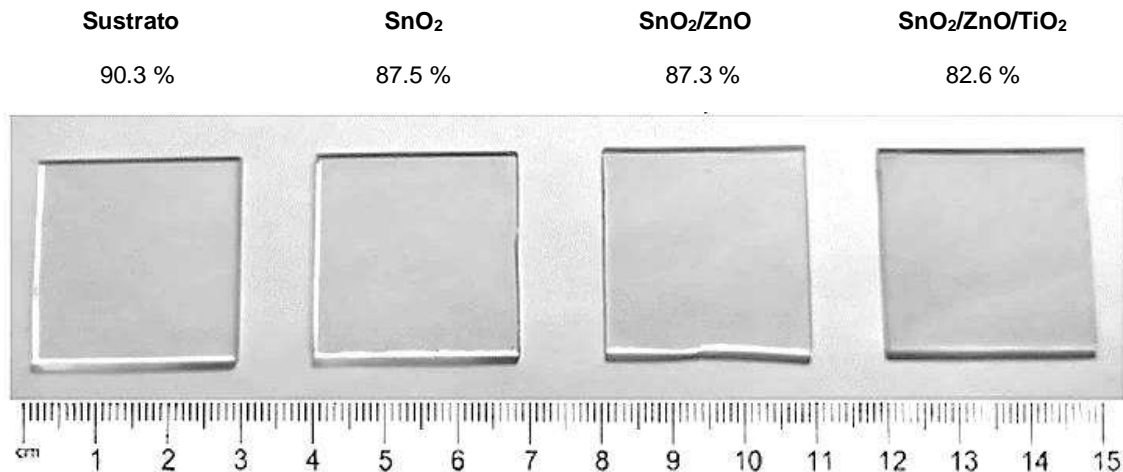


Figura 4.22 Macrografía del cambio en la transmitancia en la región visible de las películas.

Durante el procesamiento de la heteroestructura en película delgada, la región que experimenta el mayor cambio, según el análisis sus espectros, es de 300 a 400 nm (3-4 eV). Esta región abarca la transición entre el espectro visible y el ultravioleta, debido a que en esta franja se encuentran las bandas o estados de energía de las especies de estudio.

La **Figura 4.23** muestra la región UV del espectro obtenido durante el crecimiento de la heteroestructura en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂. En la región UV-A (315 - 400 nm), la caída más significativa se produce entre 350 y 375 nm después del depósito de la película de ZnO, con una disminución del 13.6 % en 380 nm respecto al sustrato. Se ha observado que el pico de absorción para las nanopartículas de ZnO se encuentra en 376 nm [126], mientras que para las de TiO₂ es en 400 nm. La región cercana a la UV-A es el cambio más significativo que presentan las heteroestructuras (**Figura 4.23**).

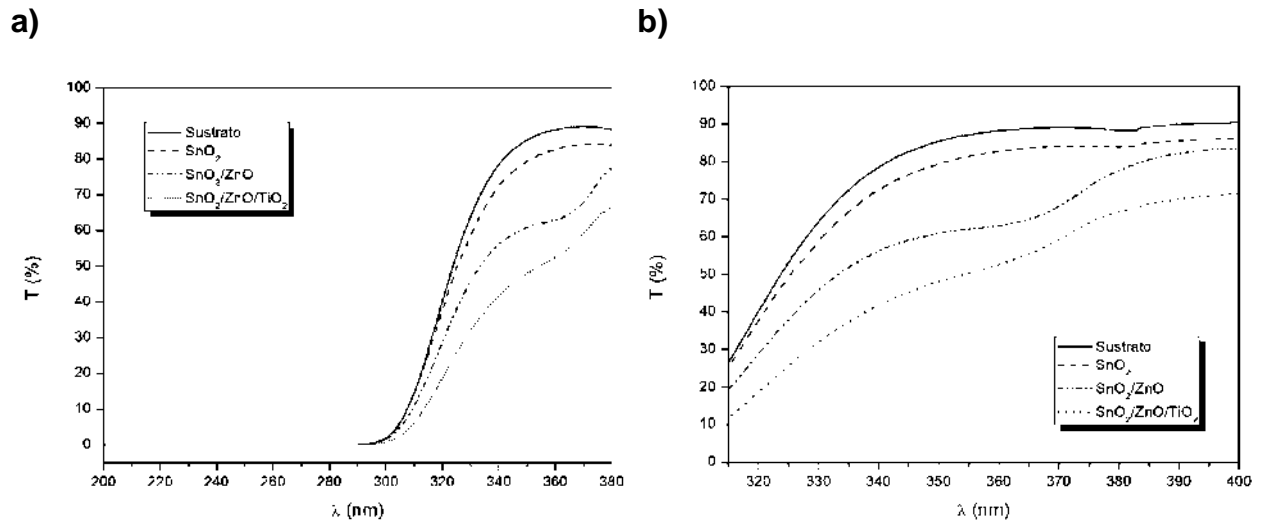


Figura 4.23 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) UV (200 a 380 nm), (b) UV-A (315 a 380 nm).

La **Figura 4.24a** muestra la región UV-B (280 - 315 nm) en escala logarítmica de la transmitancia ($T\%$) de 10^{-9} a 10^2 . La caída en la transmisión a 10^{-8} se produce en promedio a 285 nm para el sustrato y 295 nm para las película de SnO_2 , este desfase comienza siempre en esta región y se atribuye a los estados energéticos en el SnO_2 , la cual se ha reportado en el rango de 275 a 350 nm. La absorción corresponde a la diferencia de energía en la transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción del SnO_2 , formada por los estados moleculares híbridos de enlace y antienlace Sn-5s, Sn-4d y O-2p [127]. Una vez depositada la película de ZnO, la transmisión disminuye 6 órdenes de magnitud a 10^{-2} y se mantiene en este rango después del depósito de la película de TiO_2 , sin observar cambios significativos.

La **Figura 4.24b** muestra la región UV-C (200 - 280 nm) en una escala logarítmica de la transmitancia ($T\%$) de 10^{-9} a 10^2 . Tanto el sustrato como la película de SnO_2 exhiben una baja transmisión de 10^{-8} , mientras que para las muestras SnO_2/ZnO y $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ la transmisión en este rango incrementa hasta 10^{-2} . No se observan cambios abruptos en esta región durante el procesamiento de la heteroestructura en película delgada.

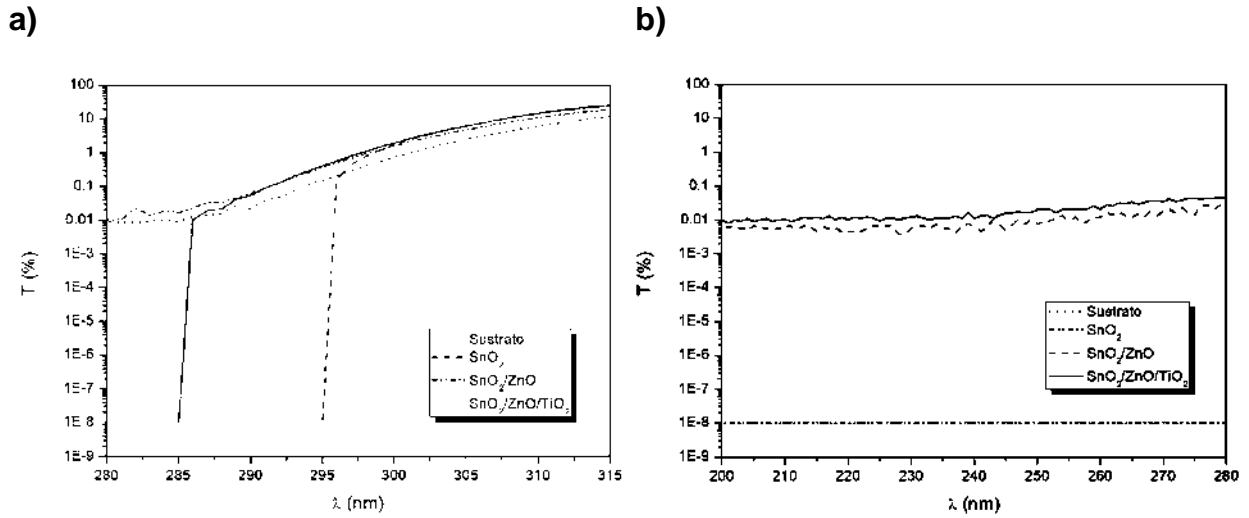


Figura 4.24 Espectro de transmisión UV-Vis en rango (a) UV-B (280 a 315 nm) y (b) UV-C (200 a 280 nm).

Se estimaron los valores de la banda prohibida (E_g) a partir de sus espectros de absorción mediante el cálculo de la variación del coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón, graficando $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), a través de la relación establecida en el modelo de Tauc [18].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.5)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, E_g es el ancho de banda prohibida que se busca calcular, A es una constante y n es un coeficiente que depende del tipo de transición entre bandas del semiconductor. La intersección de esta gráfica con el eje horizontal ($\alpha = 0$) proporciona el valor de la energía del fotón en el cual se produce la absorción óptica directa, lo que corresponde al ancho de banda prohibida. El modelo de Tauc ha demostrado ser aplicable no solo a semiconductores monocristalinos, sino también a semiconductores policristalinos. Esto se debe a que el ancho de banda prohibida es una propiedad fundamental del material y está relacionado con la estructura electrónica y la naturaleza de los enlaces en el sólido, más que con la cristalinidad del material en sí.

Estos valores indican las energías mínimas requeridas para que los electrones se desplacen de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que refleja la naturaleza semiconductor de los materiales. Las absorciones en la zona entre 3 y 3.8 eV corresponden a la transición directa, con energías de la banda prohibida de 3.6 ± 0.03 eV para SnO₂, 3.21 ± 0.02 eV para el ZnO y 3.18 eV para TiO₂ (**Figura 4.25**). La banda prohibida de las películas es ligeramente mayor que la banda prohibida del volumen [128], lo que indica la formación de partículas de tamaño nanométrico. El valor de la banda prohibida por debajo de 3.1 eV de la película de óxido de titanio conduce a la absorción en el rango visible y, por lo tanto, a la coloración de las películas delgadas. No se observa una variación significativa de la banda prohibida con la elaboración de la película, lo que sugiere una estabilidad en las propiedades ópticas en cada capa a lo largo del proceso de fabricación.

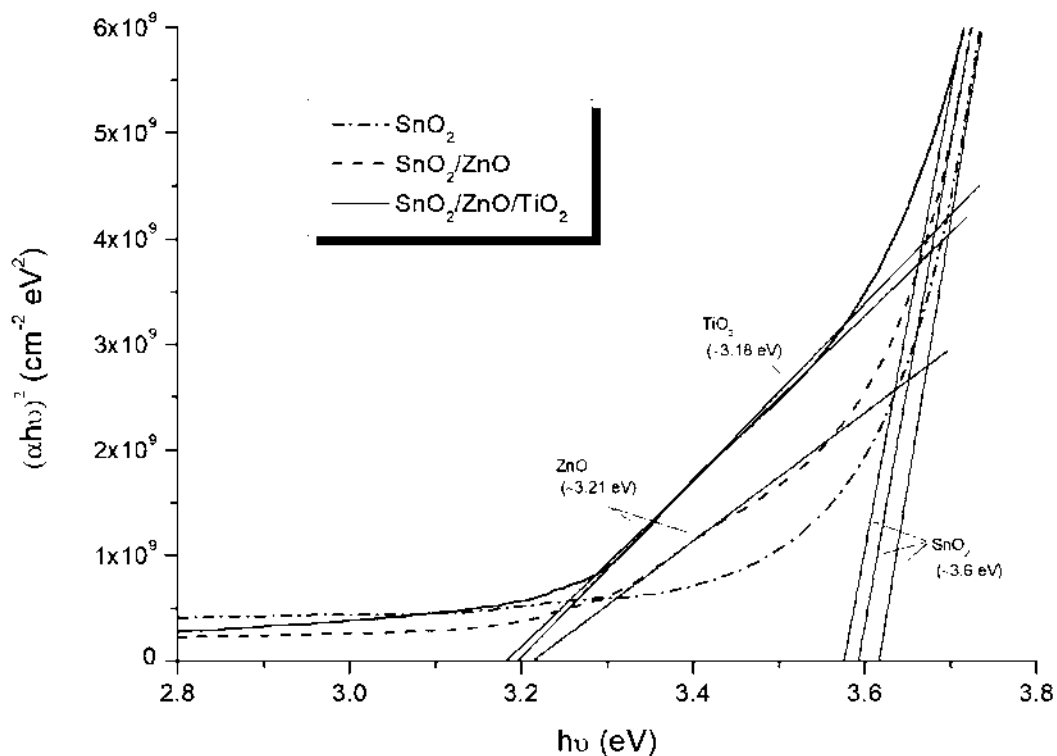


Figura 4.25 Diagrama de Tauc para el cálculo de ancho de banda prohibida de las películas de SnO₂/ZnO/TiO₂.

4.1.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR

Se realizó el análisis FTIR de las películas en el modo de transmisión y reflectancia especular, ajustando la línea base al 100 % en 4000 cm^{-1} y analizando las zonas con mayores cambios en la heteroestructura. En la **Figura 4.26** se muestra el espectro obtenido por transmisión FTIR de las películas en la región de 4000 a 400 cm^{-1} . La forma del espectro es característico del sustrato de vidrio [129]. Se observan diversas bandas correspondientes a la vibración de diferentes grupos coordinados. Las bandas en 450 y 520 cm^{-1} están asociadas con el modo de traslación Zn–OH. También se observó el modo de vibración de H_2O a 890 cm^{-1} y el modo de deformación Zn–OH a 950 cm^{-1} . El modo de flexión Ti–O puede observarse a 483 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo hidroxilo (-OH) se encuentran a 3404 cm^{-1} . Presenta bandas distintivas en la región de 3300 - 3800 cm^{-1} , asociadas con vibraciones de estiramiento O–H de los grupos Ti–OH, Ti–OH₂ y Ti₂–OH. Los electrones móviles pueden quedar atrapados en centros ácidos de Ti(IV)OH, lo que lleva a la formación de grupos Ti(III)O–H que absorben a 3716 cm^{-1} . Estas especies son estables y resistentes al tratamiento con H_2O , O_2 o luz ultravioleta (UV).

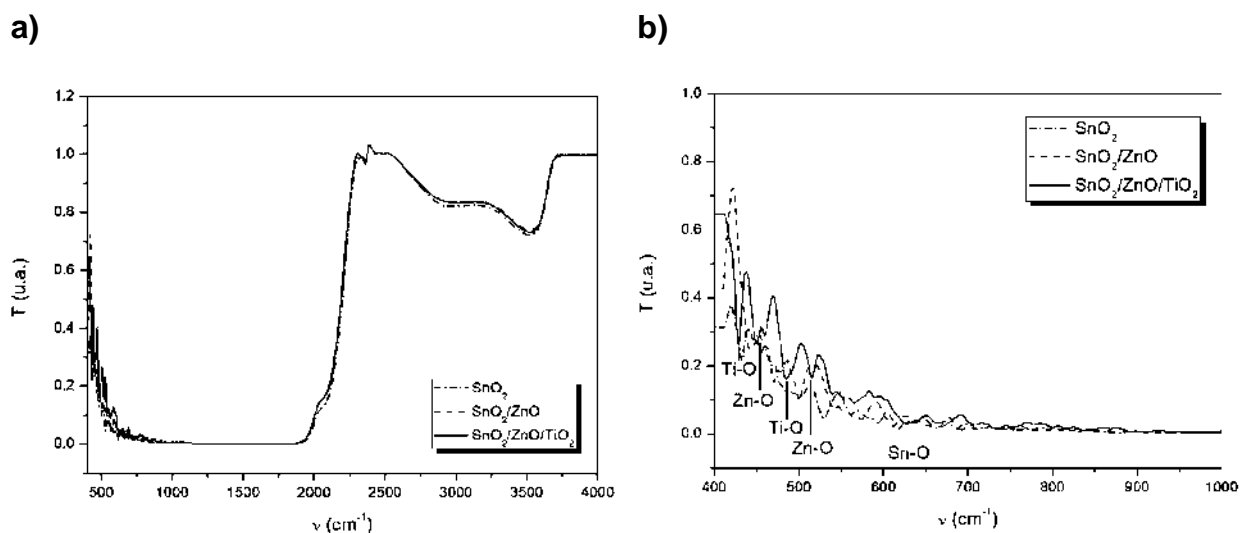


Figura 4.26 Espectros FTIR por transmisión de las películas delgadas en el rango de (a) 400 a 4000 cm^{-1} (b) 400 a 1000 cm^{-1} .

En el análisis por reflexión especular, la luz infrarroja es reflejada en la superficie de la muestra, lo cual ocurre cuando el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia de la radiación. Por lo tanto, la superficie de la muestra debe ser homogénea para que se cumpla esta condición. La región entre 600 y 700 cm^{-1} muestra una disminución notable y se atribuye al modo de vibración del enlace O-Sn-O (606 y 690 cm^{-1}) [130–132]. Después de los 150 °C, las películas experimentan una condensación parcial de Sn-OH, formando cadenas oxo-hidroxo, sin embargo, después de los 350 °C ocurre un arreglo estructural debido a la completa condensación de los grupos Sn-OH, formando puentes oxo entre los átomos de estaño [133]. Los modo de vibración en 438, 517 y 580 cm^{-1} son característicos del enlace Zn-O [134–136], mientras que para el enlace Ti-O en 412, 425, 455, 483 y 615 cm^{-1} [137–139]. La zona de mayor cambio en todo el rango analizado durante el procesamiento de las heteroestructuras es de 700 a 400 cm^{-1} (**Figura 4.27**).

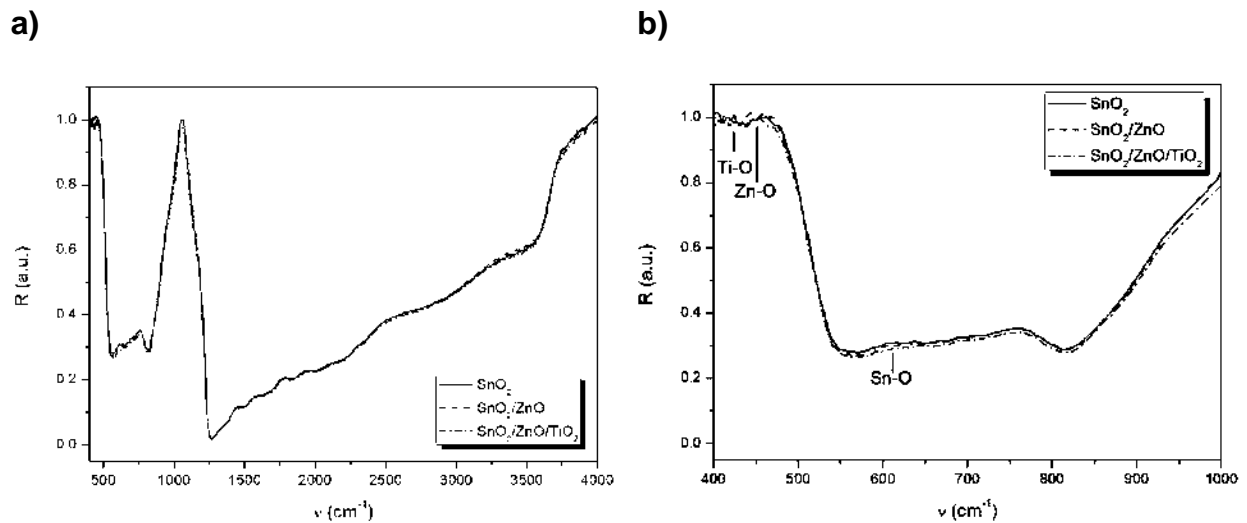


Figura 4.27 Espectros FTIR por reflexión especular de las películas delgadas en el rango de (a) 4000 a 400 cm^{-1} y (b) 400 a 1000 cm^{-1} .

4.1.5 Caracterización mecánica

La adherencia de películas delgadas a sus sustratos es otra propiedad que puede evaluarse utilizando métodos de nanoindentación. Desde un punto de vista puramente cualitativo, la simple medición de la dureza puede utilizarse para proporcionar una medida de la adherencia de la película. Determinar la dureza en un material implica la deformación plástica bajo la acción de una carga, en las películas delgadas, esta zona es relativamente pequeña, por lo cual es una propiedad superficial [140]. En contraste el módulo de Young o de elasticidad supone una deformación elástica; a diferencia de la dureza, la acción del sustrato siempre está presente, aun considerando profundidades de indentación menores al 25 % del espesor de las películas [141]. Cuando la profundidad de indentación excede el 25 % del espesor de la película, se debe considerar cómo las propiedades del sustrato influyen en la medición de la dureza y el módulo de la película.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.6)$$

Donde H es la dureza, P_{max} es la carga máxima y A el área de contacto. Durante la carga, la muestra se deforma inicialmente de forma elástica y luego cede y se endurece por deformación, mientras que, durante la descarga, las deformaciones elásticas se recuperan.

El gráfico carga (P) contra desplazamiento (L) determina si existe adhesión en el sistema o algún otro problema, como la delaminación. La falla mecánica de un sistema de película delgada puede manifestarse en características observables e identificables en una curva de desplazamiento de carga en una prueba de nanoindentación. Estudios han reportado que una curva ideal, sin discontinuidades, es característico de una buena adhesión. De lo contrario, estas irregularidades se presentarán a medida que se lleva a cabo el análisis.

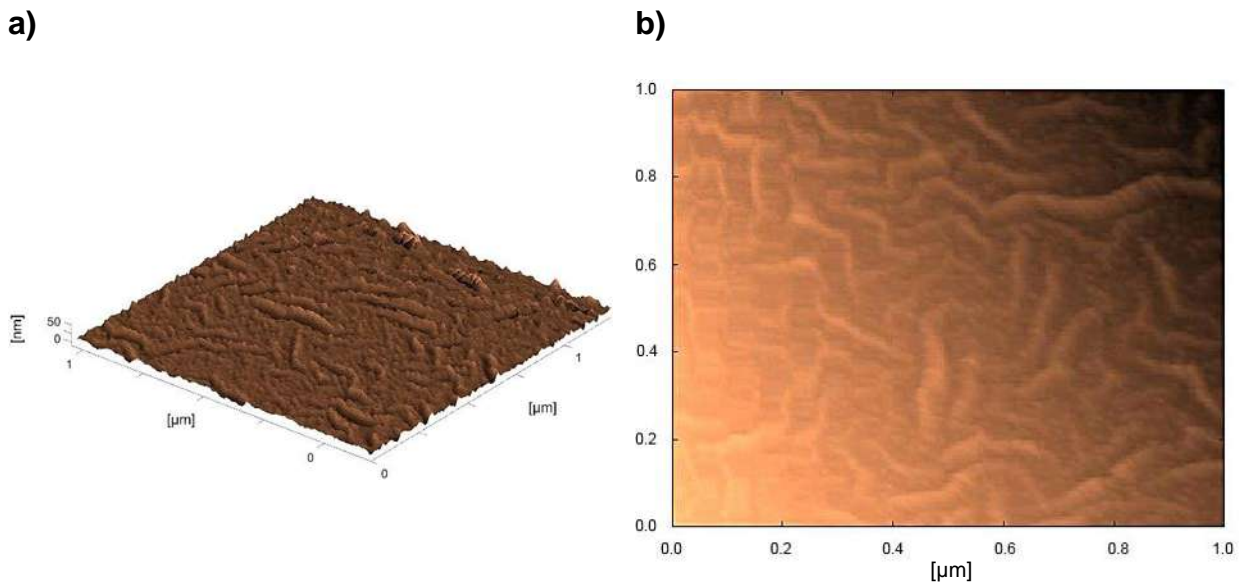


Figura 4.28 Micrografía SPM de la topografía en la superficie de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (a) 3D, (b) 2D.

La profundidad promedio de 45.46 nm alcanzada para las películas $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ con una carga de 0.8 mN en la superficie de las películas arroja un módulo de elasticidad de 110 GPa y una dureza de 6.5 GPa. La profundidad alcanzada en esta muestra es menor al 15 % de la heteroestructura en película. La grafica de carga desplazamiento no muestra discontinuidad (**Figura 4.29**), lo que indica una buena adherencia entre las películas según los estudios [142,143]. La literatura reporta una dureza de 3.5 GPa para películas de TiO_2 -anatasa y de 7.9 a 14.3 GPa para películas de TiO_2 -rutilo [144,145]. Es importante destacar que las con la fase rutilo exhiben una dureza superior a las de la fase anatasa. Por otro lado, el módulo de elasticidad para películas delgadas de TiO_2 en fase anatasa se reporta alrededor de 131 GPa [146]. En cuanto a las películas delgadas de ZnO, la dureza puede variar en el rango de 4 a 6 GPa, y el módulo de elasticidad entre 61 a 125 GPa [141]. Finalmente para las películas SnO_2 se han reportado una dureza promedio de 5.4 GPa [147] y un módulo de elasticidad de 125 GPa [148].

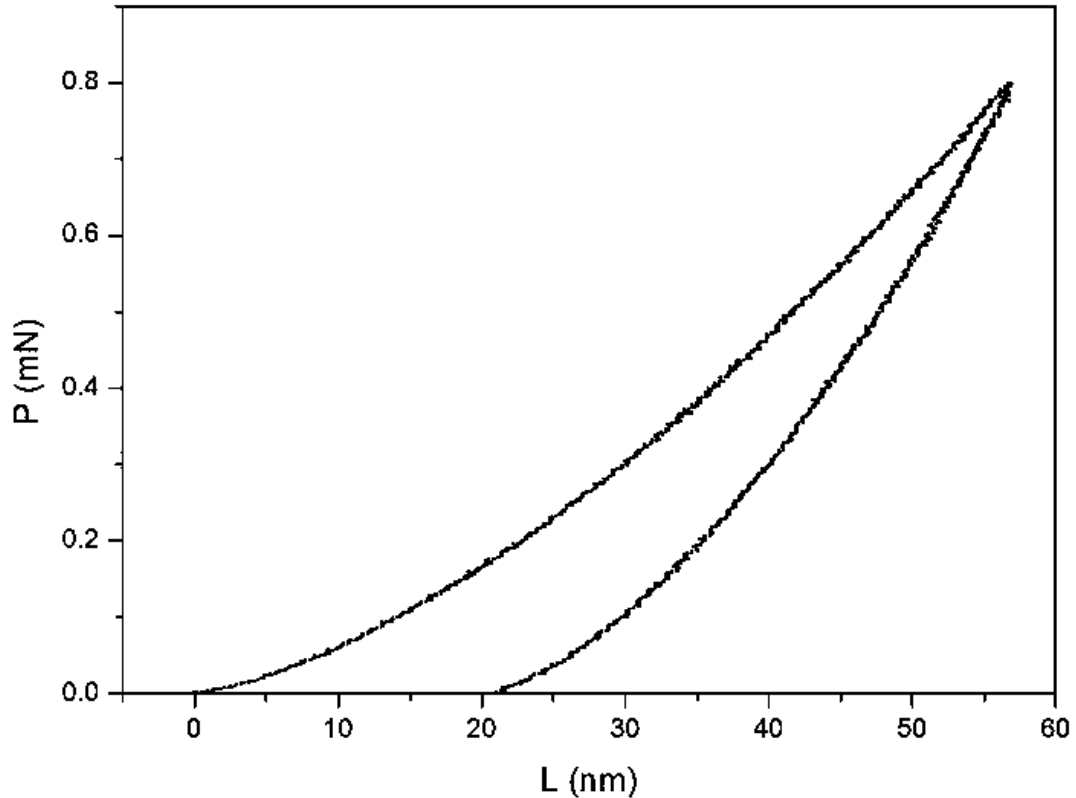


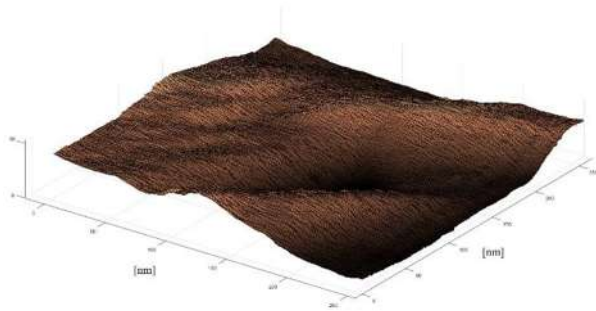
Figura 4.29 Curva carga-desplazamiento con una carga máxima de 0.8 mN del análisis en la heteroestructura en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂.

La deformación plástica resulta en la formación de una impresión permanente en la película, con una superficie equivalente al área de contacto del indentador. La huella dejada por la punta de diamante de geometría Berkovich (**Figura 4.30**) no muestra propagación ni grietas en los vértices, lo cual sugiere una excelente resistencia de las películas. El nanoindentador de diamante Berkovich es un indentador piramidal de tres lados con la misma relación profundidad-área que un indentador Vickers. La forma del indentador se describe mediante una función $F(d)$ que relaciona el área de la sección transversal del indentador con la distancia, d , desde su punta. Para un indentador Berkovich con una geometría de pirámide triangular perfecta, la función de área se da por:

$$F(d) = 24.5d^2 \tag{4.7}$$

Donde d es la profundidad de la indentación.

a)



b)

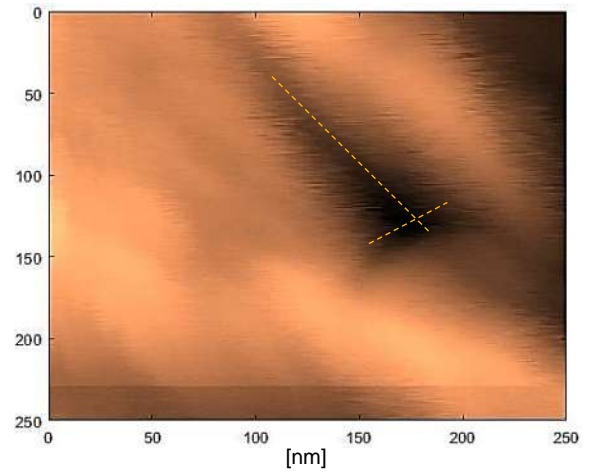


Figura 4.30 Huella de la punta de geometría Berkovich del nanoindentador en la superficie de la heteroestructura en película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (a) 3-D (b) 2-D.

4.2 Actividad Fotocatalítica

4.2.1 Degradación de azul de metileno

El azul de metileno (MB) es un compuesto aromático de masa $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ y fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, la estructura molecular se presenta en la **Figura 4.31a**. Es un colorante de tipo tiazina utilizado comúnmente como modelo en estudios de procesos fotocatalíticos ya que es altamente contaminante [149]. Es un indicador redox, ya que cuando se expone a un ambiente oxidante, el color que presenta es azul, mientras que cuando se expone a agente reductor, este se vuelve incoloro. La **Figura 4.31b** muestra los orbitales de frontera de la molécula del MB obtenidos aplicando la teoría de densidad funcional (DFT). La distribución electrónica espacial alrededor de la molécula muestra los orbitales moleculares ocupados de mayor energía (HOMO) y los orbitales desocupados de menor energía (LUMO).

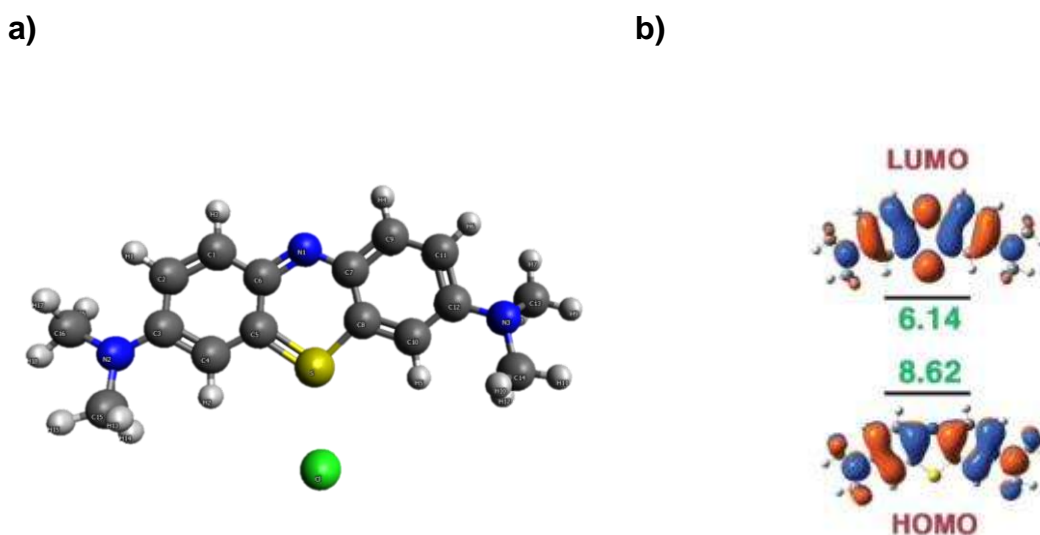


Figura 4.31 (a) Estructura molecular del MB elaborada con el programa Avogadro (b) diagrama de orbital molecular de frontera (FMO) con sus valores de energía (eV) (LUMO-HOMO) [150].

Se determinó la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras en película delgada SZT mediante la degradación de azul de metileno en solución acuosa. Para llevar a cabo este

proceso, se realizó una curva de calibración con soluciones de concentraciones de MB conocidas, la cual nos sirve para determinar las concentraciones de las muestras por comparación. Mediante este método, es posible obtener las concentraciones de las muestras debido a la relación lineal de la absorbancia con la concentración, de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert [151].

$$A = \epsilon Cl \quad (4.8)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción molar, cuyo valor depende de la naturaleza del compuesto y de la longitud de onda de la radiación incidente, C es la concentración molar, y l es la longitud del camino que la luz debe viajar.

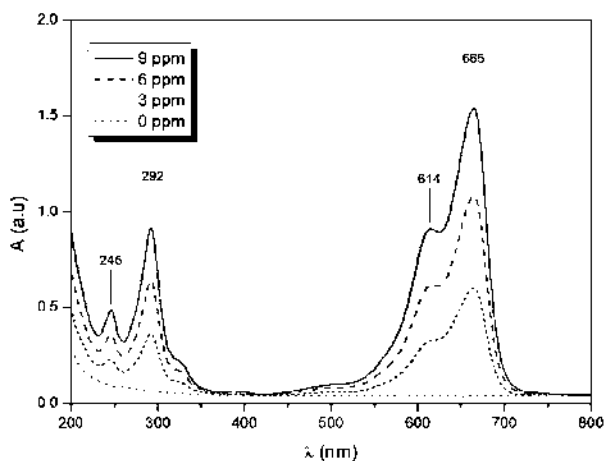
4.2.1.1 Curva de calibración de MB

Se elaboraron soluciones iniciales de concentraciones conocidas 2.8, 1.9, 0.9 y 0×10^{-5} M (9, 6, 3 y 0 ppm) de MB en agua destilada. Posteriormente, se determinaron sus espectros de absorción en una celda de cuarzo mediante análisis de barrido en el rango de 200 a 800 nm, con una velocidad de escaneo de 480 nm/min y un intervalo de 1 nm.

La **Figura 4.32a** muestra los espectros de las soluciones conocidas, donde los picos de mayor intensidad se encuentran en 665 y 614 nm en la región visible, y en 292 y 246 para la región UV. Estas absorciones son el resultado de los estados excitados HOMO-LUMO del orbital de enlace y antienlace en los anillos del benceno $\pi \rightarrow \pi^*$, así como el estado doblete libre del átomo de nitrógeno en el enlace C-N y el doblete libre del átomo de azufre en el enlace S-C $s^1 \rightarrow \pi^*$ [152].

La lectura de la absorbancia reportada en la gráfica de la **Figura 4.32b** corresponde al pico de mayor intensidad en los espectros obtenidos del MB a 665 nm de longitud de onda. La curva obtenida exhibe una relación lineal con un ajuste $R^2 = 0.99$. Por lo tanto, con la ecuación obtenida $A = 0.18 [MB]$, es posible determinar la concentración de azul de metileno basándose en la lectura de los espectros de las muestras irradiadas a 665nm.

a)



b)

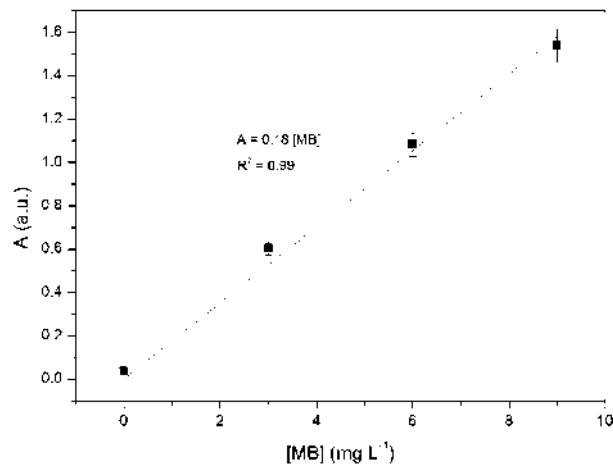
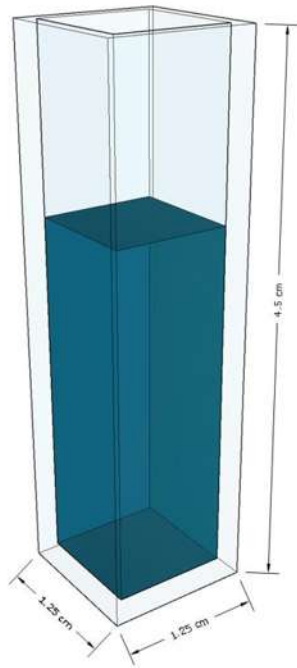


Figura 4.32 (a) Espectros de absorción de soluciones de azul de metileno a concentraciones conocidas y (b) curva de calibración.

4.2.1.2 Configuración experimental

En una celda de cuarzo de volumen 4 cm^3 que se presenta en la **Figura 4.33a**, se depositaron 3 ml de solución de MB con una concentración inicial C_0 de $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$. A continuación, la película es suspendida dentro de la celda exponiendo un área efectiva de 2 cm^2 . La solución se irradia con una lámpara UV marca Phillips ($16 \times 226.3 \text{ mm}$) de vapor de mercurio ($\text{Hg} \sim 4.4 \text{ mg}$) de baja presión con un espectro continuo ($\lambda = 250\text{--}400 \text{ nm}$) y una potencia de 6 W . La distancia que hay entre la celda y la lámpara es de 5 cm y los tiempos de exposición empleados son de 1 a 5 horas en incrementos de 1 hora (**Figura 4.33b**). Una vez irradiada la solución, se determina la concentración C con ayuda de su espectro de absorción UV-Vis y la curva de calibración obtenida para el sistema.

a)



b)

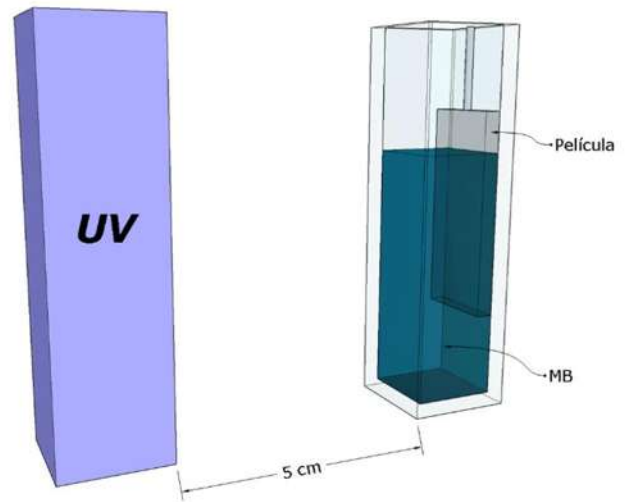


Figura 4.33 (a) Geometría de la celda y (b) configuración experimental para la evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de MB.

4.2.1.3 Resultados de la prueba fotocatalítica de degradación de MB

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por la degradación de MB de la heteroestructura en película delgada de óxidos semiconductores. La concentración de cada muestra fue calculada siguiendo la Ley de Beer-Lambert [153] para el pico de máxima intensidad en 665 nm. Cuanto menor es la concentración de MB, mayor es la degradación del colorante y la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras.

4.2.1.3.1 Espectros de absorción

La **Figura 4.34** muestra los espectros de absorción a diferentes tiempos de irradiación en el rango de 500 y 750 nm.

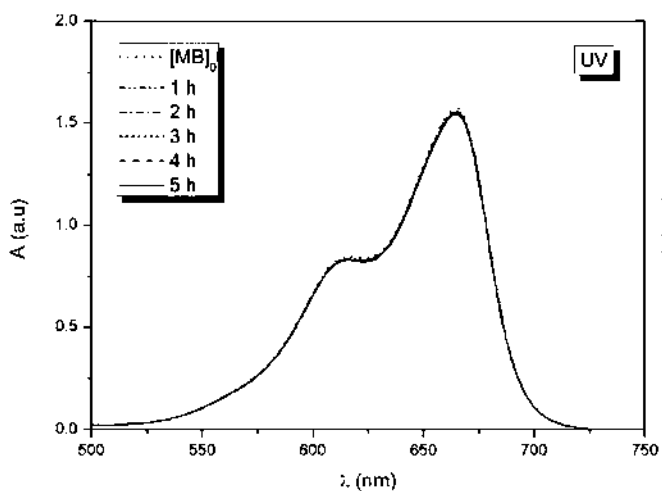
El espectro de la solución tratada con el Control no muestra un cambio importante en la densidad óptica durante las 5 horas de exposición, el valor de la absorbancia se mantiene en su valor máximo con una variación mínima respecto a la inicial.

En contraste, las soluciones irradiadas con las películas delgadas muestran un cambio importante en la intensidad del pico.

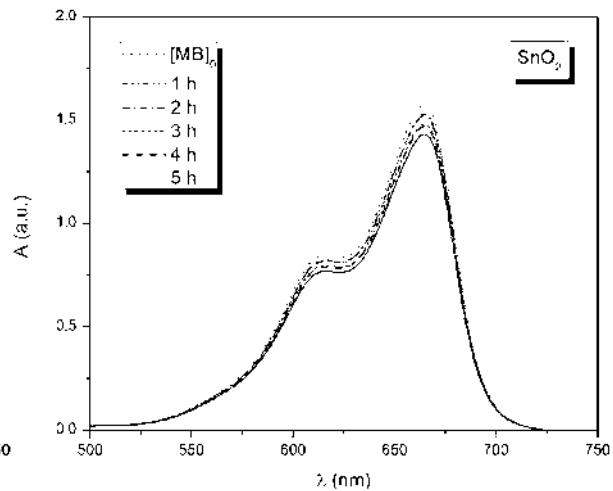
De los componentes individuales, el SnO₂ muestra una respuesta fotocatalítica mínima, con la menor fotodegradación de MB, alcanzando un 9.87 %. Posteriormente, la película de TiO₂ exhibe una degradación promedio del 65.8 %. Finalmente, la película de ZnO muestra la mayor actividad fotocatalítica de los componentes, con una fotodegradación promedio del 71.6 %.

De manera similar, cuando se utiliza la heteroestructura en película se puede observar que la intensidad del pico de absorción disminuye a medida que el tiempo de irradiación aumenta, lo cual indica una disminución en la concentración de MB.

a)



b)



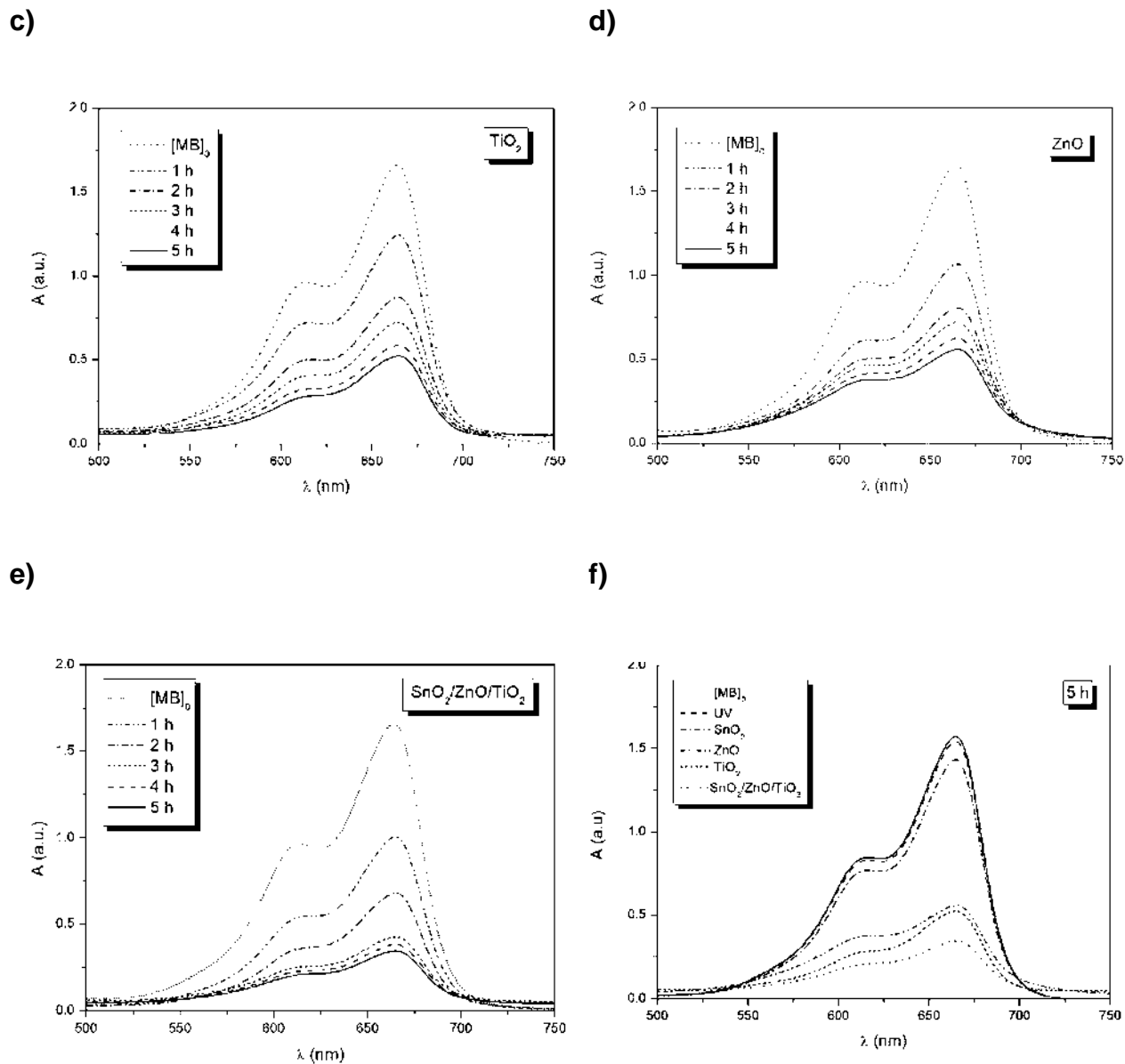


Figura 4.34 Espectros de absorbancia del pico de mayor intensidad a 665 nm del MB en diferentes tiempos de irradiación (1 a 5 h); (a) UV, (b) SnO₂, (c) TiO₂, (d) ZnO, e SnO₂/ZnO/TiO₂ y (f) después de 5 h de irradiación.

4.2.1.3.2 Degradación

En la **Figura 4.35** se muestra el porcentaje de degradación contra el tiempo, representado como D% ($C_0 - C/C_0 * 100$). La solución tratada con el Control muestra un porcentaje de degradación del 1.95 % en 5 horas de exposición. El cambio más

significativo se observa en la primera hora; después de este periodo, el cambio es mínimo durante las horas posteriores. La casi nula actividad fotocatalítica en la prueba de Control indica que tanto la fuente de radiación (lámpara UV) como el sustrato de vidrio sin recubrir (Control) no son capaces de generar especies químicas en la solución que puedan desencadenar reacciones redox y degradar el colorante.

El SnO_2 exhibe actividad con la lámpara UV. La degradación máxima obtenida fue del $9.9 \% \pm 0.49 \%$. Durante la primera hora, se degrada el 3.9% y continúa degradándose a un paso aproximado de 1.5 % por hora. Los radicales hidroxilo generados por el proceso de fotocatalisis son responsables de la degradación. En el caso de la película de TiO_2 , la degradación alcanzó un valor máximo de 68.3 %. La película degrada el 30.9 % en la primera hora y el 46.9 % en la segunda hora. A partir de este periodo, la actividad disminuye hasta alcanzar una degradación de 2.1 % por hora después de las 4 h de exposición.

El ZnO exhibe el mayor valor de degradación de los componentes individuales, con un valor promedio de 71.6 % con una degradación máxima del 75.7 % y mínima del 66.29 %. El ZnO degrada 36.7 % de MB durante la primera hora. Después de la segunda hora, se degrada más de la mitad de la concentración inicial. A partir de la tercera hora la degradación ocurre a una razón de 6.5 % por hora. La degradación máxima para las heteroestructuras fue del 79.2 % en un tiempo de 5 horas de exposición a UV. La concentración inicial disminuye más de la mitad en las primeras 2 horas de exposición, con aproximadamente un 37.9% degradado en la primera hora de irradiación, 51.7 % durante la segunda hora y 65.3 % durante la tercera hora. A partir de este periodo, la degradación disminuye a una tasa promedio del 6.9 % por hora.

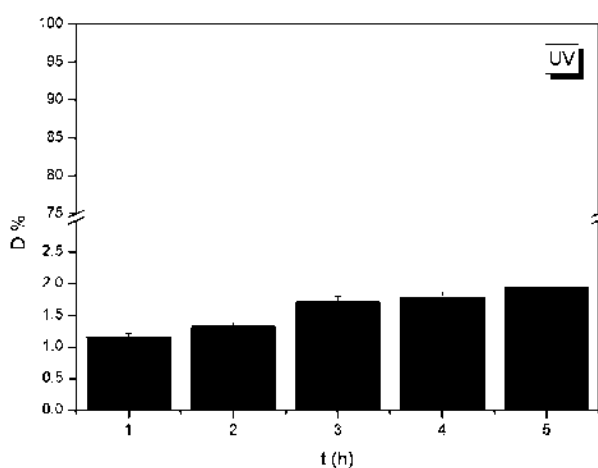
El incremento en la eficiencia de los óxidos (MO_x) de la película confirma la formación de la heterounión. Cuando la luz UV irradia la heteroestructura en película delgada, los electrones y huecos fotogenerados se desplazan entre las bandas de los óxidos mediante un mecanismo de separación generado por la diferencia en el potencial entre sus bandas. Los portadores fotogenerados que migran a la superficie tienen suficiente potencial redox para reaccionar con especies adsorbidas en la superficie de la película. La generación

de especies reactivas de oxígeno (**Ecuaciones 4.9 a 4.14**) es el principal mecanismo involucrado en la degradación del MB.

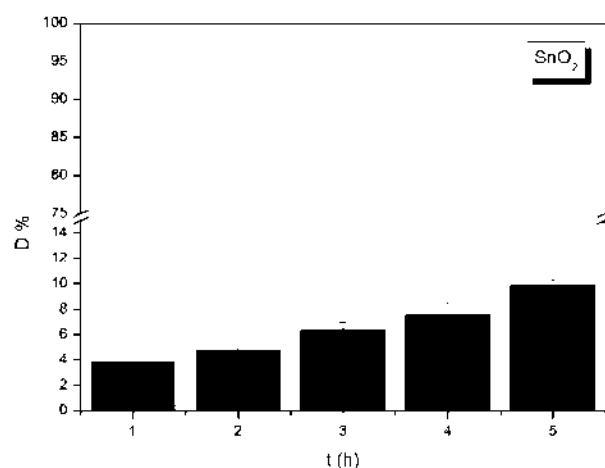


El número de portadores de carga generados en la heteroestructura durante la irradiación con UV es resultado de varios factores, como el valor de E_g de los componentes, la formación de la heterounión (s-s), la morfología y el espesor de la película. Sin embargo, en este caso, se atribuye principalmente a la baja tasa de recombinación en los pares electrón-hueco fotogenerados.

a)



b)



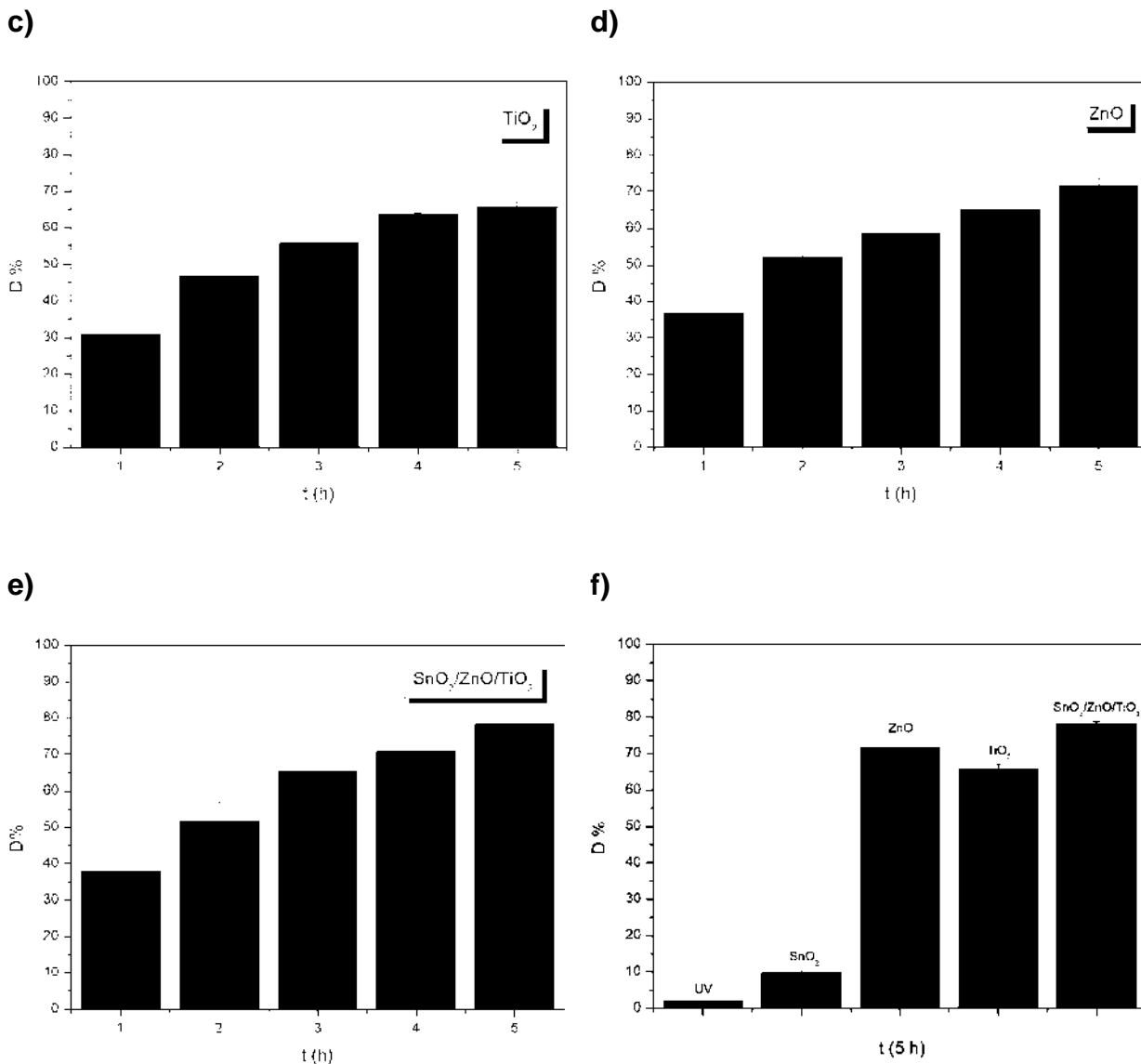


Figura 4.35 Porcentaje de degradación fotocatalítica del MB en función del tiempo de irradiación (1 a 5 h); (a) UV, (b) SnO₂, (c) TiO₂, (d) ZnO, e SnO₂/ZnO/TiO₂ y (f) después de 5 h de irradiación.

4.2.1.3.3 Cinética de reacción

La gráfica logarítmica C/C_0 contra el tiempo de irradiación se muestran en la **Figura 4.36a**. Las heteroestructuras degradan la concentración inicial de MB en casi un 50 % en las primeras 3 h de irradiación. El decaimiento exponencial con el tiempo de irradiación es característico de una cinética de reacción de primer orden, donde la vida media no

depende de la cantidad inicial; por lo tanto, una concentración inicial mayor o menor no tiene impacto en el tiempo necesario para consumir la mitad del reactivo [134,136].

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (4.15)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial, C es la concentración a cualquier tiempo t y k es la constante de reacción. La constante de reacción k se calcula a través de un ajuste lineal en el intervalo de 1 a 5 horas (**Figura 4.36b**). La velocidad de reacción de la heteroestructura en película delgada SZT sinterizada a 500 °C presenta el mayor valor de k (0.30 h^{-1}), por lo tanto, es la que tiene un mejor desempeño en la degradación de azul de metileno, mucho mejor que los componentes individuales. El valor más bajo de k corresponde al óxido de estaño con $k = 0.01 \text{ h}^{-1}$, mientras que tanto el óxido de titanio como el óxido de zinc exhiben un k aproximado de 0.22 h^{-1} .

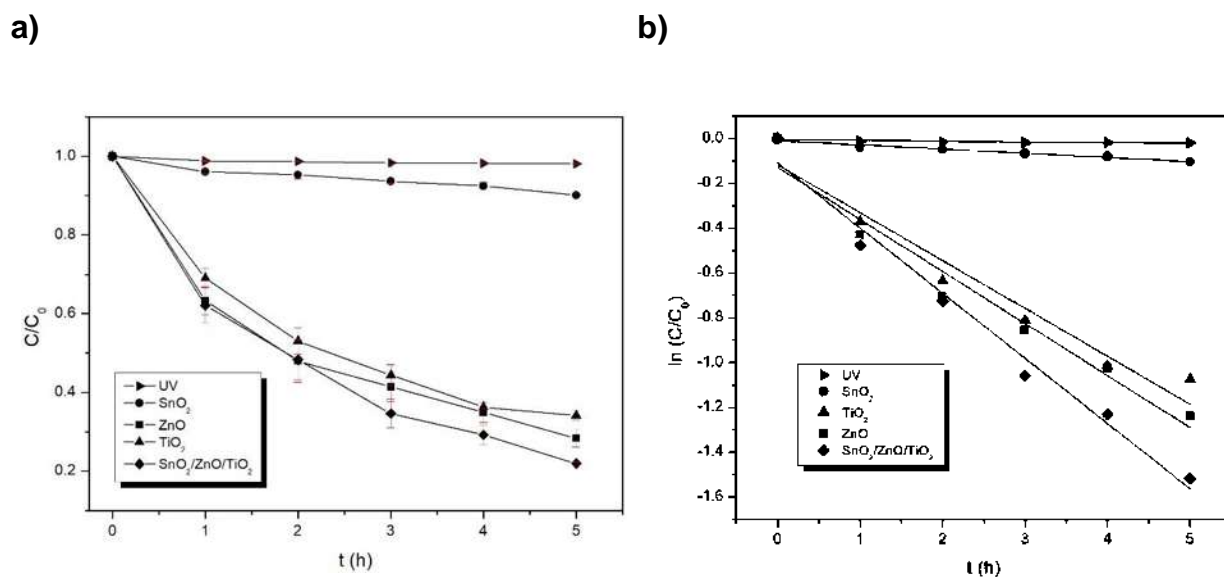


Figura 4.36 C/C_0 contra el tiempo y $\ln(C/C_0)$

El mecanismo de degradación de MB catalizada por TiO_2 se muestra en la **Figura 4.37**. Inicialmente, se produce la apertura de la tiazina, generando estructuras de anillos simples los cuales son productos intermedios. Los productos de reacción de este sistema son SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 y H_2O .

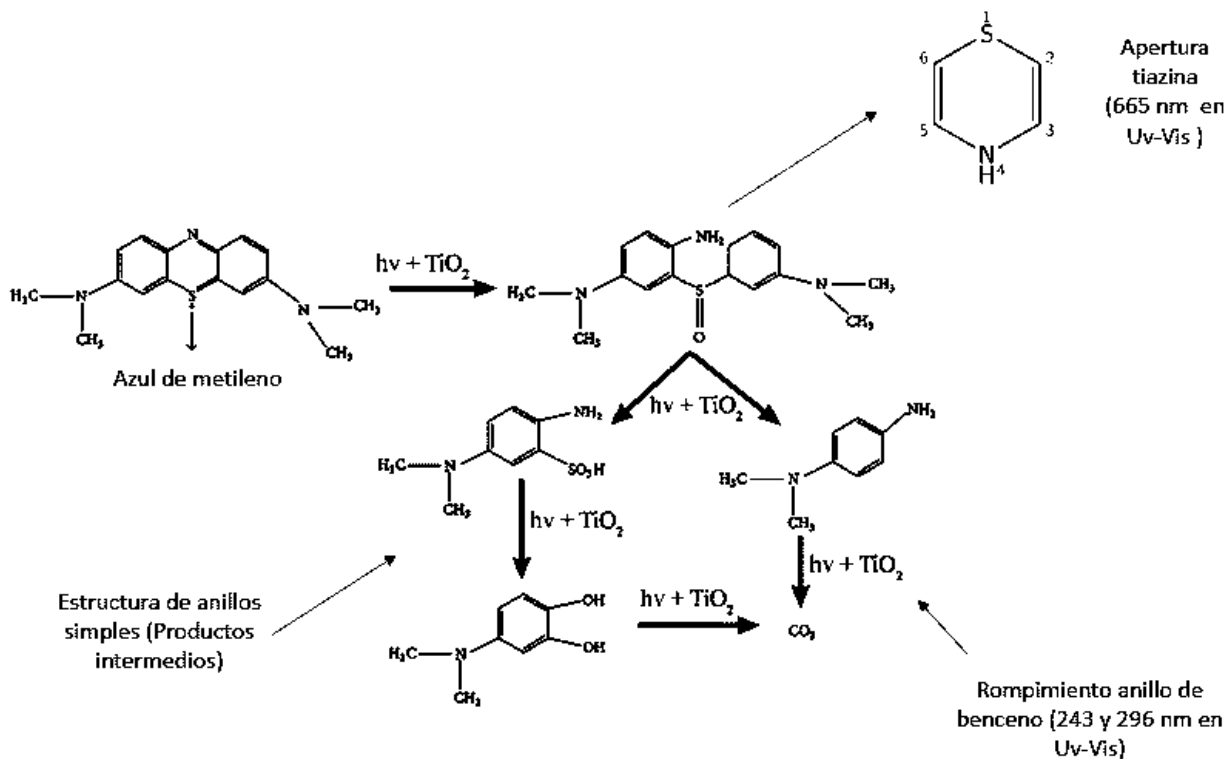


Figura 4.37 Mecanismo de fotocatalisis para la degradación de MB [154].

4.2.1.3.1 Reutilización

La **Figura 4.38** muestra la evaluación de la reutilización de la heteroestructura de película delgada. En este experimento, después de cada ciclo de fotodegradación, las películas se enjuagaron con agua destilada y posteriormente se secaron a 200 °C en un horno durante 30 min. Durante este estudio se realizaron cinco ciclos. Se observó una disminución en la eficiencia a medida que se realizaba cada ciclo. La eficiencia de degradación promedio mostró una disminución de aproximadamente 0.32 % después de cada ciclo, la cual no fue significativa. En general, estos resultados indican que las muestras estudiadas exhiben fotocorrosión insignificante. La disminución se atribuyó principalmente al proceso de secado durante la limpieza de la película, especialmente considerando la sensibilidad de los componentes de la película a los tratamientos térmicos.

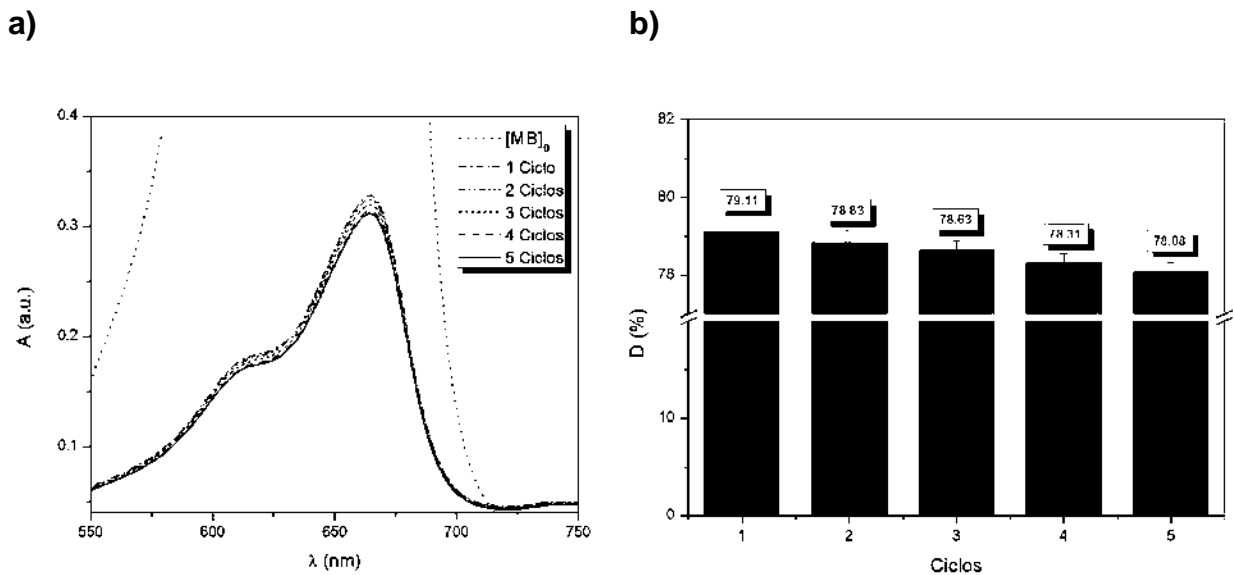


Figura 4.38 Ciclos de reutilización de la heteroestructura en película delgada para la degradación fotocatalítica de MB.

4.2.2 Efecto bactericida

La evaluación de la eficacia antibacteriana de la película involucró el uso de dos cepas bacterianas típicamente recomendadas para evaluar la susceptibilidad a los antibióticos: una cepa no patógena de *Escherichia coli* Gram-negativa (número ATCC: 25922; abreviada como *E. coli*) y una cepa de *Staphylococcus aureus* Gram-positiva (número ATCC: 25923; abreviada como *S. aureus*). Antes de la experimentación, estas cepas se cultivaron y suspendieron en agua purificada y esterilizada. Brevemente, las cepas se cultivaron en 10 mL de caldo nutritivo (peptona de gelatina, 5.0 g; extracto de carne, 3.0 g; agua destilada hasta 1 litro; pH 6.9+/-0.2) durante 18 horas a 37°C. Luego, se inocularon 100 microlitros de la suspensión en agar Muller-Hinton (de Sigma Aldrich; agar, 17.0 g/L; sólidos de infusión de carne, 2.0 g/L; hidrolizado de caseína, 17.5 g/L; almidón, 1.5 g/L; agua destilada hasta 1 litro; pH 7.3+/- 0.2) y el cultivo se incubó durante 18 horas a 37°C. Preparamos la suspensión bacteriana para el experimento raspando las bacterias que crecieron en la superficie del agar y resuspendiéndolas en agua purificada y esterilizada. La concentración de bacterias por mL en el experimento se estandarizó

utilizando la escala de McFarland (MF) y se validó con espectrofotometría a 625 nm, según las directrices del Instituto de Normas Clínicas y de Laboratorio: Directrices CLSI.

4.2.2.1 Diseño experimental

En la **Figura 4.39** se muestra el desarrollo experimental para la evaluación de la actividad antibacteriana. Inicialmente, la heteroestructura en película delgada es esterilizada a 200 °C en una mufla dentro de una caja de Petri (**Figura 4.39a**). Bajo condiciones asépticas, se pipeteó 1.0 ml de una suspensión bacteriana de *E. coli* o *S. aureus* con una concentración inicial de 1.5×10^8 UFC ml⁻¹ (0.5 MF) sobre la superficie de la heteroestructura en película delgada y se colocó dentro de una caja de Petri estéril para un mejor manejo. La suspensión bacteriana fue irradiada con una lámpara germicida Philips TUV 6W G6T5 colocada a 35 cm sobre la muestra, a diferentes tiempos de exposición: 15, 30 y 60 s.

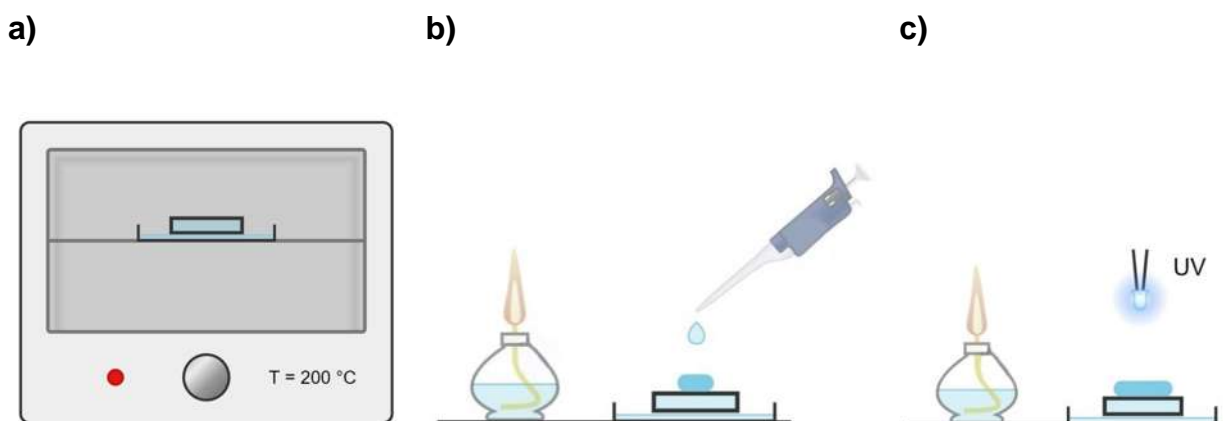


Figura 4.39 (a) Esterilización de la heteroestructura en película a 200 °C en una mufla (b) depósito de agua inoculada sobre la superficie de la película en condiciones asépticas (c) exposición de la película a radiación UV a una distancia de 35 cm.

Después del tiempo de exposición, la suspensión bacteriana se resuspendió cuidadosamente en la película con una micropipeta y se recuperaron 100 µl de la suspensión para sembrarlos en agar cromogénico (Coliform Chromo Select Agar, Modified; Sigma Aldrich: agar, 10.0 g/L; mezcla de cromogénicos, 0.20 g/L; sulfato de magnesio, 0.2 g/L; fosfato dihidrógeno de potasio, 0.2 g/L; extracto de levadura, 3.0 g/L;

sales biliares, 0.80 g/L; peptona especial, 8.0 g/L; fosfato dipotásico, 0.60 g/L y cloruro de sodio, 1.0 g/L; pH 7.2 +/- 0.2) para el crecimiento de la cepa de *E. coli* o en Mannitol Salt Phenol Red Agar™ (de Sigma Aldrich; agar, 15.0 g/L; D-manitol, 10.0 g/L; extracto de carne, 1.0 g/L; peptona, 10.0 g/L; rojo fenol, 0.025 g/L y cloruro de sodio, 75.0 g/L; pH 7.4 +/- 0.2) para el crecimiento de la cepa de *S. aureus*.

Los cultivos se incubaron durante 24 horas para *E. coli* y 48 horas para *S. aureus* a 37°C; el crecimiento de *E. coli* y *S. aureus* en agares cromogénicos se evidenció por la formación de colonias azules y doradas, respectivamente (**Figura 4.40**). El uso de agares cromogénicos mejora el conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) y confirma la ausencia de contaminación en los cultivos. Después de la incubación, los cultivos sólidos de agar cromogénico se fotografiaron para el conteo de UFC utilizando el software ImageJ.

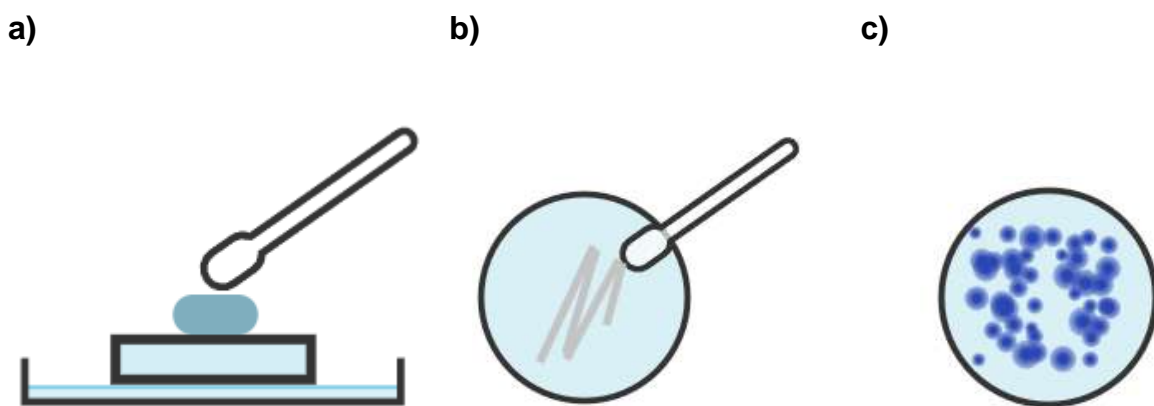


Figura 4.40 Cultivo en agar cromogénico (a) toma de la muestra después del tratamiento (b) cultivo en agar cromogénico (c) crecimiento de bacterias.

Se recuperaron otros 100 microlitros de la resuspensión bacteriana que se había aplicado a la película y expuesto a luz UV, y se introdujeron en 10 mL de caldo Müller-Hinton (Sigma Aldrich; hidrolizado ácido de caseína, 17.5 g/L; extracto de carne, 3.0 g/L; almidón, 1.5 g/L; pH 7.3 +/- 0.2). Esta mezcla se incubó durante 18 horas a 37°C. Tras la incubación, la suspensión bacteriana se homogenizó y su absorbancia se midió utilizando un espectrofotómetro ajustado a 625 nm. Las lecturas de absorbancia se utilizaron para determinar la concentración de bacterias por mL extrapolando los valores contra una

curva de calibración basada en la escala de McFarland. Posteriormente, esta concentración bacteriana calculada facilitó la evaluación del porcentaje de inhibición del crecimiento (**Figura 4.41**).

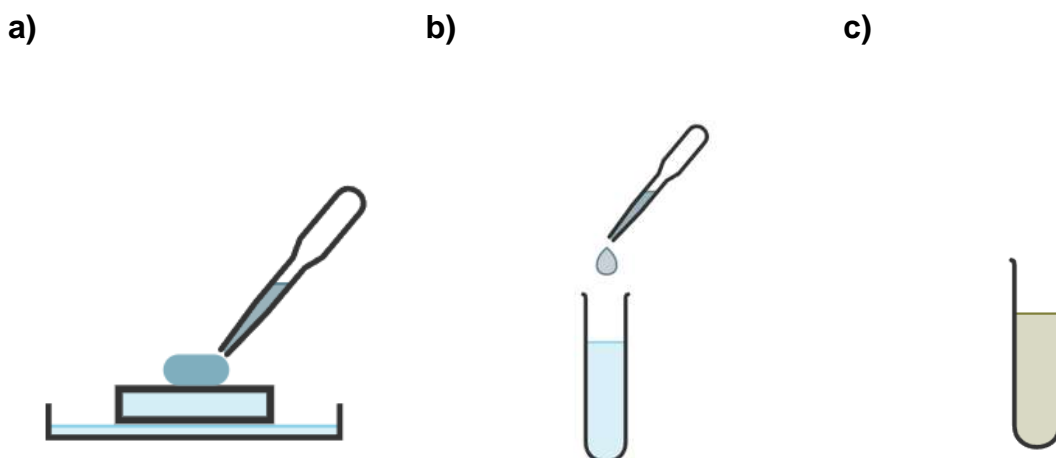


Figura 4.41 Cultivo en agar M-H (a) toma de la muestra después del tratamiento (b) inoculación en agar líquido estéril M-H (c) crecimiento de bacterias después de un periodo de incubación de 24 h a 37 °C.

Como control de los experimentos, aplicamos la suspensión bacteriana sobre una lámina de vidrio sin recubrimiento, exponiéndola a la luz UV durante los mismos intervalos de tiempo que se usaron en las condiciones experimentales. Cada ensayo se realizó por triplicado para asegurar la solidez y confiabilidad de los resultados. Utilizamos las pruebas de Shapiro-Wilk y Levene para determinar la normalidad y homogeneidad de la varianza de los datos, respectivamente. Para evaluar las diferencias obtenidas en los ensayos de actividad antibacteriana usando la película (UV+FILM) o sin ella (UV, como control), se utilizó un análisis multi-comparativo de ANOVA con la prueba de Dunnett T3. Se consideró estadísticamente significativo un valor de $P < 0.05$. El análisis estadístico se realizó con IBM SPSS Statistics V24 y GraphPad, Inc. V5 software.

4.2.2.2 Metodología para la preparación de la Escala de McFarland

La escala de McFarland es una herramienta de cuantificación que se usa como referencia en suspensiones bacteriológicas en microbiología para determinar el número de bacterias

por mililitro o unidades formadoras de colonia (UFC). Se prepara añadiendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una solución acuosa de cloruro de bario (BaCl_2) lo que produce la formación de un precipitado de sulfato de bario en suspensión. Al ajustar volúmenes conocidos de estos dos reactivos, se pueden preparar estándares de diversos grados de turbidez que representan diferentes densidades microbianas. El patrón 0.5 tiene una utilidad especial para la preparación de inóculos en dilución de agar, procedimientos de dilución de caldo, difusión en disco y pruebas de sensibilidad para organismos anaerobios. El patrón 0.5 de McFarland corresponde aproximadamente a una suspensión homogénea de bacterias de 1.5×10^8 UFC ml^{-1} [70,109]. La elaboración para preparar las soluciones se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos:

1. Se preparó H_2SO_4 al 1%: Tomar 500 μL de H_2SO_4 y aforar a 50 mL con agua destilada.
2. Preparar BaCl_2 al 1%: Pesar 0.5 g de BaCl_2 y disolverlos en 50 mL de agua.
3. En tubos con tapa roja, preparar la escala desde 0.5 a 5.
4. Agitar los tubos en el vórtex.
5. Envolverlos en papel aluminio y almacenarlos a 4°C hasta su uso.
6. Los tubos se leen en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 625 nm.

La formación del precipitado de sulfato de bario produce turbidez en la disolución. Esta turbidez aumenta linealmente con la concentración de la sustancia según la Ley de Beer-Lambert [155], esto es cuantificado con la lectura del espectrofotómetro UV-Vis (**Tabla 4.5**). De esta manera, la absorbancia medida en el espectrofotómetro proporciona una medida indirecta de la concentración de las bacterias en la solución, permitiendo así determinar la concentración de la suspensión bacteriana.

Tabla 4.5 Valores obtenidos de la escala de McFarland

Escala McFarland	Suspensión bacteriana aproximada por mL	BaCl_2 1% (μl)	H_2SO_4 1% (ml)
0.5	1.5×10^8	50	9.95

1.0	3.0×10^8	100	9.90
2.0	6.0×10^8	200	9.80
3.0	9.0×10^8	300	9.70
4.0	12.0×10^8	400	9.60
5.0	15.0×10^8	500	9.50

Los valores de absorbancia obtenidos a 625 nm para cada uno de los tubos elaborados se presentan en la **Tabla 4.6**. Para la escala 0.5, los valores deben estar en el rango de 0.08 a 0.10. Para el valor 1.0 en la escala el valor se duplica, con un valor en la absorbancia de aproximadamente 0.2. Para 2.0, el valor debe ser de alrededor de 0.4, mientras que para los valores de 3.0, 4.0 y 5.0, se espera que la absorbancia sea de 0.6, 0.8 y 1.0, respectivamente. El triplicado que se muestra en la tabla está dentro del rango para cada valor en la escala.

Tabla 4.6 Valores de absorbancia obtenidos para cada tubo de solución y su equivalencia en bacterias por mL.

McFarland	Bacterias/mL	Absorbancia 625 nm		
		Primera	Segunda	Tercera
0.5	1.5×10^8	0.1269	0.1023	0.0901
1.0	3.0×10^8	0.2796	0.213	0.1923
2.0	6.0×10^8	0.5152	0.4275	0.4273
3.0	9.0×10^8	0.6352	0.6506	0.5643
4.0	12.0×10^8	0.7376	0.8002	0.7923
5.0	15.0×10^8	0.8350	1.0624	1.0532

4.2.2.3 Medios de cultivo

4.2.2.3.1 Agar caldo nutritivo

El agar nutritivo es un medio de cultivo ampliamente utilizado para el crecimiento de una amplia variedad de organismos bacterianos (**Tabla 4.7**). Se trata de un medio no selectivo de color ámbar que contiene pluripeptona (una mezcla de partes iguales de peptona de carne y de caseína) y extracto de carne, que proporcionan los nutrientes necesarios, como carbono y nitrógeno, para el crecimiento bacteriano adecuado. La preparación del agar nutritivo implica los siguientes pasos:

1. Se pesan 8 g de agar nutritivo y se aforan a 1 L con agua destilada.
2. La mezcla se calienta hasta que se disuelva completamente el agar.
3. Se agregan 10 mL del caldo en tubos de vidrio con tapa, los cuales se cierran sin apretar las tapas.
4. Se esterilizan los tubos en autoclave por 15 min a 121° C a 15 lb de presión
5. Después de la esterilización, se dejan enfriar los tubos, se cierran bien las tapas y se almacenan a 4°C hasta su uso.

Tabla 4.7 Características del cultivo en caldo nutritivo después de 24-48 h a 35-37 °C.

Microorganismos (ATCC)	Crecimiento
<i>Staphylococcus aureus</i> (25923)	Satisfactorio
<i>Escherichia coli</i> (25922)	Satisfactorio
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (27853)	Satisfactorio

4.2.2.3.2 Agar sólido Mueller-Hinton (M-H)

El agar Mueller Hinton es un medio de cultivo nutritivo no selectivo que favorece el desarrollo microbiano (**Tabla 4.8**). Exhibe un color beige homogéneo, fue inicialmente desarrollado para el aislamiento de especies patógenas de *Neisseria*, aunque hoy en día se utiliza ampliamente en pruebas de sensibilidad antimicrobiana, como la difusión en disco. Este medio de cultivo permite un crecimiento satisfactorio en la mayoría de los patógenos no exigentes. La infusión de carne y la caseína presentes en el agar M-H proporcionan una amplia gama de compuestos nitrogenados, vitaminas, carbono, azufre y aminoácidos, que son esenciales en para el crecimiento bacteriano. Además, se agrega almidón al medio para absorber cualquier metabolito tóxico que pueda ser producido durante el crecimiento bacteriano, lo que ayuda a mantener las condiciones adecuadas para el cultivo de microorganismos.

Tabla 4.8 Características del cultivo (M-H) después de 24-48 h a 35-37 °C.

Microorganismo (ATCC)	Crecimiento
<i>Escherichia coli</i> (25922)	Satisfactorio
<i>Staphylococcus aureus</i> (25923)	Satisfactorio
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (27853)	Satisfactorio
<i>Neisseria meningitidis</i> (13090)	Satisfactorio

Para su elaboración;

1. Se pesan 21 g de agar caldo Müller-Hinton y se aforan a 1 L con agua destilada.
2. La mezcla se calienta (> 100 °C) hasta que se disuelva completamente el agar.
3. Se agregan 10 mL de la mezcla en tubos de vidrio con tapa, los cuales se cierran sin apretar las tapas.
4. Se esterilizan los tubos en autoclave por 15 min a 121° C a 15 lb de presión. Finalmente se dejan enfriar los tubos, se cierran bien las tapas y se almacenan a 4°C hasta su uso.

4.2.2.3.3 Agar sólido Manitol Salado (MSA)

Es un medio de cultivo adecuado para el crecimiento de bacterias Gram-positivas (**Tabla 4.9**). La composición del agar favorece el crecimiento de *S. aureus*, mientras que muchos otros microorganismos son inhibidos por el alto contenido de sal, del 7.5 %. Algunos Enterococos halófilos y vibrios son capaces de crecer en el agar. A diferencia de la mayoría de los otros estafilococos, *S. aureus* es capaz de producir ácidos a partir de manitol. Por lo tanto, forman colonias amarillas. *S. capitis*, *S. simulans*, *S. carnosus*, *S. scuri*, *S. lentus*, *S. gallinarum* también son positivos para manitol. Se emplea una concentración de 108 g/l. Se esteriliza en autoclave durante 15 minutos a 121 °C. Después se vierte en placas. La apariencia de las placas es clara y roja (**Figura 4.42**). El valor de pH a 25 °C está en el rango de 7.2 a 7.6.

Tabla 4.9 Características del cultivo (MSA) después de 24-48 h a 35-37 °C.

Apariencia de las Colonias	Microorganismos
Rodeado de zonas brillantes de color amarillo, con un crecimiento abundante.	Mannitol-positivo: <i>Staphylococcus aureus</i> .

Sin cambio de color, el crecimiento generalmente es más pobre.

Mannitol-negativo: *Staphylococcus epidermidis* y otros.

4.2.2.3.4 Agar para coliformes (CCA)

Es un medio selectivo recomendado para la detección simultánea de *E. coli* y coliformes totales en muestras de agua y alimentos (**Tabla 4.10**) (**Figura 4.42**). La mezcla cromogénica contiene dos sustratos cromogénicos: Salmon-GAL y X-glucurónido. La enzima β -D-galactosidasa producida por los coliformes corta el Salmon-GAL, lo que resulta en una coloración de las colonias de coliformes de salmón a rojo. La enzima β -D-glucuronidasa producida por *E. coli* corta el X-glucurónido. *E. coli* forma colonias de color azul oscuro a violeta debido a la ruptura tanto de Salmon-GAL como de X-glucurónido. El lauril sulfato de sodio inhibe los organismos Gram-positivos. Disolver 27 g en 1 litro de agua destilada. Calentar hasta hervir para disolver completamente el medio. Esterilizar mediante autoclave a 121 °C durante 15 minutos.

a)



b)



Figura 4.42 Agares cromogénicos estériles (a) MSA y (b) CCA.

El agar cromogénico es un medio de cultivo adecuado para la incubación, diferenciación o selección de una gran cantidad de microorganismos. Este medio contiene un cromógeno, el cual produce una coloración en las bacterias mediante reacciones enzimáticas.

Tabla 4.10 Características del cultivo (CCA) después de 24-48 h a 35-37 °C.

Microorganismo (ATCC)	Color de la colonia	Salmon-GAL	X- Glucurónico
<i>Escherichia coli</i> (25922)	azul oscuro/violeta	+	+
<i>Enterobacter cloacae</i> (43864)	salmón a rojo	+	-
<i>Citrobacter freundii</i> (43864)	salmón a rojo	+	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (31488)	rosa claro	+	-
<i>Salmonella enteritidis</i> (13076)	sin color	-	-
<i>Shigella flexneri</i> (12022)	sin color	-	-
<i>Enterococcus faecalis</i> (29212)	inhibido	-	-

4.2.2.4 Activación de *E. Coli* en agar nutritivo

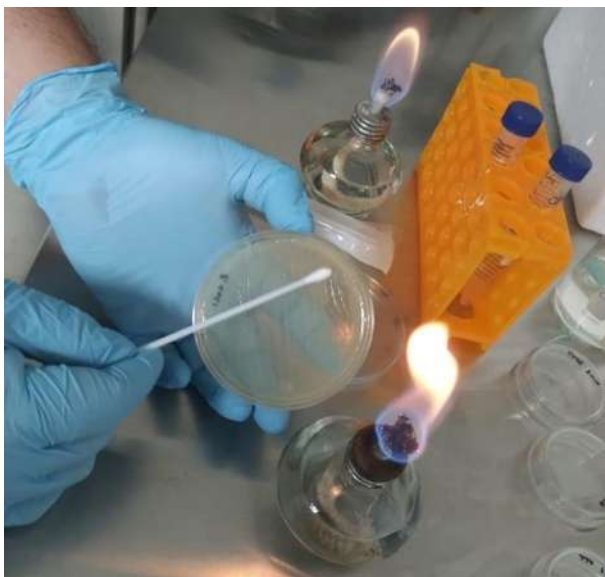
La activación de la cepa se lleva a cabo cada vez que se realiza un ensayo, con el propósito de promover su crecimiento y la propagación en un medio rico en nutrientes, bajo condiciones ideales de humedad y temperatura. El crecimiento de esta cepa es

exponencial y alcanza su máximo alrededor de las 18 - 20 h; a partir de este momento, las bacterias comienzan a morir y ya no son viables [58]. Para activarla, se toman 100 μ L de la cepa de *E. Coli* suspendida y almacenada a -20°C en glicerol al 40% y se añaden a 10 ml de caldo nutritivo previamente esterilizado. Luego, se agita suavemente el tubo y se deja incubar a 37°C durante 18 a 20 h. El aumento en la turbidez en el caldo nutritivo indica el crecimiento y proliferación bacteriana.

4.2.2.5 Crecimiento de *E. Coli* en Agar Sólido Müller

Una vez incubada la cepa en el caldo nutritivo, se procede a realizar el cultivo en una placa de Petri con agar sólido Müller-Hinton previamente esterilizado. Se abre el tubo en condiciones asépticas y se toma un hisopo. Se introduce el hisopo al caldo con la bacteria. Luego, se destapa la caja de Petri con agar Müller-Hinton y se extiende el hisopo por toda la superficie de la placa de manera uniforme, evitando dejar espacios, Se barre la superficie de arriba hacia abajo, rotando el hisopo 90° después de cada pasada para completar la siembra de manera uniforme. A continuación, se vuelve a tapar la placa y se incuba a 37°C durante 24 horas con la caja boca abajo para evitar condensación del agua (**Figura 4.43**).

a)



b)



Figura 4.43 (a) Inoculación y (b) crecimiento de *E. Coli* en agar sólido Müller-Hinton.

4.2.2.6 Ajuste de la suspensión bacteriana en agua estéril

El ajuste en agua estéril se llevó a cabo realizando diluciones.

1. Se colocaron 10 ml de agua estéril en dos tubos.
2. Se destapó la caja de Petri previamente inoculada e incubada con *E. Coli* en agar sólido M-H.
3. Se pasó un hisopo por el agar y se mezcló en uno de los tubos con 10 mL de agua.
4. De este tubo se tomaron 800 μL y se colocan al otro tubo con 10 mL de agua estéril.
5. Este segundo tubo se leyó en el espectrofotómetro UV-Vis a 620 nm, la lectura del espectro debe encontrarse entre 0.08 - 0.10 lo que equivale a 0.5 en la escala de Mc Farland.
6. Una vez validada la escala, se tienen entre 25 y 30 minutos máximo para hacer el experimento ya que a partir de este tiempo la bacteria se duplica.

La **Figura 4.44** presenta los valores promedio de absorbancia contra la densidad de bacterias por unidad de volumen de solución. El ajuste lineal tiene un factor de correlación de 0.98.

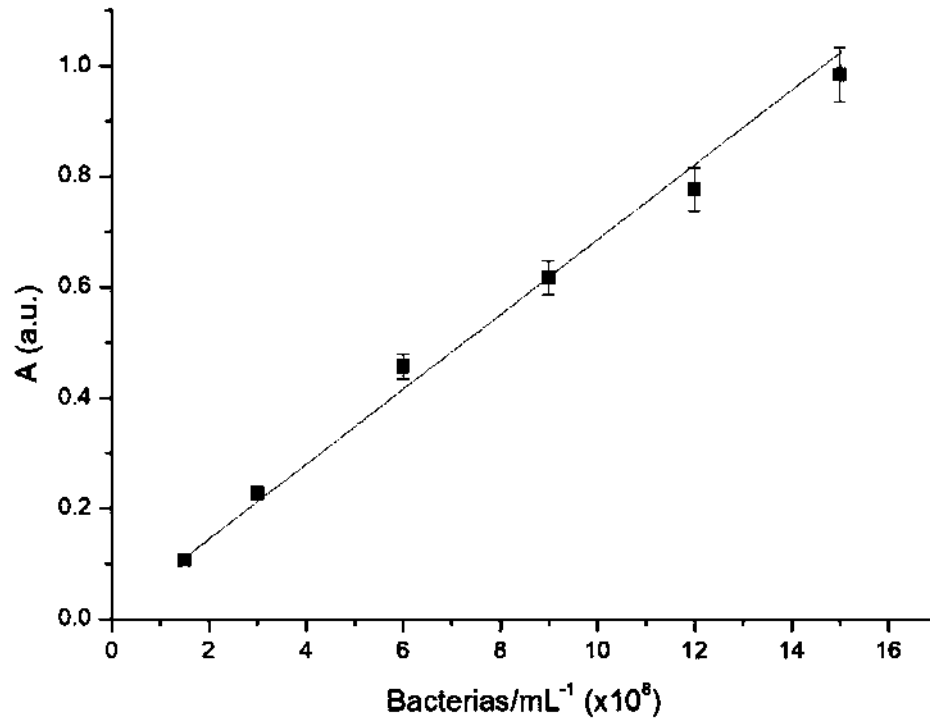


Figura 4.44 Relación lineal en el ajuste de bacterias con la escala de McFarland

4.2.2.7 Gliceroles de *E. Coli*

La elaboración de gliceroles se lleva a cabo con el objetivo de preservar el microorganismo bacteriano.

1. Colocar 10 ml de caldo nutritivo previamente esterilizado en un tubo.
2. Inocular *E. coli* en el tubo de caldo utilizando un hisopo en condiciones asépticas.
3. Incubar aproximadamente durante 18 h a 37°C.
4. Una vez completado el proceso de incubación, transferir 250 µl de caldo bacteriano a un tubo Eppendorf, y agregar 250 µl de glicerol estéril al 80 %.
5. Almacenar a 4 a 8 °C durante 5 horas, y luego conservar a - 20 °C hasta su uso.

4.2.2.8 Resultados en la actividad biocida

El efecto antibacteriano de la heteroestructura de película delgada sobre las cepas de *E. coli* y *S. aureus* se muestra en la **Figura 4.45**, **Figura 4.46**, **Tabla 4.11** y **Tabla 4.12**. En la **Figura 4.45** se muestra el crecimiento de la bacteria *E. Coli* en agar cromogénico CCA.

El tiempo de incubación fue de 24 h. La coloración azul representa las bacterias de *E. coli*; las rayas son formadas durante la siembra del cultivo en la placa.

Después de 15 s de exposición, se observó que el tratamiento UV en presencia de la película (UV + Película) y sin la película (UV) exhibe una densidad de crecimiento ligeramente menor que la condición de crecimiento basal (sin exposición a luz UV), sin embargo, ambas bacterias mostraron una densidad de crecimiento abundante en el agar, por lo que no fue posible contar las UFC después del tratamiento.

Tabla 4.11 Unidades formadoras de colonias en *E. coli* y *S. aureus* después del tratamiento con luz UV con (UV + Película) y sin película (UV) a diferentes tiempos de exposición. Se muestran las medias de tres experimentos independientes \pm desviación estándar. Se utilizó una condición sin tratamiento con luz UV como control del experimento. *** crecimiento bacteriano abundante.

Unidades Formadoras de Colonia (CFU)				
Tiempo de exposición (s)	UV		UV + Película	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Control	***	***	***	***
15	***	***	***	***
30	1073 \pm 172.8	199 \pm 166.0	450 \pm 87.6	13 \pm 8.5
60	236 \pm 375.0	173 \pm 148.3	0 \pm 0.0	1 \pm 1.7

Después de 30 s de exposición a luz UV, se observó una disminución en la densidad de crecimiento bacteriano para la condición UV (control), mostrando 1073 \pm 172.8 UFC para *E. coli* y 199 \pm 166 UFC para las cepas de *S. aureus* (**Tabla 4.11**) (**Figura 4.45**). En contraste, el tratamiento UV con UV + Película mostró un recuento de UFC más bajo; 450 \pm 87.6 y 13 \pm 8.5 para las cepas de *E. coli* y *S. aureus*, respectivamente (**Tabla 4.11**) (**Figura 4.46**).

A los 60 s de exposición a la luz UV, en el control ambas cepas bacterianas aún exhibieron crecimiento en las placas de agar, con un recuento de UFC de 236 ± 375 para *E. coli* y 173 ± 148.3 para *S. aureus*. Sin embargo, el uso de UV + Película inhibió completamente el crecimiento de la cepa de *E. coli*, y solo 1 ± 1.7 UFC fueron contadas en el cultivo de *S. aureus* (Tabla 4.11) (Figura 4.45 y Figura 4.46).

Tabla 4.12 Valores de absorbancia de *E. coli* y *S. aureus* después del tratamiento con luz UV y película (UV + Película) y sin película (UV) a diferentes tiempos de exposición.

Absorbancia (AU)				
Tiempo de exposición (s)	UV		UV + Película	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
0	0.92	0.92	0.65	0.65
15	0.91	0.88	0.53	0.47
30	0.89	0.84	0.46	0.43
60	0.72	0.00	0.33	0.03

Como se observa en este estudio, la película SnO₂/ZnO/TiO₂ sintetizada aumenta sustancialmente el efecto bactericida del tratamiento con luz UV en las cepas de *E. coli* y *S. aureus* cuando se irradia con luz UV de 250-400 nm a una distancia de 35 cm durante 60 s.

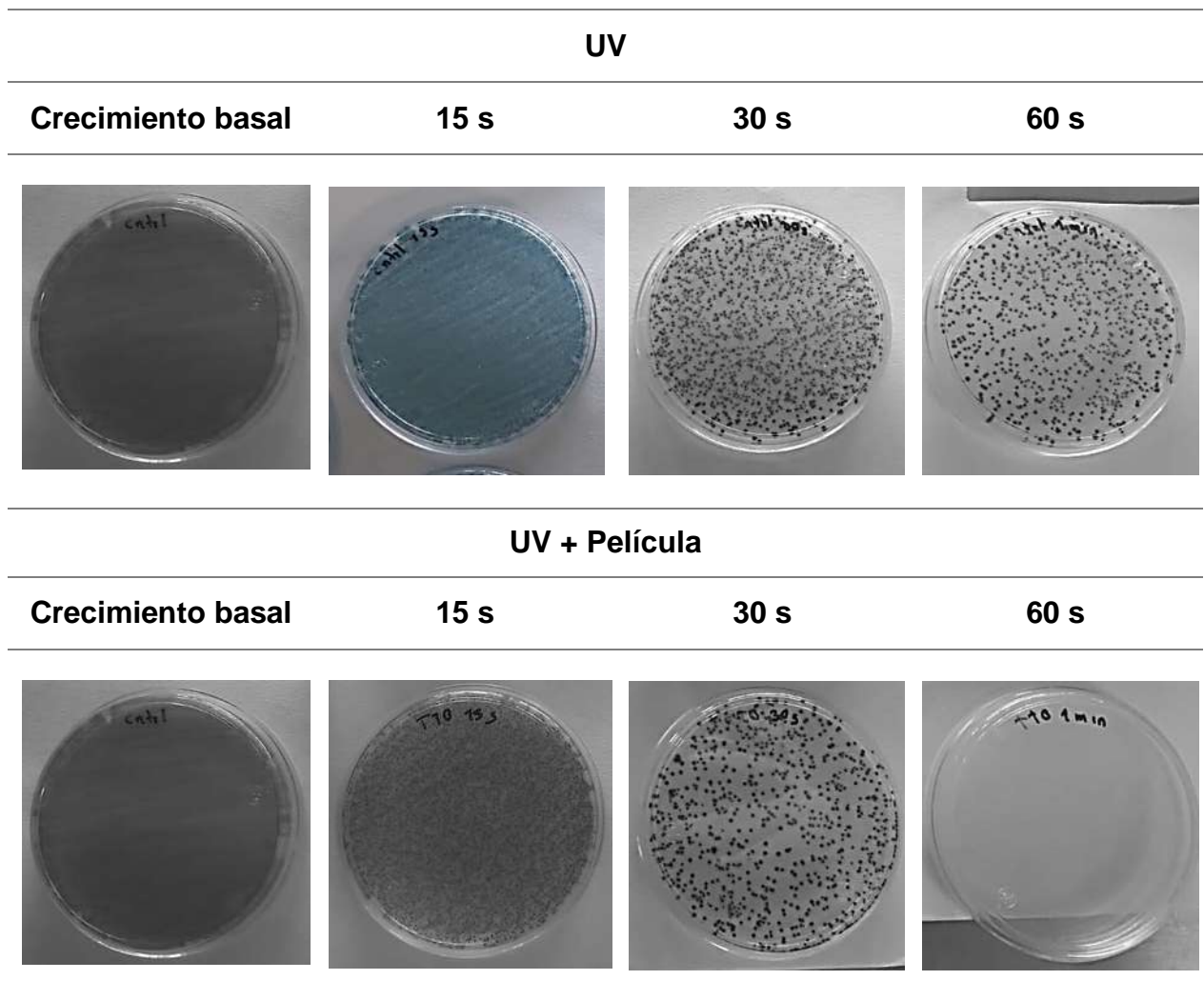


Figura 4.45 Crecimiento bacteriano en agar cromogénico sólido: *E. coli* después de la exposición a la lámpara germicida (UV) y catalizados con el fotocatalizador de óxido en película delgada (UV + Película) en diferentes tiempos. En la figura, el crecimiento basal se refiere a una condición de crecimiento bacteriano sin ningún tratamiento para mostrar la viabilidad celular.

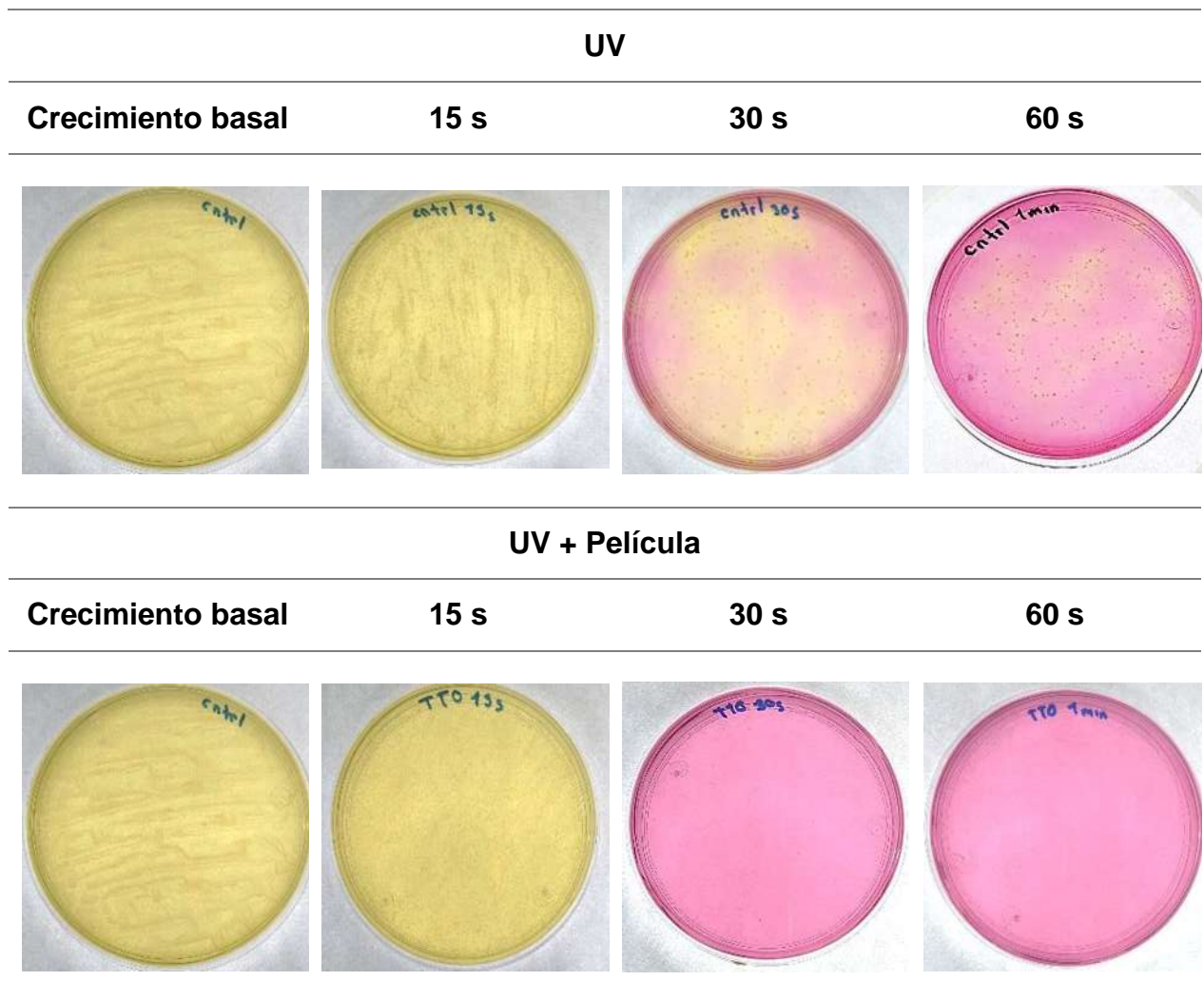


Figura 4.46 Crecimiento bacteriano en agar cromogénico sólido: *S. aureus* después de la exposición a la lámpara germicida (UV) y catalizados con el fotocatalizador de óxido en película delgada (UV + Película) en diferentes tiempos. En la figura, el crecimiento basal se refiere a una condición de crecimiento bacteriano sin ningún tratamiento para mostrar la viabilidad celular.

La actividad antibacteriana dependiente del tiempo del UV + Película contra las bacterias *E. coli* y *S. aureus* se ilustra en la **Figura 4.47** y **Figura 4.48**. En ambas bacterias probadas, el mayor efecto bactericida del UV + Película se observó después de 60 s de exposición a la luz UV con un 99.3 % de inhibición del crecimiento bacteriano para *E. coli* en comparación con el control que mostró una inhibición del 21.8 %. Para *S. aureus*, el uso de UV + Película mostró una inhibición del crecimiento del 94.97 %, a diferencia del control que mostró una inhibición del crecimiento del 52.77 % (**Tabla 4.13**).

E. coli mostró mayor resistencia a la exposición a la luz UV a los 15 y 30 s en presencia o ausencia de la película. *S. aureus* exhibió mayor susceptibilidad a la luz UV; sin embargo, observamos solo una diferencia marginal en los tiempos de exposición de 15 y 30 segundos entre las condiciones UV + Película y control.

Tabla 4.13 Porcentaje de inhibición de *E. coli* y *S. aureus* después del tratamiento con la heteroestructura en película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂.

Inhibición (%)				
Tiempo de exposición (s)	UV		UV + Película	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
0	0	0	0	0
15	1.80	17.83	4.60	25.90
30	3.98	26.70	9.20	31.37
60	21.8	52.77	99.30	94.97

Nuestros hallazgos revelan un mayor efecto antibacteriano en la película SnO₂/ZnO/TiO₂ sintetizada en comparación con otros tipos de TiO₂ heteroestructurados documentados en la literatura existente. Por ejemplo, un estudio realizado por Pan et al. [156] examinó la eficacia de tres variantes de películas de TiO₂ (película impresa en pantalla, película depositada por evaporación catódica y sustrato de rutilo) contra la bacteria *E. coli*.

Estas películas se fijaron a la superficie interna de recipientes colorimétricos, seguidos de la adición de una suspensión bacteriana preparada y exposición a luz UV de 350 a 400 nm durante 1 hora a una distancia de 27 cm. Sus resultados indicaron que la película de TiO₂ depositada por sputtering exhibió una actividad bactericida fotocatalítica relativamente alta, con una tasa de supervivencia del 35.9% observada en la cepa de *E. coli*, superando a otros tipos de películas de TiO₂. Un estudio separado realizado por

Tallósy et al. [10] examinó las propiedades bactericidas de una película nanohíbrida compuesta de TiO_2 y ZnO modificados con nano plata, utilizando una cepa de *Staphylococcus aureus* resistente a la metilina. En esta investigación, 100 microlitros de la suspensión bacteriana se esparcieron uniformemente sobre la superficie de las películas nanohíbridas y se expusieron a irradiación de una lámpara LED de 405 nm a una distancia de 35 cm durante diferentes tiempos de exposición. Los hallazgos revelaron que después de 2 horas de exposición a luz LED visible, el 99.9% de las bacterias fueron efectivamente inactivadas.

Widyastuti et al. [66] realizaron un estudio para evaluar la eficacia antimicrobiana de una película delgada de TiO_2/ZnO contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. En este estudio, la película con los microorganismos se expuso a radiación UV-A durante 10, 20 y 30 minutos. Los resultados indicaron que la película de TiO_2/ZnO inhibió efectivamente el crecimiento de los microorganismos probados, con la mayor inhibición observada después de 30 minutos de irradiación UV-A. Específicamente, se lograron tasas de inhibición del 97.7%, 98.07% y 95.8% contra E. coli, S. aureus y C. albicans, respectivamente.

Todos estos estudios concluyeron que las heteroestructuras que contienen TiO_2 promovieron la generación de especies reactivas de oxígeno, que dañaron efectivamente las membranas o paredes celulares de los microorganismos estudiados.

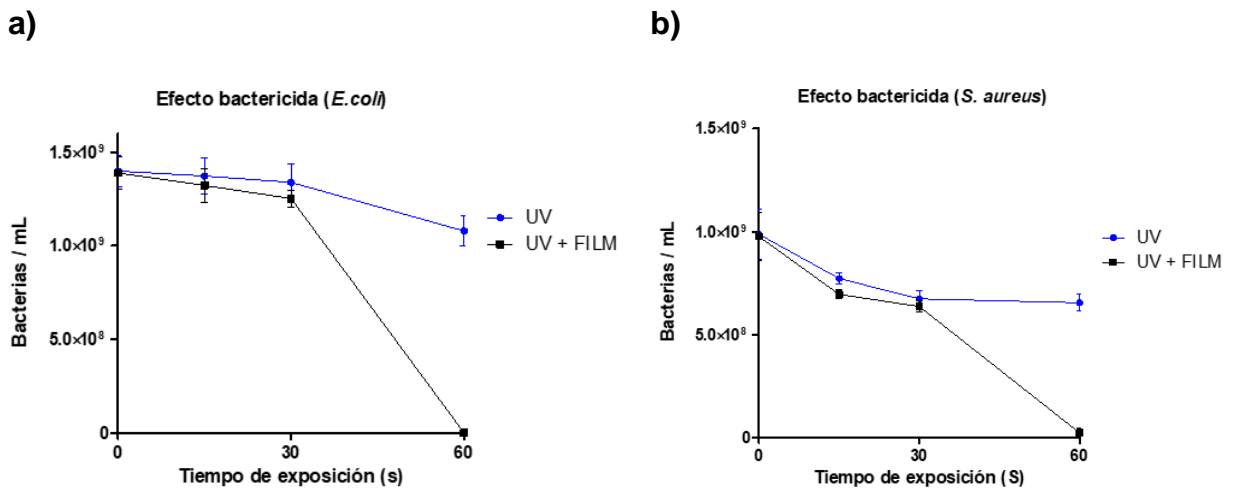


Figura 4.47 Efecto bactericida de la heteroestructura en película delgada.

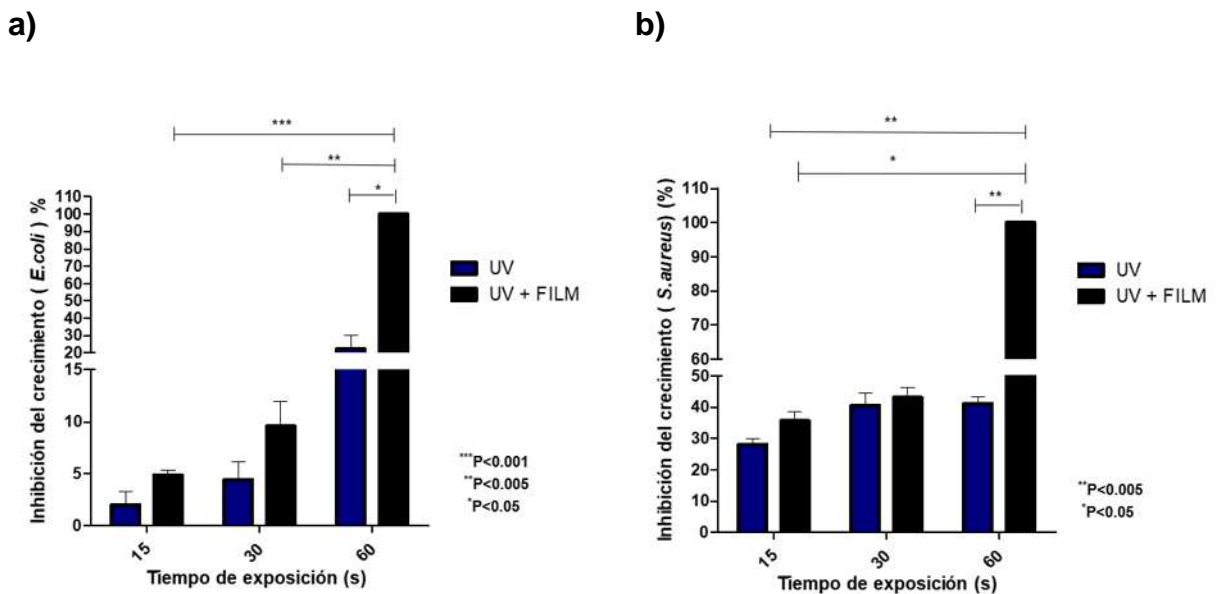


Figura 4.48 Inhibición del crecimiento bacteriano (%) para (a) *E. coli* y (b) *S. aureus* expuestos a la lámpara germicida (UV) y en combinación con el fotocatalizador de óxido en película delgada (UV + FILM). Los gráficos de barras representan el promedio de tres experimentos independientes. El análisis estadístico se realizó utilizando un ANOVA multi-comparativo con la prueba de Dunnett T3. Se consideró un valor de $P < 0.05$ como significancia estadística.

4.2.3 Proceso fotocatalítico

La fotodegradación en la heteroestructura de película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ es impulsada por reacciones redox interfaciales (**Figura 4.49**). Una vez que los electrones y huecos fotogenerados se difunden a la superficie de la película a través de mecanismos de transporte y separación, quedan atrapados en sitios superficiales y se vuelven disponibles para la transferencia interfacial. La captura de portadores reduce ligeramente la energía disponible para la reducción u oxidación. Aun así, el potencial de los portadores de carga en los grupos titanol de la superficie es lo suficientemente fuerte como para desencadenar reacciones redox. Por ejemplo, los fotoportadores atrapados en la superficie conducen a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), que son altamente reactivas.

El principal radical en la generación de ROS es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los huecos oxidan los grupos hidroxilo unidos a la superficie (Ti(IV)OH) para producir radicales hidroxilo. Este radical exhibe un alto potencial electroquímico y puede causar daños significativos a las células al iniciar reacciones en cadena e inducir la ruptura de enlaces moleculares orgánicos.

Aunque otras ROS, como el anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), también son importantes, el radical hidroxilo se considera el más reactivo y dañino entre ellos. Según Schneider et al. [157], los eventos fotoinducidos, que incluyen la generación, captura y recombinación, dentro del fotocatalizador de TiO_2 , así como la transferencia de carga interfacial en su superficie, ocurren en una escala de tiempo que va desde femtosegundos hasta microsegundos.

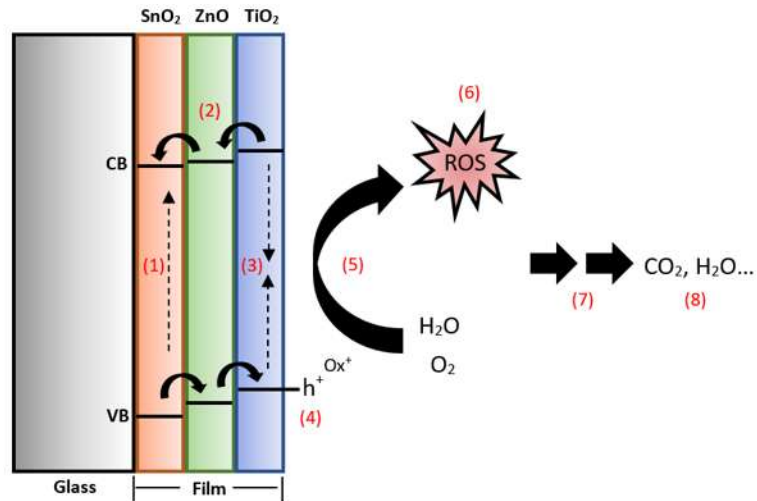


Figura 4.49 Pasos clave en el mecanismo de fotocatalisis: (1) absorción de luz (2) separación y transporte de portadores de carga (3) recombinación (4) captura de un hueco de la banda de valencia (5) transferencia de carga interfacial (6) formación de ROS (7) reacciones redox (8) productos de reacción.

La actividad fotocatalítica mejorada del $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ es el resultado del efecto sinérgico creado por la formación de una heteroestructura. Este sistema de óxidos semiconductores posee un rango de absorción de luz extendido en la región UV y una mayor separación de cargas debido a las heterouniones escalonadas. Esto promueve la transferencia de masa y mejora la eficiencia fotocatalítica. Bajo condiciones fotocatalíticas óptimas, la formación de portadores y la transferencia de carga interfacial ocurren de manera eficiente.

La alineación escalonada de la banda de energía en la heterounión no tipo p-n (**Figura 4.50**) promueve la actividad fotocatalítica en la heteroestructura de película delgada $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$. Los semiconductores en la heteroestructura tienen potenciales de banda coincidentes y están fuertemente unidos. SnO_2 presenta el valor más positivo en el borde de su banda de conducción, mientras que TiO_2 exhibe el valor menos positivo en el borde de su banda de valencia. ZnO actúa como un paso intermedio entre estos dos óxidos al presentar un valor intermedio en la posición de los bordes de sus bandas.

Esta configuración permite que los electrones y huecos generados por la irradiación de luz se transfieran de un semiconductor a otro. Como resultado, la separación y migración

de los portadores fotogenerados son promovidas por el campo interno. Esto reduce la probabilidad de recombinación, permitiendo que los portadores de carga participen en reacciones redox para degradar directamente o indirectamente contaminantes orgánicos, mejorando así en gran medida la actividad fotocatalítica.

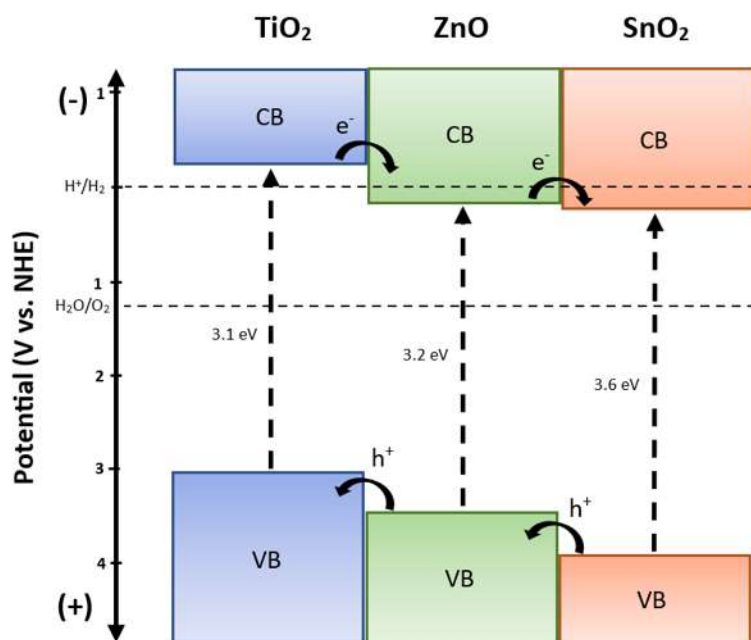


Figura 4.50 Esquema de la alineación escalonada de bandas de energía en la heteroestructura de película delgada SnO₂/ZnO/TiO₂.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. La metodología propuesta en este trabajo logró producir una heteroestructura semiconductor-semiconductor tipo II en película delgada de alta calidad, compuesta por los óxidos $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, utilizando el método sol-gel y la técnica de recubrimiento por centrifugación.
2. El análisis estructural indicó que, para todas las muestras elaboradas, se presentan únicamente las fases cristalinas de óxido de estaño (IV) con estructura tetragonal tipo rutilo, óxido de zinc con estructura hexagonal tipo wurtzita, y óxido de titanio (IV) con estructura tetragonal anatasa. Esto sugiere que el método de procesamiento promueve la formación de fases puras sin aleaciones o compuestos secundarios.
3. Las películas obtenidas mediante esta técnica de procesamiento son uniformes en espesor ($\ll 1 \mu\text{m}$), algo difícil de lograr con otras técnicas de depósito. La superficie está libre de defectos comunes en películas delgadas, exhibe una rugosidad nanométrica y una distribución homogénea del tamaño de partículas. El análisis elemental de las muestras sintetizadas confirma que el método propuesto favorece la pureza en la composición atómica de la heteroestructura.
4. A partir del análisis optoelectrónico, se concluye que el incremento en la actividad fotocatalítica se debe a la contribución de los estados de energía disponibles y presentes en cada uno de los óxidos semiconductores que componen la película. Este sistema de óxidos semiconductores $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ muestra un rango extendido de absorción de luz en la región UV, principalmente entre 275 nm y 375 nm, así como una separación efectiva de cargas debido a las heterouniones escalonadas. La película de SnO_2 actúa principalmente como aceptora de electrones, mientras que la de TiO_2 actúa como aceptora de huecos. El ZnO actúa como donador tanto de electrones como de huecos debido a su relativamente baja energía de excitón, y la posición en sus bandas contribuye a la separación y relajación no radiativa del electrón entre los óxidos. La estructura

presenta una alta transmisión óptica de más del 85 %, lo que la hace adecuada para aplicaciones como ventana óptica.

5. De acuerdo con los resultados obtenidos, la heteroestructura en película mostró un efecto bactericida significativo contra *E. coli* y *S. aureus*. Se lograron tasas de inhibición del 99.3 % y 94.97 % contra *E. coli* y *S. aureus*, respectivamente, muy superiores a las obtenidas con la exposición únicamente a la lámpara UV germicida comercial. Esto indica el potencial de la película para aplicaciones en la mejora de los procesos de desinfección basados en UV.
6. Los resultados de caracterización y las pruebas de actividad fotocatalítica demuestran que el contacto entre los óxidos en la heteroestructura en película delgada mejoró la eficiencia en la actividad fotocatalítica en comparación con sus componentes individuales. El incremento en la actividad fotocatalítica se atribuye a la generación de especies reactivas de oxígeno durante la irradiación UV, facilitada por la separación de electrones y huecos fotogenerados entre los óxidos semiconductores. El diseño de la heteroestructura minimiza la recombinación de pares electrón-hueco, mejorando así la eficiencia fotocatalítica al garantizar que un mayor número de portadores de carga participe en el proceso de degradación. Asimismo, los resultados indican que las muestras estudiadas exhiben una fotocorrosión insignificante, lo que sugiere que las heteroestructuras de película delgada son robustas y pueden ser reutilizadas sin una pérdida significativa de eficiencia.

5.1 Implicaciones Futuras:

1. La heteroestructura delgada SZT desarrollada muestra promesa para aplicaciones en fotocátalisis y recubrimientos antibacterianos. Debido que la heteroestructura muestra una alta actividad fotocatalítica y propiedades antibacterianas, sería útil explorar aplicaciones en descontaminación ambiental y en el campo de la salud.

2. Investigaciones adicionales podrían explorar estrategias de optimización, como variar las proporciones de óxidos o introducir componentes adicionales, para mejorar propiedades específicas o dirigirse a diferentes aplicaciones.
3. La heteroestructura exhibe propiedades ópticas prometedoras, como la absorción en la región UV y las bandas de energía de banda prohibida adecuadas para aplicaciones fotónicas y fotovoltaicas.
4. Aunque se observó una eficiencia de degradación constante y una baja fotocorrosión durante el estudio, sería importante realizar investigaciones a largo plazo sobre la estabilidad y durabilidad de la heteroestructura en condiciones de operación reales.

REFERENCIAS

- [1] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long et al. Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Appl. Sci.* 9(12) (2019) 10.3390/app9122489
- [2] Y. Qu, X. Duan. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42(7) (2013) 2568–2580. 10.1039/c2cs35355e
- [3] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 43(15) (2014) 5234–5244. 10.1039/c4cs00126e
- [4] M. E. Contreras-García, M. L. García-Benjume, V. I. Macías-Andrés, E. Barajas-Ledesma, A. Medina-Flores, M. I. Espitia-Cabrera. Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 183(1) (2014) 78–85. 10.1016/j.mseb.2014.01.007
- [5] A. Enesca. Enhancing the Photocatalytic Activity of SnO₂-TiO₂ and ZnO-TiO₂ Tandem Structures Toward Indoor Air Decontamination, *Front. Chem.* 8(November) (2020) 1–8. 10.3389/fchem.2020.583270
- [6] S. Prabakaran, K. D. Nisha, S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, S. Ponnusamy et al. Synergistic effect and enhanced electrical properties of TiO₂/SnO₂/ZnO nanostructures as electron extraction layer for solar cell application, *Appl. Surf. Sci.* 498(August) (2019) 143702. 10.1016/j.apsusc.2019.143702
- [7] E. Sánchez Mora, E. Gómez Barojas, E. Rojas Rojas, R. Silva González. Morphological, optical and photocatalytic properties of TiO₂-Fe₂O₃ multilayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91(15–16) (2007) 1412–1415. 10.1016/j.solmat.2007.05.010
- [8] M. A. Subhan, P. Chandra Saha, S. A. Sumon, J. Ahmed, A. M. Asiri, M. M. Rahman et al. Enhanced photocatalytic activity and ultra-sensitive benzaldehyde sensing

performance of a SnO₂-ZnO-TiO₂ nanomaterial, RSC Adv. 8(58) (2018) 33048–33058. 10.1039/C8RA05182H

- [9] H. E. Sánchez Godoy, R. A. Rodríguez-Rojas, J. Castañeda-Contreras, V. F. Marañón-Ruiz, H. Pérez-Ladrón de Guevara, T. López-Luke et al. Photovoltaic study of dye sensitized solar cells based on TiO₂, ZnO:Al³⁺ nanoparticles, Nanophotonic Mater. XII. 9545(2015) 95450Z. 10.1117/12.2188677
- [10] S. P. Tallósy, L. Janovák, J. Ménesi, E. Nagy, Á. Juhász, L. Balázs et al. Investigation of the antibacterial effects of silver-modified TiO₂ and ZnO plasmonic photocatalysts embedded in polymer thin films, Environ. Sci. Pollut. Res. 21(19) (2014) 11155–11167. 10.1007/s11356-014-2568-6
- [11] V. J. Babu, S. Vempati, T. Uyar, S. Ramakrishna. Review of one-dimensional and two-dimensional nanostructured materials for hydrogen generation, Phys. Chem. Chem. Phys. 17(5) (2015) 2960–2986. 10.1039/c4cp04245j
- [12] S. Y. Lee, S. J. Park. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, J. Ind. Eng. Chem. 19(6) (2013) 1761–1769. 10.1016/j.jiec.2013.07.012
- [13] K. G. Yim, S. M. Jeon, M. S. Kim, S. Kim, G. Nam, D. Y. Lee et al. ZnO nanorods on nanofibrous ZnO seed layers by hydrothermal method and their annealing effects, Acta Phys. Pol. A. 121(1) (2012) 214–216. 10.12693/APhysPolA.121.214
- [14] D. Upadhaya, P. Kumar, D. Dhar Purkayastha. Superhydrophobic ZnO/TiO₂ heterostructure with significantly enhanced photocatalytic activity, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30(11) (2019) 10399–10407. 10.1007/s10854-019-01381-2
- [15] S. Zarei, M. Hasheminasari, S. M. Masoudpanah, J. Javadpour. Photocatalytic properties of ZnO/SnO₂ nanocomposite films: role of morphology, J. Mater. Res. Technol. 17(2022) 2305–2312. 10.1016/j.jmrt.2022.01.126
- [16] Q. Jiang, X. Zhang, J. You. SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells, 14(31) (2018) 1–14. 10.1002/sml.201801154
- [17] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G. M. Rignanese, X. Gonze. Identification and

design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides, Nat. Commun. 4(2013) 1–7. 10.1038/ncomms3292

- [18] A. Tumuluri, K. Lakshun Naidu, K. C. James Raju. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO₃ thin films, Int. J. ChemTech Res. 6(6) (2014) 3353–3356.
- [19] A. S. Hassanien, A. A. Akl. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, Superlattices Microstruct. 89(2016) 153–169. 10.1016/j.spmi.2015.10.044
- [20] M. Cesaria, A. P. Caricato, M. Martino. Realistic absorption coefficient of ultrathin films, J. Opt. (United Kingdom). 14(10) (2012) 10.1088/2040-8978/14/10/105701
- [21] K. Krane. *Modern Physics*, Third Ed., , John Wiley & Sons, Inc., 2012
- [22] R. E. Hummel. *Electronic Properties of Materials*, Vol. 53, 2019
- [23] B. Kumar, B. K. Kaushik, Y. S. Negi. Perspectives and challenges for organic thin film transistors: Materials, devices, processes and applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 25(1) (2014) 1–30. 10.1007/s10854-013-1550-2
- [24] L. Feng, J. V. Anguita, W. Tang, J. Zhao, X. Guo, S. R. P. Silva. Room Temperature Grown High-Quality Polymer-Like Carbon Gate Dielectric for Organic Thin-Film Transistors, Adv. Electron. Mater. 2(3) (2016) 10.1002/aelm.201500374
- [25] S. V. Vegesna, V. J. Bhat, D. Bürger, J. Dellith, I. Skorupa, O. G. Schmidt et al. Increased static dielectric constant in ZnMnO and ZnCoO thin films with bound magnetic polarons, Sci. Rep. 10(1) (2020) 1–11. 10.1038/s41598-020-63195-1
- [26] A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta. Dielectric dispersion of rf Sputter-deposited SnO₂, ZnO, WO₃ thin films using surface plasmon resonance technique, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 22(6) (2015) 3529–3535. 10.1109/TDEI.2015.005279
- [27] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska et al. Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods, J. Nanomater. 2014(2014)

10.1155/2014/124814

- [28] B. Gerlach, J. Wüsthoff, M. Dzero, M. Smondyrev. Exciton binding energy in a quantum well, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58(16) (1998) 10568–10577. 10.1103/PhysRevB.58.10568
- [29] Y. Wang, J. Ma, F. Ji, X. Yu, H. Ma. Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering, *J. Lumin.* 114(1) (2005) 71–76. 10.1016/j.jlumin.2004.12.003
- [30] S. Sidhik, S. S. Panikar, C. R. Pérez, T. L. Luke, R. Carriles, S. C. Carrera et al. Interfacial Engineering of TiO₂ by Graphene Nanoplatelets for High-Efficiency Hysteresis-free Perovskite Solar Cells, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6(11) (2018) 15391–15401. 10.1021/acssuschemeng.8b03826
- [31] O. Olvera-Neria, R. García-Cruz, J. Gonzalez-Torres, L. M. García-Cruz, J. L. Castillo-Sánchez, E. Poulain. Strongly Bound Frenkel Excitons on TiO₂ Nanoparticles: An Evolutionary and DFT Approach, *Int. J. Photoenergy.* 2024(2024) 10.1155/2024/4014216
- [32] S. S. Shin, S. J. Lee, S. I. Seok. Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells, *APL Mater.* 7(2) (2019) 10.1063/1.5055607
- [33] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, Vol. 1, 2005
- [34] R. F. Pierret, J. G. Copyeditor. *Semiconductor Device Fundamentals*, 1996
- [35] Z. Li, P. Graziosi, N. Neophytou. Electron and Hole Mobility of SnO₂ from Full-Band Electron–Phonon and Ionized Impurity Scattering Computations, 12(11) (2022) 1–11. 10.3390/cryst12111591
- [36] T. S. Krasienapibal, T. Fukumura, Y. Hirose, T. Hasegawa. Improved room temperature electron mobility in self-buffered anatase TiO₂ epitaxial thin film grown at low temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53(9) (2014) 10.7567/JJAP.53.090305
- [37] N. A. Jayah, H. Yahaya, M. R. Mahmood, T. Terasako, K. Yasui, A. M. Hashim. High electron mobility and low carrier concentration of hydrothermally grown ZnO

- thin films on seeded a-plane sapphire at low temperature, *Nanoscale Res. Lett.* 10(1) (2015) 1–10. 10.1186/s11671-014-0715-0
- [38] B. Enright, D. Fitzmaurice. Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film, *J. Phys. Chem.* 100(3) (1996) 1027–1035. 10.1021/jp951142w
- [39] Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner. ZnO : growth, doping & processing, (June 2004) (2008) 34–40.
- [40] R. E. Hummel. *Electronic Properties of Materials*, Springer, 2005
- [41] H. Ibach, H. Lüth. *Solid State Physics (Springer 2003)*, 2003
- [42] M. Tachiya, K. Seki. Theory of bulk electron-hole recombination in a medium with energetic disorder, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82(8) (2010) 1–8. 10.1103/PhysRevB.82.085201
- [43] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S. H. Wei. Multi-component transparent conducting oxides: Progress in materials modelling, *J. Phys. Condens. Matter.* 23(33) (2011) 10.1088/0953-8984/23/33/334210
- [44] S. Guerra-Rodríguez, E. Rodríguez, D. N. Singh, J. Rodríguez-Chueca. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review, 10(12) (2018) 10.3390/w10121828
- [45] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions, *Adv. Mater.* 28(10) (2016) 1917–1933. 10.1002/adma.201503270
- [46] A. Zaleska. Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents Eng.* 2(3) (2008) 157–164. 10.2174/187221208786306289
- [47] P. V. Laxma Reddy, B. Kavitha, P. A. Kumar Reddy, K. H. Kim. TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review, *Environ. Res.* 154(December 2016) (2017) 296–303. 10.1016/j.envres.2017.01.018

- [48] K. A. Chavarría-Castillo, P. Amézaga-Madrid, O. Esquivel-Pereyra, W. Antúnez-Flores, P. Pizá Ruiz, M. Miki-Yoshida. Synthesis and Microstructural Characterization of SnO₂:F Thin Films Deposited by AACVD, *Mater. Res.* 19(suppl 1) (2016) 97–102. 10.1590/1980-5373-mr-2016-0350
- [49] B. Cojocar, D. Avram, V. Kessler, V. Parvulescu, G. Seisenbaeva, C. Tiseanu. Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped, *Sci. Rep.* 7(1) (2017) 4–12. 10.1038/s41598-017-09026-2
- [50] Q. J. Liu, Z. T. Liu, L. P. Feng. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO₂ and SnO, *Comput. Mater. Sci.* 47(4) (2010) 1016–1022. 10.1016/j.commatsci.2009.11.038
- [51] S. Das, V. Jayaraman. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors, *Prog. Mater. Sci.* 66(2014) 112–255. 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003
- [52] K. A. Adegoke, M. Iqbal, H. Louis, S. U. Jan, A. Mateen, O. S. Bello. Photocatalytic Conversion of CO₂ Using ZnO Semiconductor by Hydrothermal Method, *Pakistan J. Anal. Environ. Chem.* 19(1) (2018) 1–27. 10.21743/pjaec/2018.06.01
- [53] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski. Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel)*. 7(4) (2014) 2833–2881. 10.3390/ma7042833
- [54] M. Zapata-Torres, J. L. Fernández-Muñoz, E. Hernández-Rodríguez, R. Mis-Fernández, V. Rejon, J. L. Peña et al. Study on the ITO/ZnO interface and its effect on CdS/CdTe solar cell performance, *Superf. y Vacío*. 28(2) (2015) 61–65.
- [55] C. G. Granqvist. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, *Thin Solid Films*. 564(2014) 1–38. 10.1016/j.tsf.2014.02.002
- [56] J. Park, P. R. Deshmukh, Y. Sohn, W. G. Shin. ZnO-TiO₂ core-shell nanowires decorated with Au nanoparticles for plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Alloys Compd.* 787(2019) 1310–1319. 10.1016/j.jallcom.2019.02.061
- [57] L. Dyshlyuk, O. Babich, S. Ivanova, N. Vasilchenko, V. Atuchin, I. Korolkov et al.

- Antimicrobial potential of ZnO, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles in protecting building materials from biodegradation, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 146(October 2019) (2020) 10.1016/j.ibiod.2019.104821
- [58] S. Pang, Y. He, R. Zhong, Z. Guo, P. He, C. Zhou et al. Multifunctional ZnO/TiO₂ nanoarray composite coating with antibacterial activity, cytocompatibility and piezoelectricity, *Ceram. Int.* 45(10) (2019) 12663–12671. 10.1016/j.ceramint.2019.03.076
- [59] and J. T. W. C. Ekuma, D. Bagayoko, G.L. Zhao, L. Franklin, Department. First Principle Study of Electronic Structures of W-Cds, Zb-Cds , W-Zno and Ferro-Nano2, *African J. Phys.* 3(January) (2010) 31–50.
- [60] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed. Photocatalytic TiO₂/carbon nanotube nanocomposites for environmental applications: An overview and recent developments, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 22(5) (2014) 471–509. 10.1080/1536383X.2012.690458
- [61] M. M. Tavakoli, P. Yadav, R. Tavakoli, J. Kong. Surface Engineering of TiO₂ ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability, *Adv. Energy Mater.* 8(23) (2018) 1–9. 10.1002/aenm.201800794
- [62] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(38) (2014) 20382–20386. 10.1039/c4cp02201g
- [63] C.-P. Lin, H. Chen, A. Nakaruk, P. Koshy, C. C. Sorrell. Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films, 34(2013) 627–636. 10.1016/j.egypro.2013.06.794
- [64] J. Ryu, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, B. K. Lee, J. H. Choi et al. Porous photocatalytic TiO₂ thin films by aerosol deposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 93(1) (2010) 55–58. 10.1111/j.1551-2916.2009.03391.x
- [65] T. Saidani, M. Zaabat, M. S. Aida, R. Barille, M. Rasheed, Y. Almohamed. Influence

- of precursor source on sol–gel deposited ZnO thin films properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(13) (2017) 9252–9257. 10.1007/s10854-017-6660-9
- [66] E. Widyastuti, J. L. Hsu, Y. C. Lee. Insight on Photocatalytic and Photoinduced Antimicrobial Properties of ZnO Thin Films Deposited by HiPIMS through Thermal Oxidation, 12(3) (2022) 10.3390/nano12030463
- [67] A. Di Mauro, M. E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 69(March) (2017) 44–51. 10.1016/j.mssp.2017.03.029
- [68] S. Kim, H. K. Chang, K. B. Kim, H. J. Kim, H. N. Lee, T. J. Park et al. Highly porous SnO₂/TiO₂ heterojunction thin-film photocatalyst using gas-flow thermal evaporation and atomic layer deposition, 11(10) (2021) 10.3390/catal11101144
- [69] R. Dhanalakshmi, A. Pandikumar, R. Ramaraj. Functionalized silicate supported TiO₂-ZnO nanocomposite film and it's application in simultaneous photocatalytic degradation of toxic molecules, *Mater. Sci. Forum.* 764(2013) 255–265. 10.4028/www.scientific.net/MSF.764.255
- [70] P. Kongsong, L. Sikong, S. Niyomwas, V. Rachpech. Photocatalytic antibacterial performance of glass fibers thin film coated with N-doped SnO₂/TiO₂, *Sci. World J.* 2014(2014) 10.1155/2014/869706
- [71] Z. Xiong, J. Ma, W. J. Ng, T. D. Waite, X. S. Zhao. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification, *Water Res.* 45(5) (2011) 2095–2103. 10.1016/j.watres.2010.12.019
- [72] A. M. Hussein, A. V. Iefanova, R. T. Koodali, B. A. Logue, R. V. Shende. Interconnected ZrO₂ doped ZnO/TiO₂ network photoanode for dye-sensitized solar cells, 4(2018) 56–64. 10.1016/j.egy.2018.01.007
- [73] E. Barajas-Ledesma, M. L. García-Benjume, I. Espitia-Cabrera, A. Bravo-Patiño, F. J. Espinoza-Beltrán, J. Mostaghimi et al. Photocatalytic activity of Al₂O₃-doped TiO₂ thin films activated with visible light on the bacteria *Escherichia coli*, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 174(1–3) (2010) 74–79.

10.1016/j.mseb.2010.03.024

- [74] G. W. An, M. A. Mahadik, G. Piao, W. S. Chae, H. Park, M. Cho et al. Hierarchical $\text{TiO}_2 @\text{In}_2\text{O}_3$ heteroarchitecture photoanodes: Mechanistic study on interfacial charge carrier dynamics through water splitting and organic decomposition, *Appl. Surf. Sci.* 480(December 2018) (2019) 1–12. 10.1016/j.apsusc.2019.02.196
- [75] A. Cerdán Pasarán, T. López-Luke, I. Zarazúa, E. De la Rosa, R. Fuentes-Ramírez, K. C. Sanal et al. Co-sensitized TiO_2 electrodes with different quantum dots for enhanced hydrogen evolution in photoelectrochemical cells, *J. Appl. Electrochem.* 49(5) (2019) 475–484. 10.1007/s10800-019-01299-x
- [76] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.* 22(8) (2004) 969–976. 10.1038/nbt994
- [77] Q. Zhong, M. Cao, H. Hu, D. Yang, M. Chen, P. Li et al. One-pot synthesis of highly stable $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles, *ACS Nano.* 12(8) (2018) 8579–8587. 10.1021/acsnano.8b04209
- [78] Z. H. Ibupoto, M. A. Abbasi, X. Liu, M. S. Alsalhi, M. Willander. The synthesis of NiO/TiO_2 heterostructures and their valence band offset determination, *J. Nanomater.* 2014(2014) 10.1155/2014/928658
- [79] T. Aarthi, G. Madras. Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano- TiO_2 , (2007) 7–14.
- [80] D. Zhang. Heterogeneous photocatalytic removal and reaction kinetics of Rhodamine-B dye with Au loaded TiO_2 nanohybrid catalysts, *Polish J. Chem. Technol.* 14(2) (2012) 42–48. 10.2478/v10026-012-0069-2
- [81] M. Wang, Y. Hu, J. Han, R. Guo, H. Xiong, Y. Yin. TiO_2/NiO hybrid shells: P-n junction photocatalysts with enhanced activity under visible light, *J. Mater. Chem. A.* 3(41) (2015) 20727–20735. 10.1039/c5ta05839b
- [82] X. Zhou, J. Wu, Q. Li, T. Zeng, Z. Ji, P. He et al. Carbon decorated $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

- heterostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *J. Catal.* 355(2017) 26–39. 10.1016/j.jcat.2017.09.006
- [83] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei et al. Photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ composite nanoparticles modified with PVP, *J. Colloid Interface Sci.* 542(2019) 296–307. 10.1016/j.jcis.2019.02.026
- [84] A. Kambur, G. S. Pozan, I. Boz. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116(2012) 149–158. 10.1016/j.apcatb.2011.12.012
- [85] L. Zhang, M. Qin, W. Yu, Q. Zhang, H. Xie, Z. Sun et al. Heterostructured TiO₂/WO₃ Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Toluene under Visible Light, *J. Electrochem. Soc.* 164(14) (2017) H1086–H1090. 10.1149/2.0881714jes
- [86] S. Sood, A. Umar, S. K. Mehta, S. K. Kansal. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 450(2015) 213–223. 10.1016/j.jcis.2015.03.018
- [87] X. F. Lei, X. X. Xue, H. Yang. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 321(2014) 396–403. 10.1016/j.apsusc.2014.10.045
- [88] M. Malika, C. V. Rao, R. K. Das, A. S. Giri, A. K. Golder. Evaluation of bimetal doped TiO₂ in dye fragmentation and its comparison to mono-metal doped and bare catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 368(3) (2016) 316–324. 10.1016/j.apsusc.2016.01.230
- [89] P. Zhang, X. Li, X. Wu, T. Zhao, L. Wen. Influence of In³⁺-doping and Ag⁰-depositing on the visible-light-induced photocatalytic activity of TiO₂, *J. Alloys Compd.* 673(2016) 405–410. 10.1016/j.jallcom.2016.03.004
- [90] M. Janczarek, A. Zielińska-Jurek, I. Markowska, J. Hupka. Transparent thin films of Cu-TiO₂ with visible light photocatalytic activity, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14(3) (2015) 591–596. 10.1039/c4pp00271g

- [91] B. M. Al-shabander, E. A. A.- Ajaj. Study the photocatalytic behavior of TiO₂ nanoparticles doped with Ni synthesized by sol- gel method, 5(2) (2016) 37–42.
- [92] V. T. Chebrolu, H. J. Kim. Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: An inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode, J. Mater. Chem. C. 7(17) (2019) 4911–4933. 10.1039/c8tc06476h
- [93] Q. Du, J. Ma, X. Shao, W. Wang, G. Tian. Core-shell structured TiO₂@In₂O₃ for highly active visible-light photocatalysis, Chem. Phys. Lett. 714(2019) 208–212. 10.1016/j.cplett.2018.11.004
- [94] V. Zardetto, B. L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M. A. Verheijen, R. Andriessen et al. Atomic layer deposition for perovskite solar cells: Research status, opportunities and challenges, Sustain. Energy Fuels. 1(1) (2017) 30–55. 10.1039/c6se00076b
- [95] M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner. Quantum confinement effects in semiconductor clusters, J. Chem. Phys. 95(11) (1991) 8309–8322. 10.1063/1.461258
- [96] D. Perednis, L. J. Gauckler. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, (2005) 103–111.
- [97] G. Cao. Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition, J. Phys. Chem. B. 108(52) (2004) 19921–19931. 10.1021/jp040492s
- [98] Z. Li, Y. Zhou, R. Sun, Y. Xiong, H. Xie, Z. Zou. Nanostructured SnO₂ photoanode-based dye-sensitized solar cells, Chinese Sci. Bull. 59(18) (2014) 2122–2134. 10.1007/s11434-013-0079-3
- [99] T. Ling, J. G. Song, X. Y. Chen, J. Yang, S. Z. Qiao, X. W. Du. Comparison of ZnO and TiO₂ nanowires for photoanode of dye-sensitized solar cells, J. Alloys Compd. 546(2013) 307–313. 10.1016/j.jallcom.2012.08.030
- [100] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, K. Ravichandran. Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application, J. Saudi Chem. Soc. 19(5) (2015) 589–594. 10.1016/j.jscs.2015.05.002

- [101] G. S. Selopal, H. Zhao, Z. M. Wang, F. Rosei. Core/Shell Quantum Dots Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 30(13) (2020) 1–21. 10.1002/adfm.201908762
- [102] S. J. Limmer, S. V. Cruz, G. Z. Cao. Films and nanorods of transparent conducting oxide ITO by a citric acid sol route, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 79(3) (2004) 421–424. 10.1007/s00339-004-2738-3
- [103] J. Epp. *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*, Elsevier Ltd, 2016
- [104] R. Asmatulu, W. S. Khan. Characterization of electrospun nanofibers, *Synth. Appl. Electrospun Nanofibers.* (2019) 257–281. 10.1016/b978-0-12-813914-1.00013-4
- [105] S. Lakio. *Towards Real-Time Understanding of Processes in Pharmaceutical Powder Technology*, 2010
- [106] S. Zak, C. O. W. Trost, P. Kreiml, M. J. Cordill. Accurate measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation, *J. Mater. Res.* 37(7) (2022) 1373–1389. 10.1557/s43578-022-00541-1
- [107] M. I. Khan, K. A. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, H. S. Althobaiti. Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Results Phys.* 7(January) (2017) 651–655. 10.1016/j.rinp.2016.12.029
- [108] Y. Natsume, H. Sakata. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films.* 372(1) (2000) 30–36. 10.1016/S0040-6090(00)01056-7
- [109] K. Kaviyarasu, C. Maria Magdalane, K. Kanimozhi, J. Kennedy, B. Siddhardha, E. Subba Reddy et al. Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 173(2017) 466–475. 10.1016/j.jphotobiol.2017.06.026
- [110] P. Serrini, V. Briois, M. C. Horrillo, A. Traverse, L. Manes. Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensors, *Thin Solid Films.* 304(1–2) (1997) 113–122. 10.1016/S0040-6090(97)00219-8
- [111] A. Y. El-Etre, S. M. Reda. Characterization of nanocrystalline SnO₂ thin film

- fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application, *Appl. Surf. Sci.* 256(22) (2010) 6601–6606. 10.1016/j.apsusc.2010.04.055
- [112] S. Mihaiu, A. Toader, I. Atkinson, O. C. Mocioiu, C. Hornoiu, V. S. Teodorescu et al. Advanced ceramics in the SnO₂-ZnO binary system, *Ceram. Int.* 41(3) (2015) 4936–4945. 10.1016/j.ceramint.2014.12.056
- [113] Z. L. Guo, J. Zhuang, Z. Ma, H. R. Xia, Q. X. Wen, X. Y. Luo et al. Enhanced electron extraction using ZnO/ZnO-SnO₂ solid double-layer photoanode thin films for efficient dye sensitized solar cells, *Thin Solid Films.* 684(May) (2019) 1–8. 10.1016/j.tsf.2019.05.034
- [114] J. C. Li, X. Y. Hou, Q. Cao. Effect of Zn/Sn ratio on structure and properties of ZnO-SnO₂ nanocomposite films, *J. Alloys Compd.* 611(2014) 219–224. 10.1016/j.jallcom.2014.05.124
- [115] J. Lee, S. C. Lee, C. S. Hwang, J. H. Choi. Thermodynamic stability of various phases of zinc tin oxides from ab initio calculations, *J. Mater. Chem. C.* 1(39) (2013) 6364–6374. 10.1039/c3tc30960f
- [116] N. Manjula, G. Selvan. Synthesis, structural and electrical characterizations of SnO₂ nanoparticles, *Mater. Renew. Sustain. Energy.* 6(4) (2017) 10.1007/S40243-017-0106-4
- [117] T. Zhou, M. Hu, J. He, R. Xie, C. An, C. Li et al. Enhanced catalytic performance of zinc oxide nanorods with crystal plane control, *Appl. Phys. Lett.* 154(36) (2019) 5526–5532. 10.1039/c9ce01073d
- [118] M. D. Tyona. A theoretical study on spin coating technique, *Adv. Mater. Res.* 2(4) (2013) 195–208. 10.12989/amr.2013.2.4.195
- [119] M. H. Nazir, Z. A. Khan. A review of theoretical analysis techniques for cracking and corrosive degradation of film-substrate systems, *Eng. Fail. Anal.* 72(2017) 80–113. 10.1016/j.engfailanal.2016.11.010
- [120] D. C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, D. J. Park, J. Y. Lee. Effects of buffer layer

thickness on growth and properties of ZnO nanorods grown by metalorganic chemical vapour deposition, *Nanotechnology*. 18(1) (2007) 10.1088/0957-4484/18/1/015603

- [121] M. Ohyama, H. Kouzuka, T. Yoko. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films*. 306(1) (1997) 78–85. 10.1016/S0040-6090(97)00231-9
- [122] M. Yilmaz, G. Turgut. Titanium doping effect on the characteristic properties of sol-gel deposited ZnO thin films, *Kov. Mater.* 53(5) (2015) 333–339. 10.4149/km-2015-5-333
- [123] D. Winarski, F. Selim. *Synthesis of Conductive Sol-Gel ZnO Films and Development of ZnO Printed Electronics*, in *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*, IntechOpen, 2019,
- [124] J. H. Maeng, D. H. Kim, S. M. Park, H. J. Kim. The effect of chemical treatment on the strength and transmittance of soda-lime cover glass for mobile, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 15(9) (2014) 1779–1783. 10.1007/s12541-014-0529-0
- [125] N. Nagayasamy, S. Gandhimathination, V. Veerasamy. The Effect of ZnO Thin Film and Its Structural and Optical Properties Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method, *Open J. Met.* 03(02) (2013) 8–11. 10.4236/ojmetal.2013.32a2002
- [126] Q. Abbas. Understanding the UV-Vis Spectroscopy for Nanoparticles, *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.* (2019)
- [127] A. D. Bhagwat, S. S. Sawant, B. G. Ankamwar, C. M. Mahajan. Synthesis of nanostructured tin oxide (SnO₂) powders and thin films by sol-gel method, *J. Nano-Electron. Phys.* 7(4) (2015) 7–10.
- [128] D. Ginley. *Handbook of Transparent Conductors*, Springer, 2018
- [129] C. M. Jones, B. Dai, J. Price, J. Li, M. Pearl, B. Soltmann et al. A new multivariate optical computing microelement and miniature sensor for spectroscopic chemical

sensing in harsh environments: Design, fabrication, and testing, 19(3) (2019) 1–13.
10.3390/s19030701

- [130] D. Haridas, A. Chowdhuri, K. Sreenivas, V. Gupta. Effect of thickness of platinum catalyst clusters on response of SnO₂ thin film sensor for LPG, *Sensors Actuators, B Chem.* 153(1) (2011) 89–95. 10.1016/j.snb.2010.10.013
- [131] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux. PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 73(1) (2001) 27–34. 10.1016/S0925-4005(00)00603-1
- [132] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf. Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air, *Appl. Surf. Sci.* 256(7) (2010) 2252–2258. 10.1016/j.apsusc.2009.10.047
- [133] M. Epifani, M. Alvisi, L. Mirengi, G. Leo, P. Siciliano, L. Vasaneli. Sol-Gel Processing and Characterization of Pure and Metal-Doped SnO₂ Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 84(1) (2001) 48–54. 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00606.x
- [134] G. Nagaraju, Udayabhanu, Shivaraj, S. A. Prashanth, M. Shastri, K. V. Yathish et al. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial, *Mater. Res. Bull.* 94(2017) 54–63. 10.1016/j.materresbull.2017.05.043
- [135] T. Sahoo, M. Kim, M. H. Lee, L. W. Jang, J. W. Jeon, J. S. Kwak et al. Nanocrystalline ZnO thin films by spin coating-pyrolysis method, *J. Alloys Compd.* 491(1–2) (2010) 308–313. 10.1016/j.jallcom.2009.10.153
- [136] M. H. Habibi, B. Karimi. Preparation, characterization, and application of zinc oxide nanoparticles by sol-gel pyrolysis method: Influence of annealing temperature on crystalline phases, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 44(9) (2014) 1291–1298. 10.1080/15533174.2013.801856
- [137] S. Roy, N. Tripathy, D. Pradhan, P. K. Sahu, J. P. Kar. Electrical characteristics of dip coated TiO₂ thin films with various withdrawal speeds for resistive switching applications, *Appl. Surf. Sci.* 449(March) (2018) 181–185.

10.1016/j.apsusc.2018.01.207

- [138] A. Daway Thamir, A. J. Haider, G. A. Ali. Preparation of Nanostructure TiO_2 at Different Temperatures by Pulsed Laser Deposition as Solar Cell, Eng. & Tech. Journal. 4(2) (2016) 3.
- [139] L. S. Chougala, M. S. Yatnatti, R. K. Linganagoudar, R. R. Kamble, J. S. Kadadevarmath. A simple approach on synthesis of TiO_2 nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells, J. Nano- Electron. Phys. 9(4) (2017) 10.21272/jnep.9(4).04005
- [140] C. A. Schuh. Nanoindentation studies of materials, Mater. Today. 9(5) (2006) 32–40. 10.1016/S1369-7021(06)71495-X
- [141] E. A. Villegas, R. Parra, L. Ramajo. Integral nanoindentation evaluation of TiO_2 , SnO_2 , and ZnO thin films deposited via spray-pyrolysis on glass substrates, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30(2) (2019) 1360–1365. 10.1007/s10854-018-0404-3
- [142] C. C. Li, Z. H. Liu, C. T. Pan, J. K. Tseng, H. L. Huang, S. W. Mao. Study of thin film adhesion properties of multilayer flexible electronics composites, 2012 7th IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst. NEMS 2012. 2(2012) 725–728. 10.1109/NEMS.2012.6196877
- [143] A. C. Fischer-Cripps. Nanoindentation Tetsting, (2011) 21–38. 10.1007/978-1-4419-9872-9
- [144] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, E. Prociow, M. Mazur, F. Placido et al. Hardness of nanocrystalline TiO_2 thin films, J. Nano Res. 18–19(2012) 195–200. 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.195
- [145] E. Kamenar, M. Percic, S. Zelenika, I. Šaric, D. Jardas, P. Gljušćic. LFM characterization of TiO_2 films on a nanoindenter, 36th Danubia Adria Symp. Adv. Exp. Mech. DAS 2019. (September) (2019) 33–34.
- [146] L. Borgese, M. Gelfi, E. Bontempi, P. Goudeau, G. Geandier, D. Thiaudière et al. Young modulus and Poisson ratio measurements of TiO_2 thin films deposited with

- Atomic Layer Deposition, *Surf. Coatings Technol.* 206(8–9) (2012) 2459–2463.
10.1016/j.surfcoat.2011.10.050
- [147] G. Worms, B. H. Sassi, H. Campagna, S. E. Beam, S. F. Elements, M. Assas et al. *International Review of Mechanical Engineering*, (2007)
- [148] Q. Gao, H. Jiang, M. Li, P. Lu, X. Lai, X. Li et al. Improved mechanical properties of SnO₂:F thin film by structural modification, *Ceram. Int.* 40(2) (2014) 2557–2564.
10.1016/j.ceramint.2013.08.082
- [149] D. Melgoza, A. Hernández-Ramírez, J. M. Peralta-Hernández. Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8(5) (2009) 596–599.
10.1039/b817287k
- [150] P. Paul, S. S. Mati, S. C. Bhattacharya, G. S. Kumar. Exploring the interaction of phenothiazinium dyes methylene blue, new methylene blue, azure A and azure B with tRNAPhe: Spectroscopic, thermodynamic, voltammetric and molecular modeling approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19(9) (2017) 6636–6653.
10.1039/c6cp07888e
- [151] M. Hautefeuille, J. Hernández-Cordero. *UV–VIS Spectroscopy*, 2021
- [152] D. Heger, J. Jirkovský, P. Klán. Aggregation of methylene blue in frozen aqueous solutions studied by absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. A.* 109(30) (2005) 6702–6709. 10.1021/jp050439j
- [153] H. Chen, N. Chen, Y. Gao, C. Feng. Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetically recoverable Fe₃O₄/Ag₆Si₂O₇ under simulated visible light, *Powder Technol.* 326(2018) 247–254. 10.1016/j.powtec.2017.12.029
- [154] S. T. T. Le, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk. Photocatalytic reactor for organic compound removal using photocatalytic mechanism, *Bull. Mater. Sci.* 39(2) (2016) 569–572. 10.1007/s12034-016-1158-2
- [155] C. Rosiles-Perez, J. Lambert, A. Alatorre-Ordaz, J. A. Gutierrez, T. López-Luke, R.

Ramirez-Fuentes et al. Luminescent $Cd_{1-x}Zn_xS$ quantum dots synthesized by a nanoemulsion method, assisted by an ultrasonic probe, *J. Lumin.* 184(2017) 123–129. 10.1016/j.jlumin.2016.12.007

[156] J. Pan, L. N. Quan, Y. Zhao, W. Peng, B. Murali, S. P. Sarmah et al. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering, *Adv. Mater.* 28(39) (2016) 8718–8725. 10.1002/adma.201600784

[157] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114(19) (2014) 9919–9986. 10.1021/cr5001892