



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



Síntesis y caracterización de TiO₂/CZTS para aplicaciones fotocatalíticas

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

Lic. Física. Isidro Hernández Pérez

Directores Internos:

Dr. Cristino Ricardez Jiménez (DACB – UJAT)

Dr. Erik Ramírez Morales (DAIA – UJAT)

Cunduacán, Tabasco, México. 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

31 de mayo de 2018

Lic. Isidro Hernández Pérez

Maestría en Ciencias con orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Síntesis y caracterización de TiO_2/CZTS para aplicaciones fotocatalíticas**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

CARTA AUTORIZACIÓN

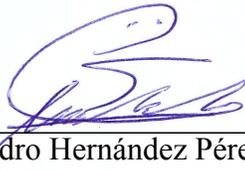
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TiO₂/CZTS PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 28 días del mes de enero del año 2019.

AUTORIZO



Isidro Hernández Pérez

Tesista

Agradecimientos:

- ❖ *A mi Dios creador de todo.*
- ❖ *A mi alma mater la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por darme la oportunidad de realizar mis estudios en dicha institución.*
- ❖ *Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el apoyo económico brindado para poder realizar mi estudio de posgrado.*
- ❖ *Al Dr. Erik Ramírez Morales y al Dr. Cristino Ricardez Jiménez por ser mis dos guías durante el trayecto de mi posgrado, por sus consejos, por todo su apoyo, por sus tiempos dedicados. Gracias.*
- ❖ *A la Dra. Lizeth Rojas, al Dr. German Pérez, al Dr. Manuel Acosta, y a todos los doctores que impartieron las clases en el tiempo que duró mi estudio posgrado, por sus consejos y por las herramientas proporcionadas para llevar a cabo la finalización de mi proyecto de tesis.*
- ❖ *A mis grandes amigos: M.C. Alejandro De la Rosa, M.C. Rubén De la Cruz, M.C. Erick C. De la Cruz, Lic. Lenin Badal, M.C. Juan Carlos Solís... y a todos los que me faltan. Gracias por su amistad y por su apoyo incondicional.*
- ❖ *A mis padres, hermanos y toda mi familia por apoyarme en todas mis metas y proyectos.*

Dedicatoria

A mi esposa, Ana María.

Eres la razón de mí sonreír, mi soporte en lo sentimental, te doy gracias por ese infinito amor que me brindas, por el calor de tus brazos para cobijarme, porque siempre has creído en mí y por tanto tiempo compartido juntos. Te amo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice

Introducción.....	3
Capítulo I. Conceptos Generales.....	8
1.1 Niveles de energía.....	9
1.2 Semiconductores.....	11
1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	13
1.2.2 Semiconductores tipo n y p.....	13
1.3 El Dióxido de titanio TiO_2	15
1.4 Sulfuros metálicos.....	17
1.4.1 Compuesto Cu_2ZnSnS_4 (CZTS).....	20
1.5 Técnicas de preparación de películas delgadas.....	21
1.5.1 Evaporación térmica en alto vacío.....	22
1.5.2 Método sol – gel.....	24
1.5.3 Método Dip – Coating.....	26
1.6 Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis Heterogénea.....	27
1.7 Fenol.....	30
Capítulo II. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización.....	32
2.1 Técnicas de caracterización.....	33
2.1.1 Difracción de rayos X.....	33
2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	35
2.1.3 Microanálisis por sonda de electrones (EDS).....	36
2.1.4 Espectroscopia ultravioleta- visible (UV-Vis).....	37
2.1.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	38
2.1.6 Espectroscopía RAMAN.....	39
2.2 Metodología: limpieza de los sustratos.....	40
2.3 Síntesis de las películas delgadas de TiO_2 preparadas por el método de sol – gel asistido por la técnica de Dip – Coating.....	41
2.4 Síntesis de las películas delgadas de CZTS (Cu_2ZnSnS_4) obtenidas por el método de Co – evaporación térmica.....	43
2.5 Preparación de películas delgadas de TiO_2 /CZTS.....	46
2.6 Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas de: TiO_2 , CZTS, TiO_2 /CZTS.....	46

Capítulo III. Análisis de resultados y discusión	48
3.1 Películas delgadas de Dióxido de Titanio.....	49
3.1.1 Espectrofotometría UV – Vis	49
3.1.2 Difracción de rayos X	51
3.1.3 Raman.....	52
3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión TEM.....	53
3.2 Películas delgadas de Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS)	54
3.2.1 Espectrofotometría UV – VIS	54
3.2.2 Difracción de Rayos X.....	56
3.2.3 Espectroscopia Raman	57
3.2.4 SEM	60
3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión TEM.....	61
3.3 Composito TiO ₂ /CZTS.....	62
3.3.1 Difracción de rayos X	62
3.3.2 Raman.....	63
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido SEM.....	64
3.3.4 EDS.....	65
3.3.5 TEM.....	67
3.4 Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas.....	68
Capítulo IV. Conclusiones	71
Referencias	76

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Introducción

Desde finales de la década de los 80 las políticas de control de contaminación al medio ambiente han cambiado sustancialmente, debido a la acumulación de agentes que deterioran y afectan directamente a los recursos naturales, es por ello que las organizaciones medioambientales intentan poner cada vez más énfasis a esta gran problemática, dando nuevos giros a tratar de buscar nuevas estrategias que proporcionen la solución para la eliminación de los contaminantes que con los estudios actuales se han demostrado que son dañinos para los seres vivos y esto debido a la concentración con la que se encuentran en el medio [1].

La manera de reducir la acumulación de contaminantes que a gran escala se presenta actualmente en nuestra década, ha dado como alternativa buscar el desarrollo de nuevas tecnologías que puedan cambiar las políticas medioambientales en comparación con los antiguos métodos para controlar los desechos de las grandes industrias, esto ha proporcionado el surgimiento y combinación de nuevos conocimientos para elaborar materiales que sean más amigables con el medio ambiente, reduciendo así un mayor porcentaje de desechos contaminantes [2].

Actualmente se puede decir que la contaminación que ejercemos los seres humanos sobre las fuentes hídricas y atmosféricas son unos de los problemas que necesitan la mayor atención ya que cada vez son más grave y esto es a lo que se enfrenta nuestra sociedad. Los efectos negativos que causa dicha contaminación son cada vez más impactantes para las nuevas generaciones y por ello son motivo suficiente para actuar e intentar reducir los niveles de contaminantes en nuestras ciudades [3]. De las grandes aportaciones que ha brindado la comunidad científica debido al gran interés y con la nueva revolución por buscar una solución y compensar el gran daño que ha sufrido nuestro planeta azul, se puede decir que para controlar la emisión de gases y producción de contaminantes que afecten el suelo se toman en cuenta tres prácticas promisorias a corto plazo: producción más limpia, ecología industrial y cero emisiones [4].

Algunos desechos orgánicos e inorgánicos, son degradados por los procesos convencionales sin embargo otros contaminantes son muy resistentes a la degradación y son denominados compuestos recalcitrantes (por ejemplo los aromáticos, halogenados, nitrogenados y fosforados y los metales pesados como Cd, Cr, Pb, etc.). El rompimiento y formación de enlaces de los compuestos recalcitrantes requieren de energías que van desde los 200 a los 500 KJ/mol (de 2 a 5.2 eV). El problema principal de estos desechos, es que son indetectables al momento de ser ingeridos o absorbidos por los seres vivos y causan efectos adversos a la salud, debido a que tienden a acumularse con enzimas o proteínas, inhibiendo funciones especiales y específicas [5]. Dentro de las nuevas ideas que se han presentado para la eliminación de desechos contaminantes surgen las nuevas tecnologías como los procesos de oxidación avanzadas dentro del cual podemos encontrar a la fotocatalisis heterogénea la cual es una técnica eficiente para la eliminación de productos residuales incluso aquellos que pueden ser indetectables por los seres humanos o que se encuentren a baja concentración. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que implica la generación de radicales libre las cuales tienen como función la eliminación de compuestos contaminantes orgánicos o inorgánicos, implicando un procesos de degradación, mineralización y reducción de metales que pueden generarse [6].

La función para que ocurran las reacciones de oxidación o reducción se presenta en la superficie del sólido semiconductor excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. La energía que excita al semiconductor puede ser inducida por la luz solar o por lámparas comerciales [7]. El avance en la fabricación de materiales semiconductores ya sea para la reducción de contaminantes o para la generación de energía fotovoltaica han presentado gran impacto en la actualidad, ya que algunos de los materiales que se utilizan para su fabricación son de bajo costo, no contaminan el medio ambiente y se alimentan de energía solar la cual es una fuente natural y muy abundante en algunas regiones del planeta [8].

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor que ha sido estudiado desde hace muchos años atrás. Como un dato histórico se tiene que en 1972, se descubrió la

primera descomposición fotocatalítica del agua (H_2O) en electrodos de TiO_2 . Este descubrimiento marcó el comienzo de una nueva era en el área de la fotocatalisis heterogénea. Desde entonces, se han realizado grandes esfuerzos para entender los procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica de dicho compuesto [9]. El descubrimiento del fotocatalizador TiO_2 fue mostrando relevancia como tecnología avanzada por sus grandes características como estabilidad, alto poder oxidativo, baja toxicidad y bajo precio lo cual lo hacen muy atractivo para ser empleado en diversas aplicaciones y para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos que se encuentran presentes en los desechos industriales y así poder tratar de remediar la contaminación del medio ambiente [10]. Con el paso del tiempo surgen nuevas aportaciones en materia de investigación del material TiO_2 , ya que se tenía en conocimiento las fases presentes, y después de grandes investigaciones se logran deducir que la eficiencia del fotocatalizador depende del tamaño de las partículas y de la fase cristalina, siendo la anatasa la que tiene mejor rendimiento catalítico en comparación con las otras fases presentes en el material [11]. Sin embargo, por su alta banda de energía la cual se encuentra en un intervalo entre 3.0 a 3.6 eV, no le permite la adsorción en el espectro visible, por lo que es utilizado con fuentes de iluminación artificial en el espectro ultra violeta, limitando su uso en aplicaciones con radiación solar [12]. Otras investigaciones científicas buscan extender el rango de absorción del TiO_2 así como mejorar su respuesta fotocatalítica. En este sentido, el involucrado de dopaje, acoplamiento entre otras técnicas, ha dado lugar a la creación de materiales con características nuevas y mejoradas, dando como resultado una mejor capacidad de respuesta en el espectro visible y así poder aprovechar la luz solar [13].

Un material que está presentando gran éxito en el área de la generación de energía fotovoltaica es el compuesto cuaternario Cu_2ZnSnS_4 mejor conocido como CZTS (por sus siglas en inglés). El buscar nuevos materiales para la fabricación de celdas solares es debido a la escasez y costo de obtención de algunos elementos como Indio (In), Galio (Ga), Silicio (Si), y también la sustitución de elementos muy contaminantes y venenosos y que presentan problemas graves a la salud como el Telurio (Te) y Cadmio (Cd) entre otros por ello se están

estudiando nuevos materiales alternativos basados en compuestos con elementos abundantes como aquellos con los que se puede formar el compuesto CZTS [14]. El compuesto CZTS actualmente es utilizado en la fabricación de celdas solares, ya que presenta una eficiencia de 12% con una absorción de 10^{-4} cm lo que lo ha catalogado como un material prometedor en el campo de las energías renovables [15].

En estudios de fotocatalisis se demostró que el polvo nanocrystalino sintetizado del semiconductor CZTS en la fase kesterita del tipo - p, presenta un rendimiento fotocatalítico que es casi 6 veces mayor que el del reconocido polvo Degussa P - 25 de TiO_2 comercial en las mismas condiciones. En conclusión se demuestra que los nanocristales de CZTS son un candidato prometedor como fotocatalizador [16]. Otros autores mostraron que la heteroestructura $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ poseía una gran mejora en la eficiencia fotocatalítica por lo que se pudo comprobar dando uso en la fotodegradación de Rodamina B (RhB) bajo irradiación de luz en el espectro visible, la eficiencia de la degradación alcanzó 91% durante 60 min en comparación con nanopartículas de TiO_2 dando como resultado una eficiencia del 26,5% [17]. Existen multitud de trabajos centrados en el estudio del CZTS acoplado con TiO_2 para diferentes aplicaciones, como lo es en la fabricación de celdas solares pero lo más importante es su aplicación en fotocatalisis heterogénea, para ello se combina mediante diferentes técnicas donde se utiliza Cu_2ZnSnS_4 en la superficie de TiO_2 para ser activado con radiación solar, se utiliza también en celdas fotoelectroquímicas para la disociación del agua, con la finalidad de convertir la energía solar en hidrógeno (H_2). El cual puede ser considerado como una especie de combustibles [18]. Se crea un solo dispositivo de película ultrafina de $TiO_2/CZTS$, utilizando un programa SCAPS - 1D para el modelado de dispositivo físico incluyendo las curvas I - V, así como un conocimiento detallado sobre el transporte de electrones, las diferentes regiones de tensión de los parámetros eléctricos en el dispositivo a iluminación y temperatura ambiente, obteniendo como resultado un comparativo con la variación de espesores de dichos compuestos y que cualquier variación determina directamente el campo eléctrico a través de todo el semiconductor [19].

Recientemente se realizó una heterounión de CZTS sobre la superficie de TiO_2 concluyendo que la eficiencia fotocatalítica era superior a los de CZTS y que la eficiencia disminuye al ir aumentando la relación de TiO_2 : CZTS [20, 21].

En este proyecto el tema que se propone es una inmersión en la tecnología del crecimiento y caracterización de películas delgadas de compuestos CZTS y de TiO_2 . Se estudiará la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales acoplados TiO_2 /CZTS y la aplicación para la eliminación del contaminante orgánico fenol.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo I. Conceptos Generales

1.1 Niveles de energía

Actualmente se ha logrado un gran avance en el estudio de la física del estado sólido la cual es una base importante para la física cuántica y con ello poder entender las propiedades físicas que se encuentran presentes en los materiales semiconductores logrando un gran impacto en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos. Conocemos la estructura de los sólidos y se sabe que poseen distintos niveles de energía u orbitales deslocalizados formando una red tridimensional del material. Los niveles de energía se dividen en dos bandas energéticas, dando existencia a estados electrónicos no permitidos las cuales se encuentran en la separación de las bandas [22]. La banda de conducción (B_c) es la de menor energía la cual presenta ausencia de electrones y la banda de valencia (B_v) es la de mayor energía ocupada por los electrones y la separación entre las dos bandas de energía se conoce como banda de energía prohibida (E_g) o *band gap*. Esta región es la que hace la diferencia en la clasificación de los materiales sólidos como conductor, aislante o semiconductor [23].

En la siguiente figura 1.1 se muestra el ancho de separación entre las bandas y una representación de la energía que se requiere para que un electrón emigre de la banda de valencia hacia la de conducción en la parte: a) se tiene que no se presenta separación entre las bandas lo cual indica que hay una resistencia mínima que se opone al flujo de electrones por lo que los sólidos conductores no pueden poseer niveles prohibidos, en la parte b) se tiene una separación entre las bandas la cual indica que se requiere una energía mínima de 1 eV para que un electrón emigre hacia la banda de conducción lo cual indica que la resistencia aumenta en comparación con los sólidos conductores por lo cual los materiales que presentan esta propiedad se conocen como semiconductores y en la parte c) se tiene una separación más grande entre las bandas de energía por lo que la energía para que un electrón emigre de una banda a otra es mucho mayor por lo tanto esto define a los sólidos aislantes [24].

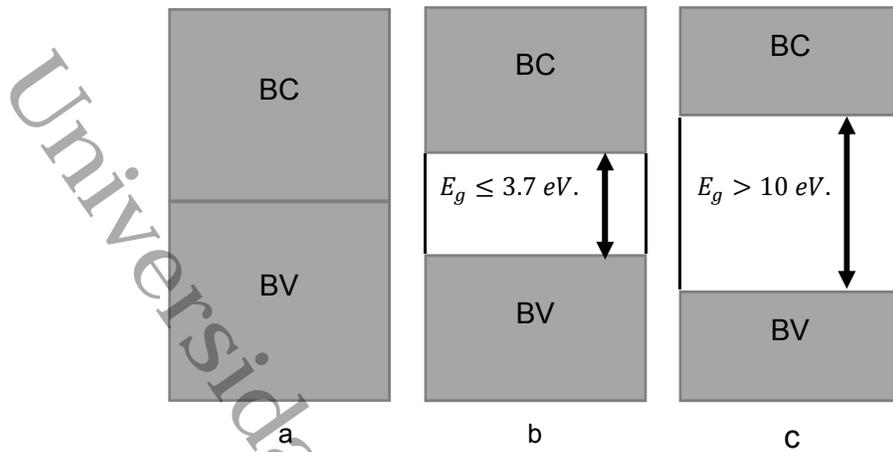


Figura 1.1. Estructura de bandas en materiales de tipo: a) conductor, b) semiconductor, y c) aislante a temperaturas próximas al cero absoluto.

Cuando el átomo se encuentra aislado se tiene que este posee niveles de energía discretos donde pueden estar los electrones y cuando se forman las estructuras cristalinas, se tiene una interacción existente entre los campos eléctricos de los átomos vecinos permitiendo un cambio ligero dentro del cristal de los niveles de energía (por el principio de exclusión de Pauli) dando origen a la formación de bandas de energía [25].

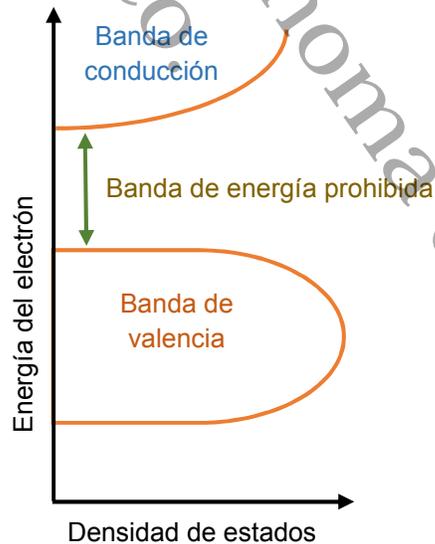


Figura 1.2. Representación de las bandas de energías permitidas (valencia y conducción).

La figura 1.2 hace una representación esquemática de las bandas de energías permitidas donde se representan las densidades de estados para ciertos niveles de energía (E).

Conocer el diagrama de las bandas de materiales semiconductores es de gran utilidad para explicarlo a través de la física, ya que la teoría de bandas de energía se explica a través de la mecánica cuántica, la cual describe el comportamiento físico de los electrones que forman parte del átomo [26].

1.2 Semiconductores

Existe una gran variedad de materiales semiconductores que presentan conductividad en función de la temperatura, la luz, campos magnéticos o añadiendo impurezas.

Una propiedad importante que se toma en cuenta para la clasificación de los materiales es la resistividad, la cual es la capacidad para oponerse al paso de los electrones. Por lo consiguiente en los metales sus valores van de 10^{-8} a 10^{-4} Ωcm , en los semiconductores de 10^{-4} a 10^{-10} Ωcm y los aislantes, los de mayor resistividad están en valores mayores a 10^{-10} Ωcm . Este aspecto está determinado por el valor del ancho de la banda prohibida E_g donde la conductividad crece fuertemente con la temperatura y con la adición de impurezas [27].

En los semiconductores la conductividad depende de la concentración de portadores de carga y esta a su vez, depende de la temperatura. En un semiconductor la concentración de portadores de carga depende de la densidad de estados de energía permitidos y de la probabilidad de ocupación de los mismos. Lo anterior lo podemos analizar a partir de la forma en que los electrones se distribuyen en los niveles de energía permitidos [28].

En equilibrio termodinámico, la función de ocupación de estados viene dada por la distribución de Fermi – Dirac, que obedecen al principio de exclusión de Pauli, y se cumple que:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde k es la constante de Boltzman; T es la temperatura absoluta y E_F es la energía de Fermi o potencial químico, es decir, el trabajo necesario para variar el número de partículas en el sistema en una unidad.

Esta expresión da la probabilidad de que un estado electrónico con energía E a una temperatura T , sea ocupado por un portador de carga.

Para los fermiones la ocupación de los estados electrónicos en los semiconductores es descrita por la estadística de Fermi – Dirac [29].

$$n_i(\varepsilon_i, T) = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu) / k_B T} + 1} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde n_i es el número promedio de partículas, g_i es la degeneración del estado i – ésimo, μ es el potencial químico, T es la temperatura y K_B la constante de Boltzman.

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo poseen características eléctricas únicas. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de impurezas, incluso en concentraciones pequeñas [30].

Para cualquier semiconductor existe una región energética prohibida en la cual no hay estados permitidos. Las bandas superiores se denominan bandas de conducción; las bandas inferiores son las bandas de valencia. La separación de energía entre la banda de conducción menor y la banda de valencia más alta se llama ancho de banda prohibida. La energía electrónica convencionalmente se define como positiva cuando se mide hacia arriba y la energía de vacancias es positiva cuando se mide hacia abajo [31].

1.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos en los cuales el comportamiento eléctrico está basado en la estructura eléctrica inherente del material puro es decir, un semiconductor en una forma extremadamente pura (cuando la concentración de impurezas es despreciable). En un semiconductor intrínseco, la conducción de corriente se lleva a cabo mediante electrones libres y vacancias. En tales materiales, no hay portadores de carga a 0 K, dado que la banda de valencia está llena con electrones y la banda de conducción está vacía [32]. En un semiconductor intrínseco los electrones y las vacancias se crean en pares. La concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de vacancias en la banda de valencia. Cuando se incrementa la temperatura, se forma un mayor número de pares electrónicos vacantes más portadores de carga están disponibles para la conducción. Por esto, la conductividad de un semiconductor intrínseco se incrementa con la temperatura [32].

Cuando las características eléctricas están influenciadas por los átomos impurificantes (cuando las concentraciones de impurezas son considerables), se dice que los semiconductores son extrínsecos. La conductividad de un semiconductor puede aumentar al agregar pequeñas cantidades de impurezas (1 átomo por cada 10^8 átomos del semiconductor) [34]. Entonces se denomina semiconductor extrínseco. El proceso de adicionar impurezas a un semiconductor se conoce como dopaje. Un semiconductor extrínseco, en cierto rango de temperaturas, se comporta como intrínseco [33].

1.2.2 Semiconductores tipo n y p

El semiconductor se denomina de tipo – n si las impurezas añadidas donan electrones libres a la red cristalina como se ilustra en la figura 1.3 La adición de impurezas pentavalentes produce un gran número de electrones libres en el semiconductor [34].

Semiconductor tipo n

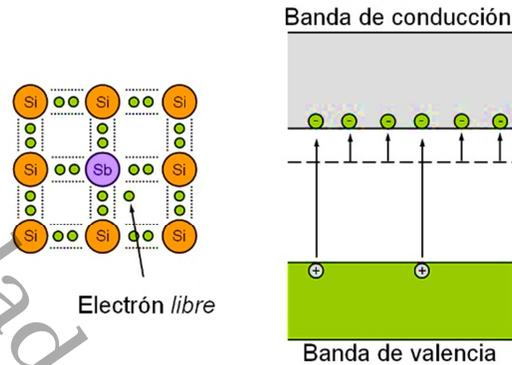


Figura 1.3 Representación esquemática de un semiconductor del tipo – n.

Las impurezas pentavalentes se conocen como impurezas donadoras porque donan sus electrones libres al semiconductor. Se produce un gran número de electrones libres en un semiconductor tipo n debido a la adición de una impureza pentavalente. El quinto electrón de la impureza pentavalente en la banda de valencia va a la banda de conducción. El flujo de corriente a través del semiconductor tipo n se debe a los electrones libres donados [35].

En Caso contrario se consideran de tipo P si las impurezas añadidas capturan electrones provenientes de átomos vecinos (huecos) como se ilustra en la figura 1.4 Cuando se agrega una pequeña cantidad de impurezas trivalentes a un semiconductor puro, se conoce como semiconductor tipo p. Las impurezas trivalentes se conocen como impurezas aceptoras, porque debido a las vacancias generadas aceptan a los electrones. Las impurezas trivalentes tienen tres electrones en la capa de valencia. Cuando se adiciona una impureza trivalente se produce un gran número de vacancias en el cristal [36].

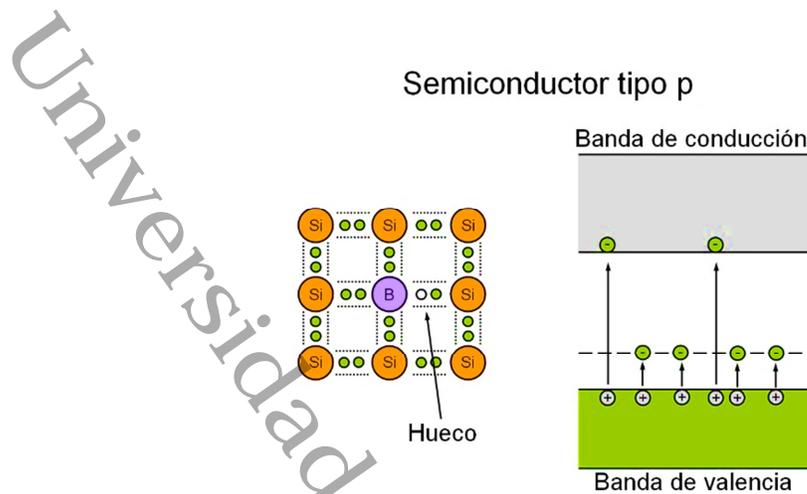


Figura 1.4 Representación esquemática de un semiconductor del tipo – p.

En el cuarto enlace sólo el semiconductor puede aportar un electrón, pero la impureza tiene un electrón menos. El cuarto enlace está incompleto. El electrón faltante se denomina vacancia. Cuando se adicionan impurezas al cristal, también se incrementa el número de vacancias. Las vacancias originadas en el cristal debido a la adición de la impureza trivalente están disponibles para ser llenadas por un electrón de un átomo vecino. Por esto, las vacancias se mueven a través del cristal y se conocen como portadores [37].

1.3 El Dióxido de titanio TiO_2

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, en su forma más estable como óxido. El Dióxido de titanio es un mineral natural también conocido como titania o TiO_2 , se puede encontrar en tres formas o fases cristalinas y una más que se obtiene a altas presiones [38]. Las fases que presenta el TiO_2 ya han sido estudiadas por lo que se describe las fases y las estructuras siguientes: Rutilo fig.1.5 a) la cual se demostró que posee una estructura del tipo tetragonal, la fase anatasa fig. 1.5 b) a la cual le corresponde una estructura tipo octaédrica y tetragonal, la brookita que tiene una estructura ortorrómbica y la fase la cual se encuentra a alta presión es de tipo α - PbO_2 . El acomodo de sus estructuras en las diferentes fases de la Titania se da de acuerdo

a la regla electrostática de valencia, el cual describe que cada átomo de oxígeno comparte tres octaedros. Para la fase rutilo y la fase que se forma a alta presión se tiene que cada octaedro tiene dos lados en común respecto a otros octaedros, la brookita posee tres lados comunes y la anatasa presenta cuatro lados los cuales son compartidos por octaedros [39].

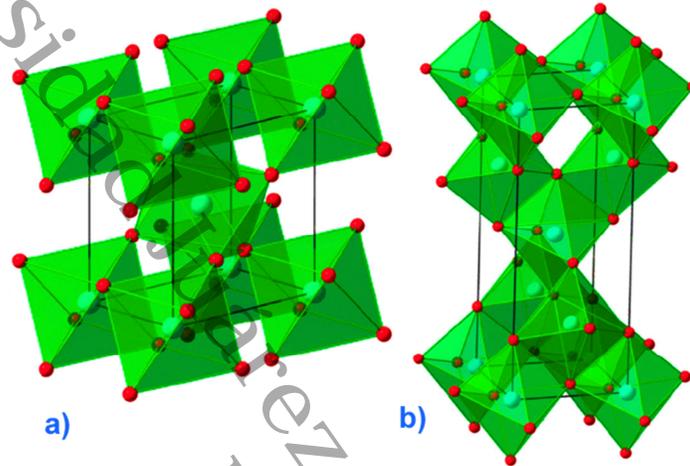


Figura 1.5 Estructura cristalina de a) Rutilo y b) Anatasa

El TiO_2 es un semiconductor de tipo "n" y presenta una banda de energía de 3.2 eV., para la fase anatasa, su amplio ancho de banda no le permite absorber en el visible y cercano al infrarrojo por lo que es excitado por la luz ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm) en aplicaciones fotocatalíticas este material es capaz de provocar la generación de radicales libres, hidroxilo y superóxido, los cuales provienen de la hidrólisis del agua y del oxígeno del aire. Éstos generan los procesos avanzados de oxidación y reducción de los contaminantes.

La fase Anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas. Posee propiedades de dispersión, estabilidad biológica y química, este no es tóxico, su coste es bajo y es apto para trabajar en un amplio rango de pH [40].

1.4 Sulfuros metálicos

Los elementos se pueden encontrar en la naturaleza en estado puro o nativo, es decir, sin formar compuestos químicos, por ejemplo el oro, grafito, diamante y azufre. Cuando se tiene un enlace químico el cual reúne dos o más elementos estos en proporciones definidas, el resultado obtenido se le denomina compuesto, esto nos dice que la mayoría de los minerales lo son. Los sulfuros son compuestos formados por las combinaciones de diversos metales con el azufre, Selenio o Teluro por ejemplo galena o esfalerita, calcopirita, etc. [41]. Existe una gran variedad de sulfuros semiconductores que están tomando una significativa importancia debido a sus propiedades químicas y físicas únicas, a su bajo costo de obtención y a su aplicación como en celdas solares, recubrimientos fototérmicos, fotoconductores, filtros de interferencia, polarizadores, control de temperatura en satélites, películas magnéticas, películas anticorrosivas, dispositivos aplicados a la microelectrónica, materiales sensibilizadores en celdas poliméricas, entre muchas otras más.

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
I ₂ -II-IV-VI ₄		B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine
		Al Aluminum	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulphur	Cl Chlorine
IB	IIB	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine
Cu Copper	Zn Zinc	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine
Ag Silver	Cd Cadmium	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine
Au Gold	Hg Mercury					

Figura 1.6 Ubicación de los sulfuros en el Grupo VI de la tabla periódica de los elementos químicos.

Los sulfuros semiconductores entran en el grupo de los calcógenos elementos del grupo VI de la tabla periódica. También llamados calcogenuros por el anión en los compuestos, los principales aniones son; S²⁻ (sulfuro), Te²⁻ (teluro) y Se²⁻

(selenuro); los dos últimos se consideran aniones con potencial riesgo a la salud [42].

El sulfuro de cobre, es un importante semiconductor binario que en la actualidad presenta buenas propiedades electrónicas, ópticas y químicas, únicas, es el sulfuro de cobre. Las películas delgadas de Cu_xS han recibido recientemente una considerable atención, por las numerosas aplicaciones tecnológicas en el rendimiento de las celdas solares, en conversión fototérmica de la energía solar, así como filtro selectivo de radiación en las ventanas arquitectónicas [43].

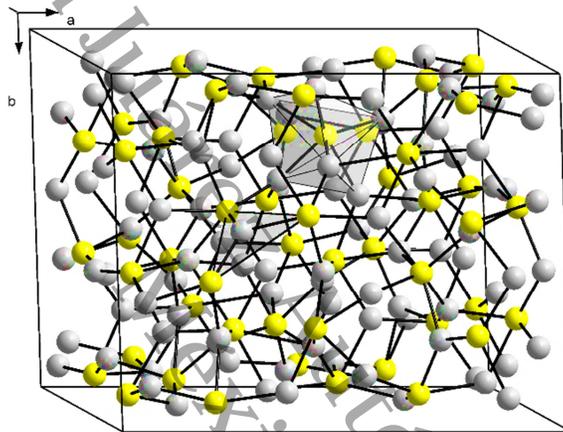


Figura 1.7 Estructura cristalina de la Calcosina (Cu_2S).

Los estudios ópticos y estructurales muestran una banda prohibida directa de 2.36 eV y una estructura cristalina monoclinica como la que se ilustra en la figura 1.7 en la formación original, pero por encima de 105°C cambia su estructura tomando una forma hexagonal en películas delgadas.

El Sulfuro de Zinc (ZnS), es otro importante material semiconductor con un ancho de banda prohibida directa de 3.65 eV, que es el valor más grande de todos los compuestos semiconductores II – VI. El ZnS es un semiconductor tipo n. Por lo tanto, podría ser utilizado para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos,

como diodos emisores de luz azul, dispositivos dopados con manganeso electroluminiscentes, moduladores electro-óptico y en celdas solares [44].

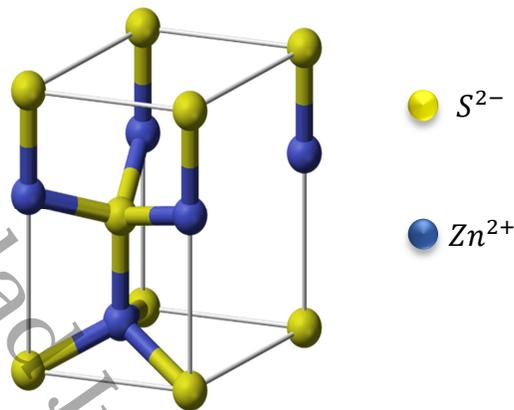


Figura 1.8 Estructura cristalina del sulfuro de zinc (wurtzita).

La estructura del sulfuro de zinc (fig. 1.8) tiene la misma celda primitiva que la del diamante (hexagonal), el azufre ocupa posiciones FCC, mientras que el zinc ocupa los átomos de la parte interna. Las películas delgadas de ZnS suelen reportar estructuras tipo en se utilizan también como capas de sustrato para la posterior deposición de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3), sulfuro de cobre (Cu_xS) y películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS), esto debido a su buena adherencia al sustrato de vidrio.

El Sulfuro de estaño (SnS) es un compuesto de los grupos IV – VI de la tabla periódica conformado por el Sn como catión y el S como el anión. Los elementos constituyentes son económicos, no son tóxicos y abundan en la naturaleza. El SnS es un semiconductor con una estructura ortorrómbica, donde las capas de átomos de S y Sn están unidos por fuerzas de van der Waals débiles [45].

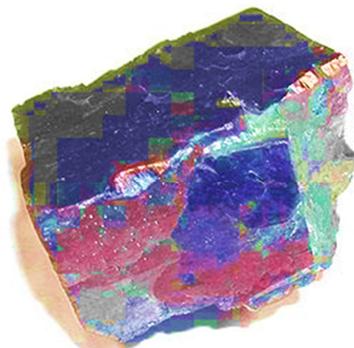


Figura 1.9 Sulfuro de estaño (IV) SnS.

La figura 1.9 es una representación de cómo podemos encontrar al sulfuro de estaño en su forma mineral en la naturaleza, el cual es un material prometedor para la conversión fotovoltaica a bajo costo debido a que exhibe una conductividad tipo p y en la literatura se encuentra que a temperatura ambiente tiene un ancho de banda prohibida de 1.3 eV.

1.4.1 Compuesto Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)

Es un material semiconductor de conductividad tipo “p” con un ancho de banda prohibida directa de alrededor de 1.4 a 1.6 eV., y alto coeficiente de absorción (aproximado de 10^4 cm^{-1}), estas propiedades, que desde el punto de vista teórico, le permite ser clasificado dentro de los materiales ideales para la conversión fotovoltaica de electricidad actualmente. Las películas delgadas del compuesto CZTS se cristalizan en celdas unitarias tipo tetragonal con estructura tipo Calcopirita como el $CuInS_2$ y estructura Kesterita como el Cu_2ZnSnS_4 , se caracterizan por tener densidades de fotocorriente significativamente más altas que las películas delgadas basadas de CdTe y a-Si [46, 47]. Hablando de su estructura su forma más estable está formada por capas de Cu – Zn y Cu – Sn ligadas por capas de azufre, tal como se puede apreciar en la figura 1.10.

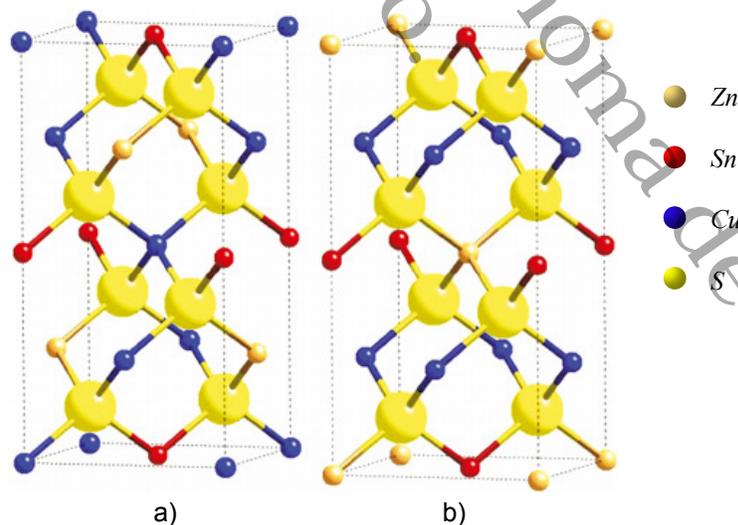


Figura 1.10 Estructuras cristalina del compuesto Cu_2ZnSnS_4 a) fase kesterita y b) esta estannita.

El compuesto CZTS en la actualidad se aplica para la conversión de radiación solar en energía fotovoltaica es uno de los materiales prometedores en energías renovables, debido a la abundancia de sus elementos y su bajo coste. Actualmente se combina con otros materiales para ampliar eficiencias de colección de luz solar, mejorando con ello el intervalo de absorción de radiación. Un inconveniente que se tiene con la fase kesterita es que no son susceptibles a la difracción de rayos X, esto se debe a que los iones de cobre y zinc son indistinguibles [48].

1.5 Técnicas de preparación de películas delgadas

Existe gran avance en los últimos años en el desarrollo de tecnologías para la obtención de películas delgadas fabricadas de un gran número de materiales y de cualquier naturaleza esto con el fin de satisfacer la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos que han sido aplicados en las industrias ópticas y electrónicas. Pero este gran avance para la obtención de nuevos dispositivos viene acompañado de la mano con los nuevos métodos y técnicas de deposición de películas delgadas en donde el enfoque principal es la obtención de nuevas láminas de alta calidad y con buenas características. Un factor importante que se toma en cuenta a la hora de fabricar una película delgada es la variación en el rango de espesores el cual varía definitivamente de acuerdo al tipo de técnica que se aplique para su obtención [49].

Los métodos o tecnologías de obtención de las películas delgadas son del tipo físico y del tipo químico, aunque en algunos casos se combinan entre sí, dando origen a métodos físico – químicos. Dentro de los métodos físicos tenemos, evaporación, epitaxia de haces moleculares. Los métodos físico – químicos incluyen sputtering, proceso de plasma, procesos térmicos de formación. Dentro de los métodos químicos se encuentran deposición química en fase vapor, epitaxia en fase vapor, implantación iónica, técnicas mecánicas, electrodeposición, entre otros.

Las películas delgadas semiconductoras deben de presentar ciertas propiedades como: estructura cristalina, composición química, estructura óptica, eléctrica y

propiedades mecánicas las cuales se consideran a la hora de estudiar y evaluar las películas delgadas [50].

1.5.1 Evaporación térmica en alto vacío

Esta técnica de deposición se conoce como PVD el cual un método físico, el cual consiste en la generar un vapor por sublimación o ebullición de un material precursor sólido que actúa como fuente. El vapor que se genera se transporta desde la fuente hacia la superficie del sustrato donde se condensa dicho vapor dando origen a la formación de una película solida sobre la superficie del sustrato [51].

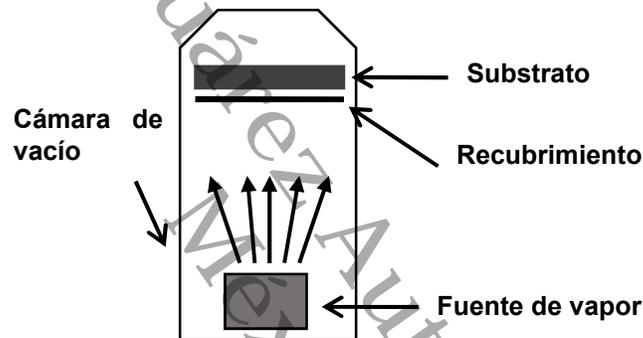


Figura 1.11 Esquema del proceso de deposición a partir de fase vapor.

La figura muestra el proceso de evaporación térmica en alto vacío (10^{-6} Torr) en el cual la atmósfera de vacío provee la habilidad al sistema de deposición para reducir la contaminación a pequeña escala.

Durante la evaporación la presión del vapor es:

$$P_{evaporacion} = 3 \times 10^{12} \sigma^{3/2} T^{-1/2} e^{\left(\frac{\Delta H}{NkT}\right)} \approx P_0 e^{\left(\frac{Ea}{kT}\right)} \quad (\text{Ec.1.3})$$

Donde se tiene que σ es la tensión superficial del líquido, N el número de Avogadro, ΔH es la entalpia de evaporación (la energía que se requiere para pasar de la fase líquido a vapor).

La velocidad de vaporización térmica puede ser muy grande comparada con otros métodos de vaporización. Pero se puede definir el número de moléculas que se desplazan por unidad de tiempo, como:

$$J = \sqrt{\frac{P^2}{2\pi k T m}} \quad (\text{Ec.1.4})$$

Donde P es la presión en pascales, k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y m es la masa atómica o molecular.

Entonces si se asume que el líquido se encuentra sometido a una temperatura constante y el crisol (soporte que contiene el material) posee un área que abre constante, entonces se puede conocer la proporción de la deposición en el sustrato como:

$$R_d = \sqrt{\frac{m}{2\pi k \rho^2} \frac{P_{\text{evaporacion}}}{\sqrt{T}} \frac{\text{Area}}{4\pi r^2}} \quad (\text{Ec.1.5})$$

Donde ρ la densidad de la masa (kg/m^2), el área es el del sustrato, y r es el radio de la esfera.

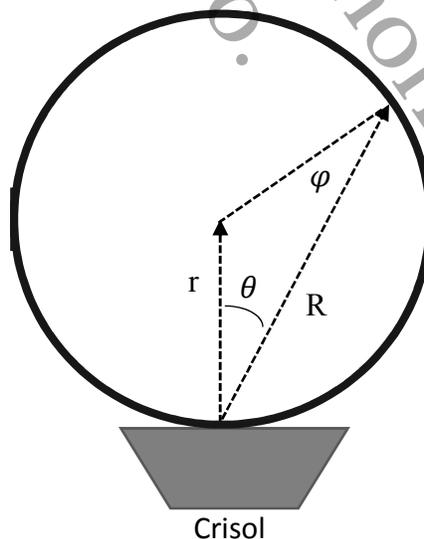


Figura 1.12 Geometría de la deposición física en un equipo de evaporación térmica.

La vaporización térmica se lleva a cabo generalmente empleando fuentes de calor tales como filamentos de tungsteno, crisoles de alúmina, cuarzo, grafito, o con un haz de electrones de alta energía en la fuente del material. Los sustratos se montan a una distancia considerable de la fuente de vaporización para reducir el calentamiento por radiación del sustrato debido a la fuente de vaporización [52].

1.5.2 Método sol – gel

El método Sol – gel ha despertado gran interés en la actualidad ya sea para la elaboración de materiales cerámicos o la química y física de polímeros tanto orgánicos como inorgánicos, permitiendo la obtención de productos de diferentes características. Una de las ventajas que ofrece este método es la protección ante la corrosión de diversos metales y a las aleaciones dentro de ambientes.

El método de sol – gel podemos definirlo como un proceso que es basado en la polimerización química de especies a baja temperatura comúnmente en estado líquido lo que llamamos sol, aquí principalmente se dan reacciones de hidrolisis y policondensación que son las que originan especies polinucleares, oligómeros, las cuales originan un aumento en el valor de la viscosidad del proceso sol para luego llegar a un estado gelatinoso al que llamamos gel. Este proceso es el que se utiliza para sintetizar y obtener materiales cerámicos [53].

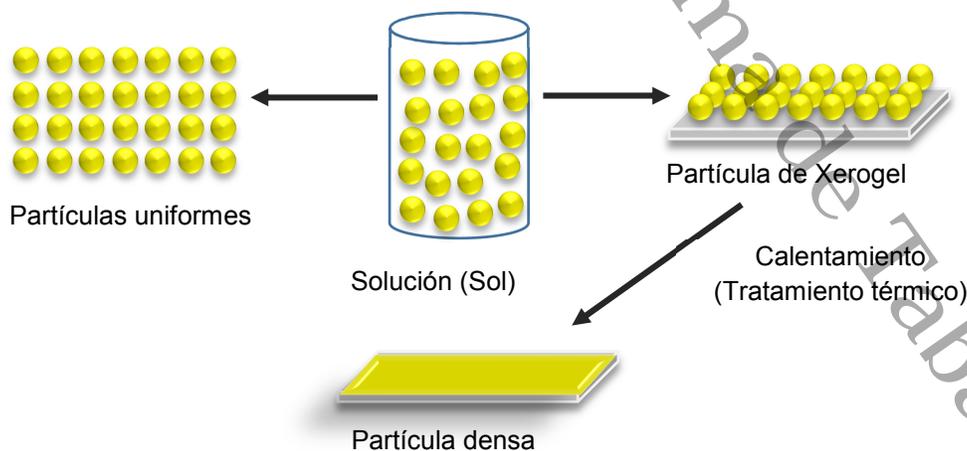


Figura 1.13 Proceso sol – gel para la obtención de películas delgadas.

Cuando en el proceso de sol gel se tiene una dispersión coloidal, le llamamos fase dispersa cuando la sustancia disuelta se encuentra en menor proporción y medio de dispersión al ambiente donde se encuentran dispersas las partículas. La afinidad relativa entre estas dos partes es un factor importante ya que si la afinidad es pequeña entonces decimos que la fase dispersa es liófila, si la afinidad entre el medio de dispersión y la fase dispersa es muy marcada entonces la fase dispersa se dice que es liófila.

Dichas sustancias liófilas suelen designarse como coloides irreversibles puesto que son precipitadas fácilmente por los electrolitos y cuando se secan ya no pueden dispersarse nuevamente, mientras que los coloides liófilos si son reversibles ya que estos si se pueden separar del medio de dispersión y secarse, el material seco resultante cuando se vuelve a mezcla con el medio de dispersión regenera de nuevo el sistema coloidal [54].

Dentro de las suspensiones coloidales más conocidas se encuentra la que tienen un líquido como el medio de dispersión el cual denominamos con el nombre de sol. De esto se deriva el hidrosol, el cual presenta al agua como el medio líquido, y alcósol cuando se trata de un alcohol.

El tamaño de las partículas coloidales oscilan dentro del rango de 1 – 100 nm.

Cuando los soles comienzan a perder gradualmente su medio líquido por evaporación, se tiene un aumento en la concentración de las especies dispersas, también se tiende a formar una masa gelatinosa la cual se conoce como gel y tiene una forma entre sólido y líquido.

Para la obtención del sol – gel se tienen dos métodos:

El primero en el cual se usa materia prima en forma de partículas coloidales, aquí se tiene el método de condensación el cual es el método que se emplea para la preparación de coloides.

En el segundo método se basa en la hidrólisis, policondensación de alcóxidos. Aquí los precursores más comunes que se utilizan para la preparación de los soles

son los llamados alcoóxidos metálicos $M(OR)_x$, siendo M el metal (catión), OR el radical proveniente de un alcohol (el grupo alquil), y x representa el estado de valencia del metal [55].

1.5.3 Método Dip – Coating

El método de Dip Coating o inmersión es utilizado para la obtención de monocapas y multicapas delgadas. Es un proceso con una precisión controlada que consiste en la introducción y posterior extracción de cualquier sustrato, al interior de una solución preparada por el método de sol – gel con el fin de depositar una o varias capas del material y así poder obtener una capa homogénea sobre un sustrato (representación esquemática en la figura 1.14).

Esta técnica se usa para poder crear películas delgadas con mayor espesor el cual puede ser controlado con precisión para evitar que la muestra presente formaciones no homogéneas, se determina específicamente por la velocidad de inmersión/sustracción la cual es controlada, el tiempo en que se deje reposar el sustrato en la solución, para ello se toma un tiempo determinado y también es importante la viscosidad de la solución la cual determinará la homogeneidad de la película [56].

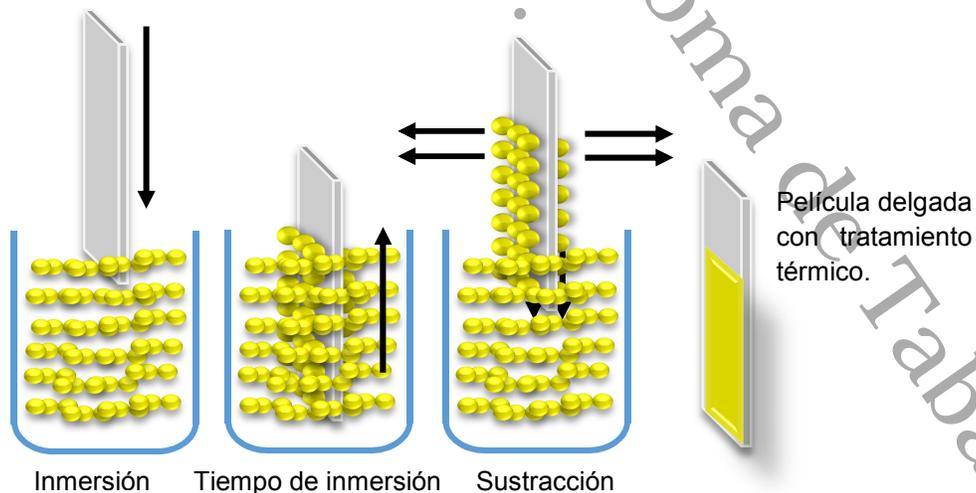


Figura 1.14 Método de preparación de películas delgadas por Dip – Coating.

La homogeneidad de la película final resultante es un factor muy importante para obtener un producto de alta calidad. El producto final se determina a través de la superficie del sustrato inicial, el tiempo de inmersión del sustrato, la velocidad con la que se retira de la solución el sustrato, las veces que se repite la inmersión, la viscosidad de la solución, la temperatura y la humedad del ambiente, entre otros [57].

1.6 Procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis Heterogénea

Los POA tienen como objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradable, presentes en las aguas residuales. Dichos procesos consisten en una oxidación química en condiciones suaves de presión y temperatura hasta a mineralización completa de contaminantes. El agente oxidante es una especie radical denominada hidroxilo (OH^{\cdot}) con una elevadísima capacidad oxidante, y con tiempos de reacción muy cortos [58]. Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos recalcitrantes, orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de desechos químicos y toxicidad en las aguas residuales tratadas, y depuración de contaminantes solubles no biodegradables. Además la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada, y nuestros catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono. Además, son muy seguros, eficaces y con costes de operación muy reducidos en comparación con otras alternativas como la evaporación, oxidación húmeda, y gestión [59]. En el proceso de fotocatálisis el contaminante cambia de fase y por tanto sufre una transformación química hasta conseguir la mineralización completa del contaminante (se destruye el contaminante en comparación con otras tecnologías que no alcanzan a oxidar los contaminantes).



Figura 1.15 Ventajas de los procesos de oxidación avanzados (POA).

Los fotocatalizadores que se emplean son muy buenos para contaminantes refractarios que se resisten a los otros métodos de tratamiento llevándolos a transformar en biodegradables y también son muy eficientes para eliminar contaminantes que se encuentran a baja concentración como pueden ser los plaguicidas. Durante el proceso de fotocatalisis no se forman subproductos de reacción y si se llegan a formar sucede a baja concentración. Lo que hay que destacar para los fotocatalizadores es el uso y consumo de energía en comparación con otros métodos, y también que se descartan efectos sobre la salud (fig. 1.15) [60].

Se conoce a la catálisis como un proceso en el cual se puede aumentar o bien disminuir la velocidad en una reacción química, donde el semiconductor es el factor importante que puede acelerar o retardar dicha reacción química sin tener participación alguna, lo que indica que es la promoción de electrones los que interaccionan con dicha reacción.

Una de las nuevas tecnologías que ha sobresalido en nuestros tiempos, es la fotocatalisis heterogénea, la cual es empleada para la eliminación de contaminantes tanto orgánica como inorgánica, la cual utiliza catalizadores sólidos semiconductores, tal es el caso de las películas delgadas [61].

El catalizador se activa con energía solar o lámparas con cierto rango de espectro electromagnético, cuando el semiconductor es activado con la luz los fotones con cierta energía igual o mayor a la que se requiere para promover electrones entre la banda de valencia hacia la de conducción, generando en la banda de valencia un hueco (h^+) el cual posee una carga positiva. Así ambas cargas generadas pueden moverse libremente en las bandas correspondientes con la propiedad de migrar hacia la superficie de la partícula donde se generan las reacciones químicas.

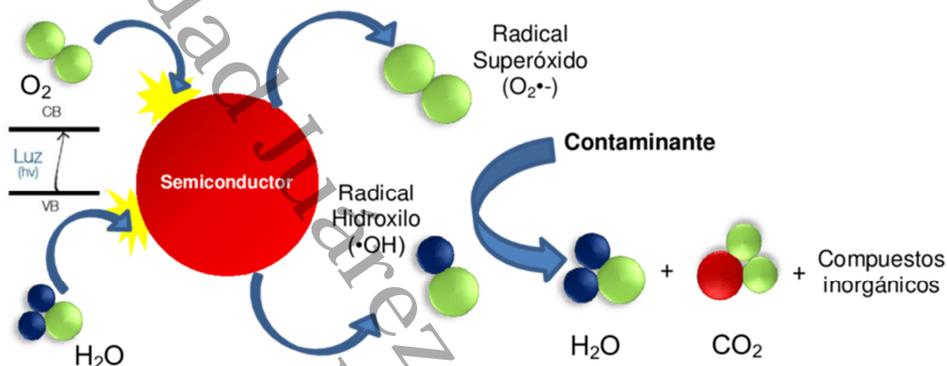


Figura 1.16 Proceso de fotocatalisis heterogénea.

La figura 1.16 muestra un ejemplo de cómo se lleva a cabo el proceso fotocatalítico, en el cual químicamente la separación de las cargas produce un potencial redox en el material, donde los huecos juegan el papel de oxidar a las especies absorbidas directamente o a través de la formación de OH^* y los electrones son los que toman parte en las reacciones de reducción (son atrapados por un oxidante) [62].

El tiempo de vida de la generación de pares electrón – hueco dependen mucho de las características y propiedades del catalizador, en el caso de los metales la recombinación es de manera inmediata, pero en el caso de los semiconductores el tiempo que toma este proceso de recombinación esta dado en función de nanosegundos, logrando así que un porcentaje pueda emigrar hacia la superficie de la partícula del semiconductor dando origen a las reacciones de reducción u oxidación. Los electrones que se encuentran en sus respectivas bandas de

energía en estado excitado suelen sufrir un proceso de recombinación (volver al estado inicial) y la energía obtenida suele disiparse en forma de calor, o pueden reaccionar con moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, aceptando y donando electrones.

Según la termodinámica, una especie se puede reducir usando fotocatalizadores si su potencial redox está por debajo del potencial que poseen los electrones fotogenerados en la banda de conducción o lo contrario se oxida si el potencial redox se encuentra por encima del que presentan los huecos generados. Entonces, tener una minimización en el proceso de recombinación de los electrón – hueco, suele ser muy importante a la hora de llevar a cabo una degradación fotocatalítica oxidativa, para ello se puede incrementar su potenciación a través de la interfaz sólido – líquido, donde el potencial redox será la que marque la diferencia [63].

1.7 Fenol

La presencia de compuestos fenólicos en el medio ambiente ha despertado interés debido a su persistencia, toxicidad, capacidad de concentración en las aguas, los alimentos, los animales, el suelo y en los humanos.

El fenol (fig. 1.17) es un compuesto químico (aromático) que presenta un nivel elevado de toxicidad, una gran demanda de oxígeno y su proceso de degradación es muy lento. Este se encuentra en el ambiente a consecuencia de acciones tanto naturales como de carácter industrial y agrícola. Su fórmula química es C_6H_5OH , la estructura básica es un benceno tal como se muestra en la figura. Los sustituyentes en el benceno afectan la reactividad de la molécula dependiendo de la localización, la cual influye sobre la degradación de este tipo de compuestos. De todos los compuestos fenólicos estadísticamente se tiene que 4% se produce de forma natural mientras que el 96% son productos de síntesis [64].

Algunas de sus propiedades tanto físicas como químicas se tiene que es incoloro, es soluble en agua, densidad relativa, entre otros. Cuando el fenol entra en contacto con el ambiente presenta cambios debido a sus propiedades físicas y

químicas, por ello algunos son fácil de absorber por animales y los seres humanos por medio de la piel entre otros, afectando directamente tejidos, órganos y otros sistemas.

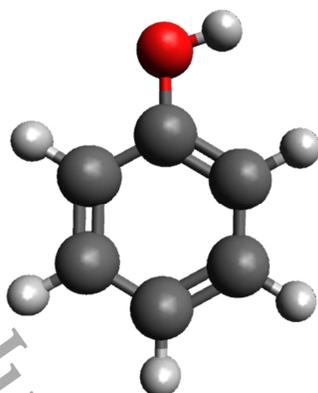


Figura 1.17 Representación de la estructura química del Fenol.

Se ha llevado a cabo un amplio estudio sobre la ruta de oxidación de este contaminante, dando como resultado que este compuesto se puede degradar por un proceso fotocatalítico esto a través de radicales libres [65].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capitulo II. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización

2.1 Técnicas de caracterización

La gran importancia, relevancia e impacto que tienen en materia de investigación las técnicas de caracterización son fundamentales para determinar aspectos y propiedades de los materiales que se estén estudiando. Actualmente existe un gran número de diferentes técnicas para el análisis de distintos materiales y con ello determinar sus propiedades tanto físicas como químicas y así poder dar una clasificación pero lo más relevante es que se le puede dar una aplicación determinada. En este apartado se describe las técnicas de caracterización que se llevaron a cabo para determinar las propiedades de ciertos materiales semiconductores.

2.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica para el análisis de las propiedades estructurales de los materiales sólidos (cristalinos). Esta se basa en la ley de Bragg la cual se usa principalmente cuando se requieren mediciones precisas de los parámetros de red, distancias interplanares, entre otros para deducir su estructura interna y así poder identificar las fases presentes en una muestra y determinar su abundancia relativa, también puede emplearse para estudiar los esfuerzos mecánicos en películas delgadas.

En un experimento de difracción, los rayos X que inciden sobre una muestra interactúan con los electrones de ésta dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, ocurren interferencias (constructivas y destructivas) entre los haces dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Sólo en ciertas direcciones los haces adyacentes están en fase uno con el otro y ocurre interferencia constructiva para dar un haz difractado resultante en esa dirección.

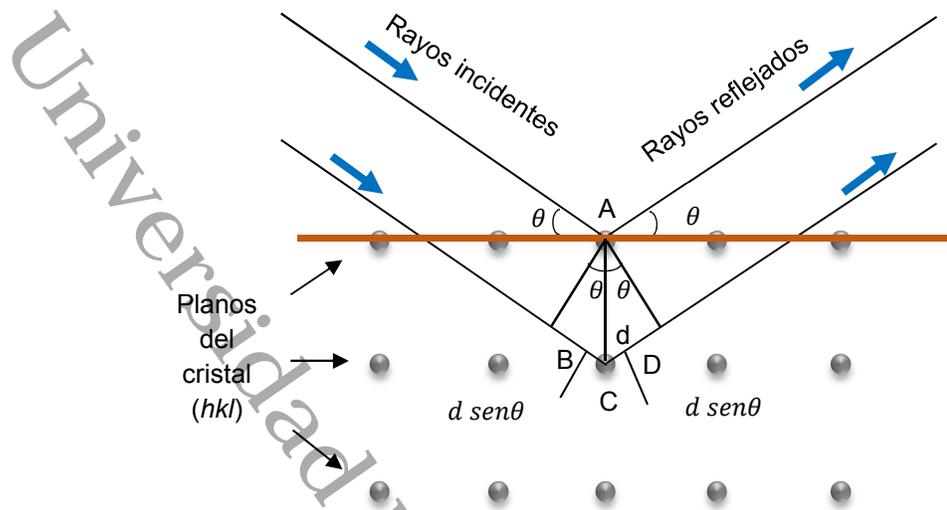


Figura 2.1 Deducción de la ecuación de Bragg.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción están determinadas por la Ley de Bragg [66].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde d es la distancia interplanar, n es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Habrá interferencia constructiva únicamente si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\sin \theta = n\lambda/2d$, dándose interferencia destructiva en los ángulos restantes.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Los haces difractados son detectados de tal manera que se miden sus posiciones en el espacio y sus intensidades.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal es particular de cada especie cristalina por lo que cada especie cristalina tiene un diagrama de difracción característico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas [67].

Las limitaciones que puede presentar esta técnica para la caracterización de películas delgadas se debe a que estas pueden crecer a lo largo de un determinado plano preferencial y esta información no se incluye en la base de datos de los Power Diffraction files (PDF) ya que la información que contienen los difractogramas son solo de muestras de polvo constituidas por granos orientados aleatoriamente. Los materiales que presentan una estructura definida, con bajas desviaciones en las constantes de red, baja densidad de defectos estructurales, presentan picos de difracción bien definidos con el cual se puede hacer el cálculo del tamaño de grano ocupando la anchura de pico a meda altura (FWHM), donde se puede estimar las dimensiones del grano en nm a partir de la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 2. 2})$$

Donde se tiene que: β es la anchura del pico de mayor intensidad (se calcula $\beta^2 = B^2 - b^2$ donde B es la anchura experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo, θ es el Angulo de Bragg del pico referenciado, λ es la correspondiente longitud de onda, K el factor de forma del cristal (0.7 – 1.7, normalmente 0.9).

2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se trata de la interacción electrón materia (muestra) la cual es una técnica que nos ayuda a proporcionar una muy amplia información estructural.

El microscopio electrónico de barrido nos proporciona las características de la superficie (topografía), la forma y tamaño de las partículas (morfología), las

cantidades relativas de las partículas (composición) y el ordenamiento de los átomos (información cristalográfica).

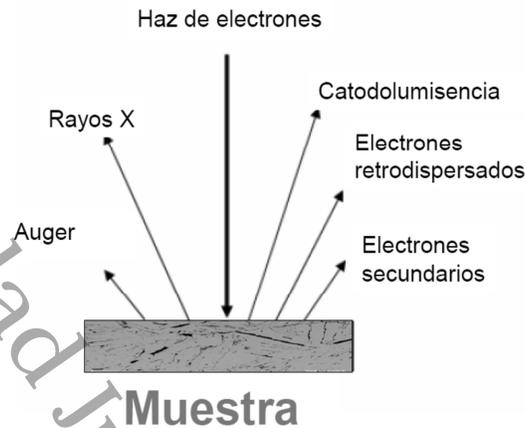


Figura 2.2 Señales que se producen durante la interacción de los electrones con la muestra.

En la imagen podemos deducir que los electrones secundarios, son los que dan origen a la obtención de imágenes topográficas y los electrones retrodispersados, son los que se dan origen o permiten obtener las imágenes composicionales.

En un equipo SEM se coloca la muestra en una cámara de vacío para evitar el contacto con el aire. Se enciende un emisor de electrones que bombardean la muestra. Los electrones se mueven a través de un arreglo de lentes especiales para obtener un haz convergente. Debajo del arreglo de lentes se encuentran una bobinas que desvían al haz de electrones de derecha – izquierda y de arriba – debajo de tal manera que se lleve a cabo un barrido sobre toda la superficie de la muestra colocada previamente en la cámara de vacío. Los electrones que interactúan con la muestra se difractan hacia el detector que captura la señal enviándola a un procesador que forma la imagen [68].

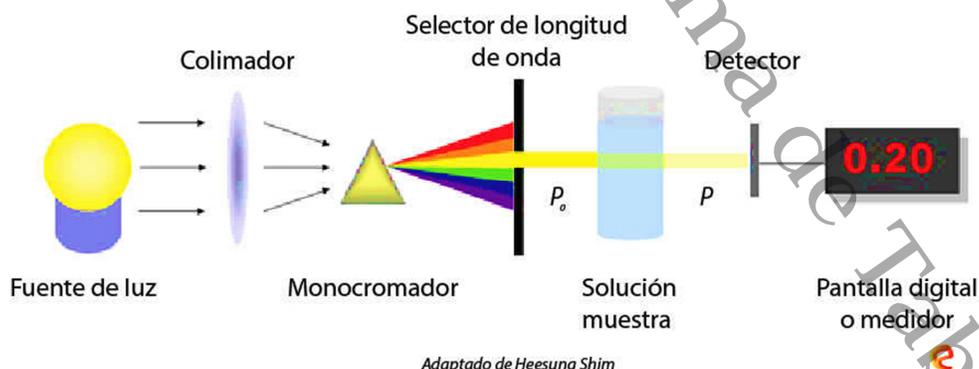
2.1.3 Microanálisis por sonda de electrones (EDS)

En la microscopía de barrido SEM la profundidad actualmente en ese campo no solo permite la obtención de imágenes sino también la evaluación cuantitativa de la topografía superficial proporcionando la facilidad al momento de la preparación de muestras. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al

microscopio proporciona la facilidad de realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que se encuentran presentes en una muestra esto por medio de la espectroscopia de energía, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Con esto se puede obtener resultados sobre la topografía y composición de manera eficiente y simultanea de la misma área. La señal que se estudia corresponde al espectro de emisión de rayos X generados por bombardeo electrónico los cuales son los usados para identificar los elementos que se encuentran presentes en la muestra [69].

2.1.4 Espectroscopia ultravioleta- visible (UV-Vis)

El estudio de las propiedades ópticas lineales y reales, como la reflexión, absorción y transmisión pueden determinar las propiedades eléctricas y físicas de los materiales semiconductores. En el espectro electromagnético se encuentra la región UV – visible en cual pueden producirse transiciones electrónicas entre distintos orbitales. La parte visible suelen producirse transiciones entre orbitales “d” (dependen del número de electrones d y de la carga efectiva del ion) lo cual nos da la información del estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido, mientras que en el UV generalmente suelen aparecer transiciones de transferencia de carga del metal al ligando (o viceversa) [70].



2.3 Partes que integran a un equipo de UV – Vis.

La longitud de onda que se requiere para causar el movimiento de un electrón de su estado basal a uno excitado es de 190 – 800 nm, posteriormente la molécula

regresa a su estado inicial irradiando su energía. Hacer las mediciones ópticas de los materiales nos ayuda a entender las propiedades de ellos, por lo que es una herramienta poderosa para obtener las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores. En estas medidas destacan la transmisión y absorción [71].

La ecuación fundamental de la espectroscopía UV – Vis es:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 = \%T \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde T es la transmitancia y %T es el porcentaje de transmitancia, I la intensidad final, I_0 la intensidad inicial.

Para el caso de los sólidos la espectroscopia UV – Vis se usa para estudiar también las interacciones entre la muestra y la radiación. Esta técnica permite observar la transición de los electrones entre la banda de valencia que emigran hacia la banda de conducción a través de la absorción de energía en el intervalo ultra violeta y visible perteneciente al espectro electromagnético.

Cuando se obtienen los espectros resultantes la hacer la medición de UV – Vis se puede hacer una estimación de la energía de band gap de un semiconductor, tomando como referencia el coeficiente de absorción α y la energía del band gap E_g donde se tiene que:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde se tiene que B representa la constante de absorción, $h\nu$ la energía del fotón, n un índice el cual su valor se asigna según se trate de transición directa o indirecta respectivamente y α el coeficiente de absorción.

2.1.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El fundamento principal de la microscopia electrónica de transmisión consiste en el manejo de un haz de electrones manipulados por medio de lentes electromagnéticas que se proyecta sobre una muestra (delgada) situada en una

columna de alto vacío. Los electrones traspasan la muestra interactuando (chocando) con átomos de la misma [85]. Cuando sucede la interacción algunos electrones rebotan o son absorbidos (esto en función de la composición y espesor) por la muestra esto es lo que da origen al contraste de amplitud de la imagen. Otros electrones se dispersan a bajo ángulo en su efecto esto genera un contraste de fase de la imagen en el equipo [72].

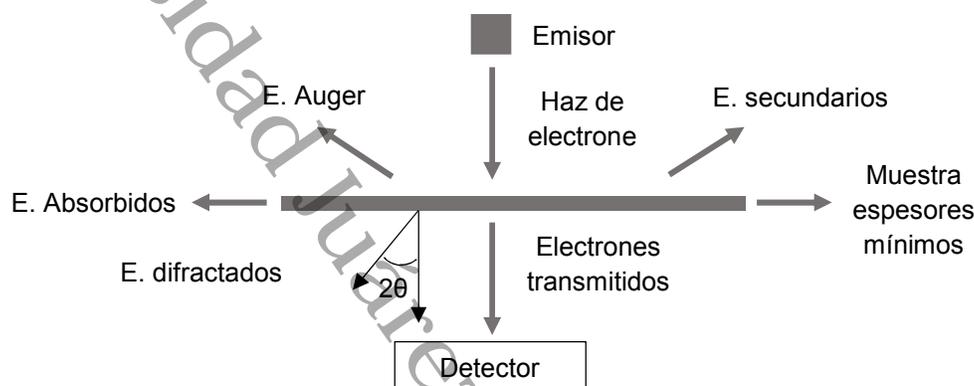


Figura 2.4 Señales que se generan cuando interactúa el haz de electrones con los sólidos.

2.1.6 Espectroscopía RAMAN

Una herramienta de análisis que se usa en la química y la física de materia condensada es la Espectroscopía Raman, la cual es una técnica basada en fotones a alta resolución que nos ayuda a proporcionar información estructural y química de muchos materiales, es una técnica no destructiva ya que las muestras son iluminadas con luz monocromática generalmente un láser. Cuando la muestra es iluminada el material dispersa parte de la luz, la cual posee la misma frecuencia que el láser y una mínima cantidad sufre una desviación de frecuencia la cual se atribuye a características de las moléculas o enlaces químicos presentes en la muestra, la dispersión de la luz es inelástica y se denomina efecto Raman la cual es una dispersión inelástica de un fotón. Cuando la molécula o átomo dispersa la luz, la mayor parte de fotones se dispersan elásticamente y estos fotones dispersados tienen la misma frecuencia, es decir la misma energía, la misma longitud de onda que los fotones incidentes, pero la pequeña porción de luz

ópticamente es dispersada a diferentes frecuencias, pero menor a la de los fotones incidentes [73].

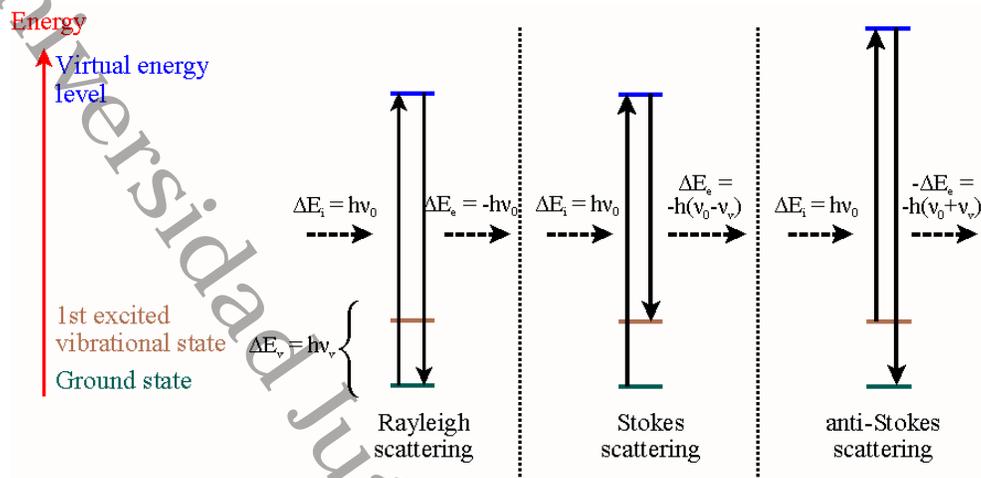


Figura 2.5 Señales que se generan cuando interactúa el haz de electrones con la muestra.

Un análisis de esas frecuencias dispersas proporciona información sobre la composición química del material y otros factores adicionales como su estado y agregación. Esas dispersiones de frecuencias Raman se analizan en distintos puntos de la muestra y el microscopio Raman es el que se encarga de resolver esas partes pequeñas que pueden presentar diferente composición química. Existen diferentes equipos Raman pero todos con el objetivo de obtener la información de vibración específica que presentan los enlaces químicos de las moléculas, proporcionando la huella que identifica a la molécula, las cuales presentan señales en un rango de 500 a 2000 cm^{-1} .

En un espectro obtenido de Raman los picos se dan en posiciones específicas permitiendo identificar en una muestra su composición química y posible identificación mineralógica [74].

2.2 Metodología: limpieza de los sustratos.

En este apartado se describe el método para la limpieza de los sustratos de vidrio Corning [75] para preparar las películas delgadas de TiO_2 , CZTS y TiO_2/CZTS .

1. Lavar los sustratos con abundante agua y jabón usando una esponja suave. Enjuagar los sustratos con abundante agua para eliminar los residuos de jabón.
2. se prepara una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 1% molar, seguido se sumergen los sustratos limpiados previamente en la solución preparada por un tiempo de 30 minutos.
3. se prepara un vaso de precipitado con agua desionizada, montado en una parrilla para calentar.
4. Se retiran los sustratos de la solución de ácido clorhídrico y se vierte en el vaso de precipitado con el agua desionizada y seguido se pone a hervir el agua. Alcanzado la temperatura deseada del agua se dejar constante por 10 minutos, y se deja enfriar a temperatura ambiente.
5. Se retiran las películas del agua previamente enfriada, y se colocan en un vaso limpio y seco, posteriormente se mete a un horno de secado a una temperatura de 105°C por 1 hora. Una vez terminado se guardan los sustratos para su posterior uso.

2.3 Síntesis de las películas delgadas de TiO₂ preparadas por el método de sol – gel asistido por la técnica de Dip – Coating

Para preparar la solución se ocupó los siguientes materiales:

- Etanol (CH₃CH₂OH 95.5 % pureza)
- Tetrabutoxido de Titanio [Ti(OC₄H₉)₄ 97 % pureza]
- Ácido Clorhídrico (HCl 36.7% pureza)
- Agua desionizada
- 1 Matraz de Erlenmeyer de 250 ml
- Papel aluminio
- Probetas de diferentes medidas
- 1 bureta
- 1 Parrilla eléctrica
- 1 Agitador magnético

Se ocupó del método de sol – gel para preparar la solución donde se utilizó como material precursor tetrabutoxido de titanio, etanol como solvente, agua como agente de hidrolisis y ácido clorhídrico como catalizador [76].

Solución 1:

En esta primera etapa se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente la solución 1 usando lo siguiente:

- 35 ml de etanol
- 6.48 ml de Tetrabutoxido de Titanio
- 10 ml de etanol
- 1 ml de ácido clorhídrico

Procedimiento 1:

- Se coloca el matraz en agitación a 200 rpm y se agregan 10 ml de etanol.
- Se agregan los 6.48 ml de Tetrabutoxido de Titanio.
- Se vierte 25 ml de Etanol.
- Se agrega 1 ml de ácido clorhídrico.
- Se deja agitar la solución por 10 minutos.

Solución 2:

Se prepara en un vaso de precipitado de 50 mL la solución 2 usando lo siguiente:

- 1.35 ml de agua desionizada
- 10 ml de etanol

Procedimiento 2:

- Se prepara en un vaso de precipitado 1.35 ml de agua desionizada con 10 ml de etanol.
- Se vierte la solución en una bureta y se monta en el arreglo anterior del procedimiento 1 y se prepara para iniciar el goteo.
- Comienza el goteo haciendo un tiempo de 14.54.50 minutos.

Una vez finalizado el goteo se dejó en agitación por 1 hora. Al término del tiempo de agitación la solución donde solo llega a formar la parte Sol – dicha solución es guardada en un recipiente con tapa, recubierto con papel aluminio para evitar contacto con la luz, para ser usado en el equipo de Dip Coating.

Para la elaboración de las películas delgadas de TiO_2 , se utilizó como sustrato vidrio Corning, para hacer el recubrimiento de la película se ocupó un equipo de Dip – Coating, propiedad de la Universidad Politécnica de Chiapas. El procedimiento se describe a continuación [77]:

- Se coloca el sustrato en posición vertical
- Se sumerge el sustrato (velocidad 1 mm/s). Se mantiene inmerso por 3 minutos.
- Se levanta el sustrato (velocidad 1 mm/s)

Se dejó secar la película por 3 minutos a temperatura ambiente seguido se le dio un pre – tratamiento térmico a 400°C por 3 minutos. Este tratamiento logra una buena adherencia de la película en el sustrato.

Se llevó a cabo un tratamiento térmico final a las películas delgadas de TiO_2 en un horno tubular marca MTI CORPORATION GSL – 1100X, en un tiempo de 1 hora a 550°C para obtener la fase anatasa.

2.4 Síntesis de las películas delgadas de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) obtenidas por el método de Co – evaporación térmica.

La síntesis de compuestos cuaternarios basados en Cu, Zn, Sn y S no es fácil de lograr, ya que depende mucho de la ruta de síntesis empleada para su obtención. Se puede presentar geometrías y tamaños de granos diferentes, formación de fases secundarias y acumulación de defectos y tensiones estructurales; sin embargo teniendo en cuenta los diagramas de fases binarios y pseudobinarios del sistema a partir de los sulfuros primarios ZnS , SnS_2 , Cu_2S , es posible proponer una ruta adecuada para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, partiendo totalmente de los elementos precursores. Para la fabricación del cuaternario el material debe crecer

en la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura tetragonal tipo kesterita con band – gap de 1.5 eV [78].

Para preparar las películas delgadas de CZTS se usa un equipo de co – evaporación térmica marca TE12 (INTERCOVAMEX) con un vacío de 10E^{-6} Torr aproximadamente (el vacío es proporcionado por una bomba mecánica, una turbo molecular y un cátodo frío), la cámara de evaporación, la cual puede soportar tres crisoles independientes (los crisoles pueden ser de tungsteno, molibdeno, entre otros materiales resistivos a altas temperaturas). En el primer crisol se evapora CuS, en el segundo se evapora SnS y el tercero el ZnS, tiene un sistema de calentamiento del sustrato, que se regula por un control de temperatura. El equipo tiene un alcance máximo de 200 Ampere (corriente) y 2 volt (voltaje), el equipo utiliza el método físico de calentamiento por resistencia.

La síntesis se llevó a cabo depositando películas delgadas sobre sustrato de vidrio Corning, siguiendo las posibles secuencias en que se pueden evaporar los tres precursores metálicos (CuS/SnS/ZnS, CuS/ZnS/SnS, SnS/ZnS/CuS, SnS/CuS/ZnS, ZnS/SnS/CuS, ZnS/CuS/SnS, mezcla de los tres sulfuros metálicos).

En el equipo de evaporación térmica el material es calentado a temperatura muy alta, alcanzando su punto de sublimación o evaporación y por consiguiente condensando el vapor sobre un sustrato y formando lo que comúnmente llamamos película delgada.

Los sustratos de vidrio son montados a una distancia considerable de las resistencias de calentamiento (crisoles) en una posición que expone la superficie del sustrato a ser cubierta por el vapor del material.

La siguiente tabla 2.1 muestra la relación de los sulfuros metálicos para la fabricación de las películas delgadas de CZTS.

Condiciones de depósito para cada uno de los sulfuros		
Presión de vacío:	5.2×10^{-6}	
Temperatura de sustrato	Temperatura ambiente	
Masa de los precursores.	ZnS = 0.15 gr SnS = 0.075 gr, CuS = 0.085 gr.	
Tiempo de deposición	1 h	
ZnS	SnS	CuS
Corriente: 110 Ampere	Corriente: 90 Ampere	Corriente: 100 Ampere
Voltaje: 1.250 Volt.	Voltaje: 1.0 Volt.	Voltaje: 1.200 Volt.

Tabla 2. 1 Muestra las condiciones preparar películas delgadas de cada uno de los sulfuros por separado. Especificaciones de depósito:

Dadas las condiciones para la deposición de la capa delgada de CZTS sobre sustrato de vidrio Corning solo las películas que siguen la secuencia CuS/SnS/ZnS son las que presentan mejores resultados para formar la fase Cu_2ZnSnS_4 con estructura tipo kesterita. Para el tratamiento térmico de las películas delgadas de CZTS se utiliza un horno tubular descrito en la figura 2.6 a una temperatura 550°C para asegurar la fase kesterita, se llevó a cabo en una atmósfera de N + S (nitrógeno + azufre) para evitar que la muestra se oxide y para recompensar el azufre perdido en la evaporación térmica [79].

2.5 Preparación de películas delgadas de TiO₂/CZTS

Para preparar las películas delgadas de TiO₂/CZTS se hace un estudio de cada una por separado para comprobar que se obtengan las fases cristalinas deseadas.

Para proceder al acoplado se obtienen primero las películas delgadas de TiO₂ preparadas como se menciona en el apartado 3.2.

Seguido se deposita la capa de CZTS por el método de Co – evaporación térmica el cual fue descrito anteriormente en la sección 2.4. A la película resultante se les da un tratamiento térmico a 550 °C en una atmosfera de Nitrógeno (N) +Azufre (S) para evitar la oxidación de la capa CZTS y para compensar la pérdida de azufre durante el proceso de evaporación de los precursores metálicos [80].

2.6 Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas de: TiO₂, CZTS, TiO₂/CZTS

Se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica de las películas delgadas, para hacer las pruebas de degradación, se construyó un reactor tubular (fig. 2.6) con un tubo de PVC de 9 pulgadas, aproximadamente, con una compuerta adaptable, el tubo fue recubierto de tinte negro no refractario para evitar el reflejo y el paso de la luz hacia el interior del mismo. Se hizo una adaptación de 3 niveles como se ilustra en la figura, con el objetivo de poder llevar a cabo la evaluación de las películas TiO₂, CZTS, TiO₂/CZTS, y poder hacer las mediciones correspondientes de las tres muestras. Para la simulación de la luz artificial se utilizó una lámpara tubular fluorescente lineal T5 de 14 W comercial de luz blanca de la marca Philips.

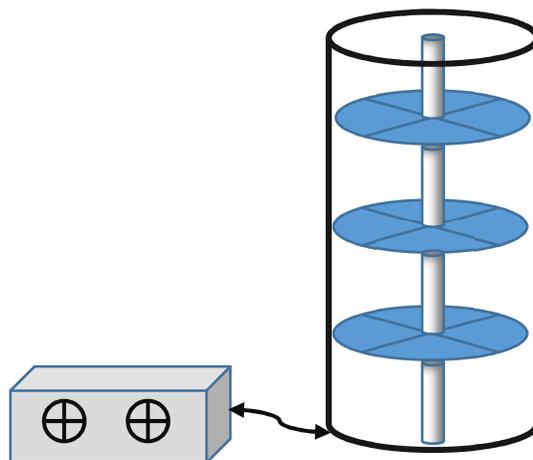


Figura 2.6 Diseño del reactor tubular, la lámpara se localiza en el centro, al lado el control de encendido/apagado.

Para hacer las mediciones de barrido se utilizó un espectrofotómetro de UV – Vis marca Agilent 8453 propiedad de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco – DAIA. El equipo de UV – Vis tiene un intervalo de medición de 190 – 1100 nm.

El material a degradar es el Fenol con una concentración a 20 p.p.m.

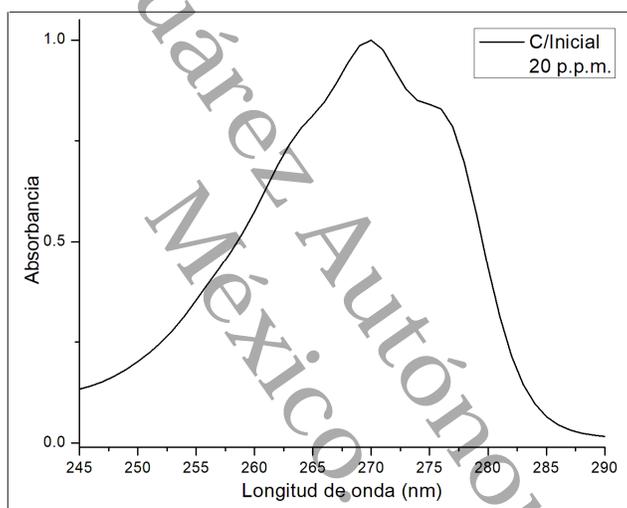


Figura 2.7 Espectro de absorción del fenol, a una concentración de 20 p.p.m.

La siguiente figura 2.7 muestra un barrido a la solución en una longitud de onda de 245 – 290 nm, esto con la finalidad de determinar la longitud de onda a la cual la absorbancia es máxima, en donde 269 nm es la longitud máxima utilizada según se reportan en artículos [81].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo III. Análisis de resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se analizan los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones llevadas a cabo para determinar las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y la evaluación fotocatalítica, para las cuales se evaluaron tres conjuntos de películas delgadas. Inicialmente, se describen los resultados para la película delgada de TiO_2 preparadas por el método de Sol – Gel asistido por la técnica de Dip – Coating; posteriormente, se discuten los resultados de la película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) la cual se preparó por el método de co – evaporación térmica en alto vacío, y por consiguiente, se describen los resultados de la película acoplada de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ preparada por ambas técnicas mencionadas en el apartado 2.3 y 2.4. Finalmente, se llevó a cabo un comparativo de evaluación catalítica para las tres películas por separado, usando fenol como agente contaminante a degradar, siendo este trabajo de degradación, el objetivo fundamental de este trabajo de investigación.

3.1 Películas delgadas de Dióxido de Titanio

En este primer apartado, se describe y se interpretan los resultados obtenidos al llevar a cabo las caracterizaciones de la película delgada de TiO_2 , la cual tiene como finalidad identificar y llevar a cabo un análisis tanto de las propiedades estructurales, como sus propiedades optoelectrónicas. Las caracterizaciones realizadas a estas películas son: UV – Vis, difracción de rayos X, espectrofotometría Raman y TEM.

3.1.1 Espectrofotometría UV – Vis

Para este estudio, se utilizó un espectrofotómetro de UV – Vis marca Agilent 8453, con el cual se procedió a realizar mediciones de transmitancia de las películas delgadas de TiO_2 , usando como línea base un sustrato limpio de vidrio Corning. Las mediciones se tomaron en un intervalo de 190 a 1100 nm de longitud de onda.

Para el semiconductor TiO_2 se tiene que las transiciones que ocurren entre las bandas de valencia y conducción permiten la absorción de radiación solo en la región ultra violeta; es decir, el intervalo de foto – activación de este semiconductor se da solo en el rango de 300 – 400 nm de longitud de onda, de

todo el espectro electromagnético. Esto se debe a que la energía de su *band gap* la cual tiene un valor de $E_g = 3.4$ eV., Y es menor que la de los fotones del rango ultra violeta [82].

En la figura 3.1 se puede observar el espectro de transmitancia de la película delgada de TiO_2 y su respectiva banda de energía prohibida, el cual se determinó usando el método de Tauc [83]. A partir del espectro de transmitancia que se da en la región UV – Visible que se presenta en esta figura, se procedió a realizar el cálculo, cuantitativamente, de la energía del *band gap* del TiO_2 ; para ello, utilizamos el valor del coeficiente de absorción (α) y la energía del *band gap* (E_g) del TiO_2 , con lo cual se obtuvo un valor estimado de 3.42 eV.

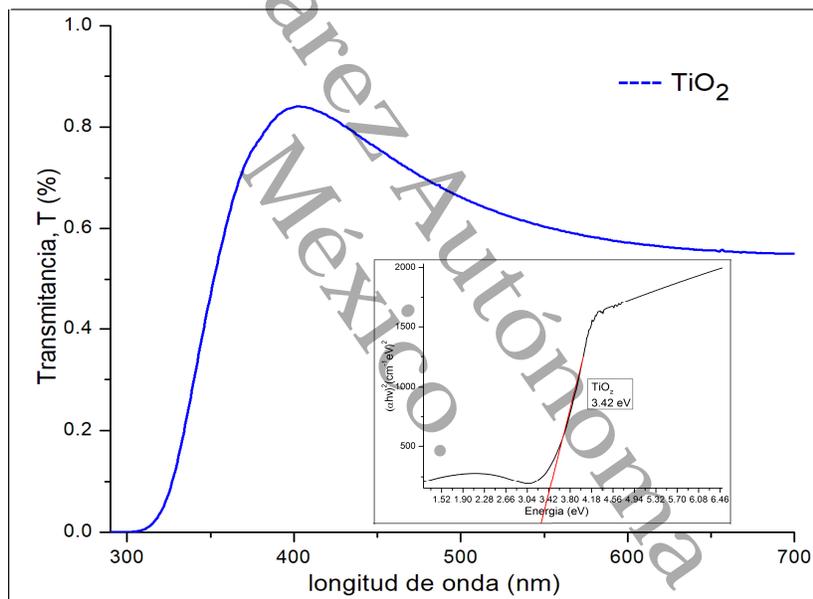


Figura 3.1 Transmitancia de las películas delgadas de TiO_2 y su banda de energía prohibida.

Podemos observar una buena transmitancia de la película delgada de TiO_2 , lo cual facilita la llegada de la radiación para su activación; cabe mencionar que es un material que refracta la luz, el cual es un dato representativo para películas sintetizadas por el método de sol – gel [84]. De la misma forma, podemos apreciar que no hay desplazamiento hacia la región visible debido a su valor alto de *band gap*, propiedad que no le permite ser un buen material que adsorba en el visible y

cercano al infrarrojo, esto por ser un material sensible a la luz. Sin embargo, si le es posible la promoción de electrones para este semiconductor la cual se da en la región ultra violeta (<400 nm) [85].

3.1.2 Difracción de rayos X

En esta caracterización de difracción de rayos X, se utilizó un equipo de rayos x marca Rigaku, con ánodo de Cu y longitud de onda $\lambda_{Cu}(K\alpha_1) = 1.54443 \text{ \AA}$. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo 2θ de 20° a 70° grados, con la finalidad de corroborar que se haya obtenido la fase deseada.

En la figura 3.2 se muestra el difractograma de la película delgada de TiO_2 , de la cual, podemos observar los picos de difracción del TiO_2 con su respectivo comparativo con la fase anatasa. Las líneas amorfas que se observan en el difractograma corresponden al sustrato de vidrio el cual es una composición de silicio y otros materiales, en el análisis cuantitativo de fase se mostró que la muestra estaba compuesta por 100% de fase de anatasa, con un tamaño de cristal de 17.27 nm [86, 87].

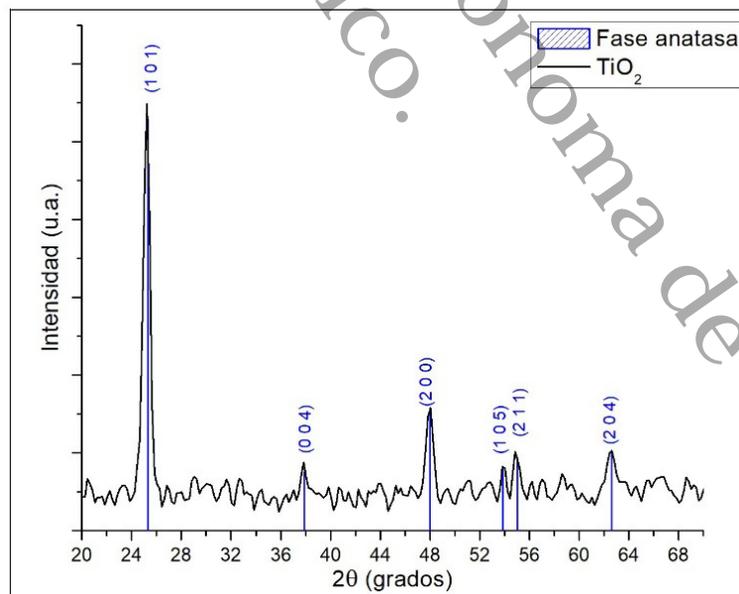


Figura 3.2 Gráfica de la DRX del TiO_2 se muestra que se obtiene la fase anatasa con una estructura cristalina tetragonal.

Haciendo un análisis estructural se puede ver que los datos obtenidos por el equipo de rayos X la cual muestra información acerca de la estructura Anatasa de acuerdo al archivo PDF Card 01-075-2547, con picos característicos en 25.28° , 37.97° , 48.04° , 53.89° , 55.06° y 62.68° con direcciones cristalográficas en (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), respectivamente, la cual describen las características de la estructura Anatasa [88, 89].

3.1.3 Raman

En esta sección, se presentan resultados de la espectroscopía Raman realizada a la película de TiO_2 , la técnica utiliza los modos vibracionales de dispersión inelásticos para distinguir las fases presentes en el material. Para llevar a cabo dicha caracterización se utilizó un equipo Xplora Plus Raman Microscope Horiba Scientific, el cual utiliza un láser de 532 nm de longitud de onda, con un barrido en la región de frecuencias de 100 a 800 cm^{-1} , para corroborar que la estructura de la fase anatasa, observada por difracción de rayos X, sea la que esté presente en las películas delgadas de TiO_2 .

La fase anatasa del TiO_2 , según los reportes, presenta seis modos de vibración característicos los cuales son: $A_{1g} +$, $2B_{1g} +$ y $3E_g$. Dichas vibraciones se producen a 141 cm^{-1} , 194 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} y en 637 cm^{-1} . De estos modos se tienen que 141 cm^{-1} y 637 cm^{-1} corresponden a los modos $E_g(1)$ y $E_g(3)$ que corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas de los enlaces O – Ti – O. La vibración en 396 cm^{-1} corresponde al modo de $B_{1g}(1)$ la cual pertenece a las vibraciones de flexión simétricas de los enlaces O – Ti – O; los picos 513 cm^{-1} y 519 cm^{-1} se asignan a los modos $A_{1g} + B_{1g}$, respectivamente, donde se tiene que A_{1g} corresponde a las vibraciones de flexión anti – simétrica de los enlaces O – Ti – O [90, 91].

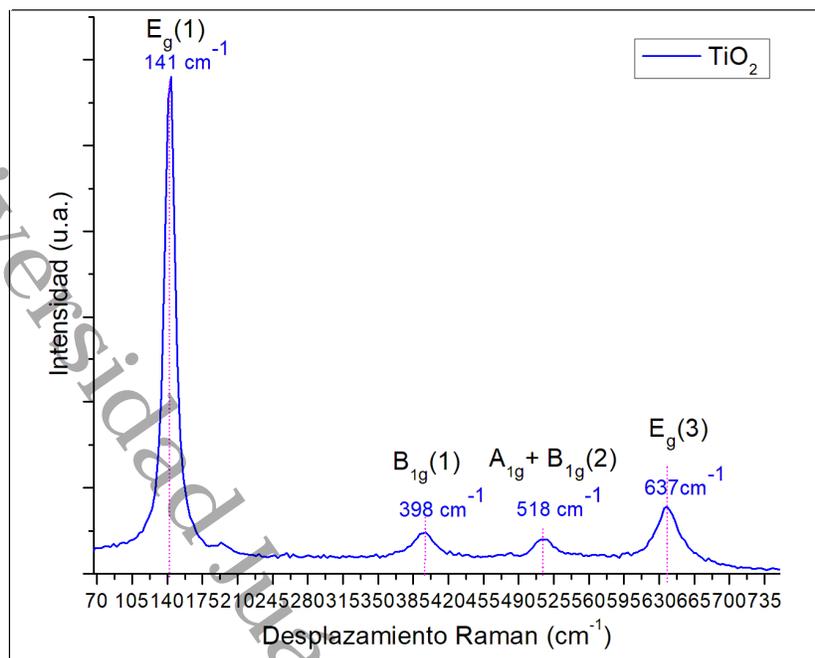


Figura 3.3 Espectro Raman de las películas de TiO₂.

El espectro Raman mostrado en la figura 3.3 muestra bandas características a 141 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 398 cm⁻¹, 518 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹. Las vibraciones moleculares del material dan origen a las señales respectivas que corresponden únicamente a la fase anatasa [92, 93].

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión TEM

Para la caracterización por la técnica de microscopía electrónica de transmisión TEM de las películas delgadas de TiO₂, se utilizó un equipo marca JEOL JEM-2100. Para manipular la imagen TEM se utilizó el software Digital Micrograph para obtener el SAED (Selected Area Electron Diffraction), la cual se muestra en la imagen inferior derecha a través de FFT (Fast Fourier Transform) que es la imagen superior derecha; esto con la finalidad de poder calcular la distancia interplanar.

En la figura 3.4 se muestra la micrografía de HRTEM de la película TiO₂. La difracción de electrones de área seleccionada mostró que estas partículas tienen más probabilidades de ser partículas de anatasa [94].

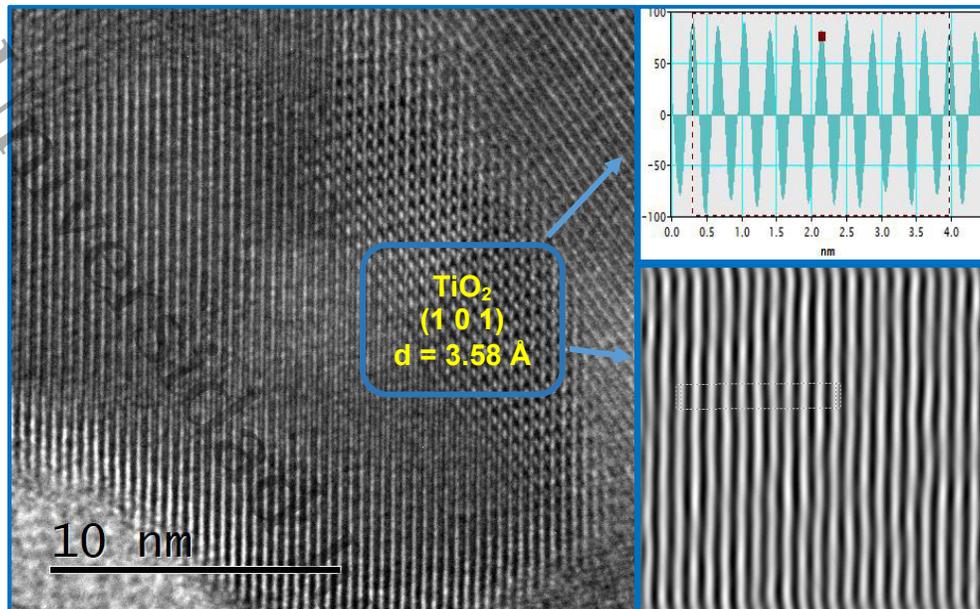


Figura 3.4 Micrografía de HRTEM de TiO_2 .

Para la muestra estudiada se obtuvo una distancia interplanar de 3.58 \AA , el cual corresponde al plano $(1\ 0\ 1)$, la cual es perteneciente a la fase Anatasa de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, confirmado con el archivo PDF Card No. 00-021-1272. Las micrografías HRTEM revelan claramente la alta cristalinidad del TiO_2 que pueden verse en las franjas de la red dentro de la estructura [95, 96].

3.2 Películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al realizar las caracterizaciones anteriores a las películas delgadas de CZTS preparadas por la técnica de co – evaporación térmica, con la finalidad de estudiar sus propiedades estructurales y morfológicas, así como sus propiedades optoelectrónicas.

3.2.1 Espectrofotometría UV – VIS

Esta caracterización se realizó con el equipo y condiciones análogas al estudio presentado en el apartado 1.1.1, para TiO_2 . Una de las principales características que determinan el intervalo de absorción de un material es la separación que

existe entre la banda de valencia y conducción de la estructura, es decir, el valor que se determine nos da la información si el material puede absorber fotones con menor o mayor longitud de onda. Una mayor absorción implica un máximo rendimiento de la luz solar, es decir un material con un gran coeficiente de absorción puede absorber más fácilmente los fotones los cuales son los que logran excitar a los electrones a la banda de conducción.

En la figura 3.5 se muestra la transmitancia espectral del CZTS con su respectivo cálculo de banda de energía prohibida. En este gráfico, podemos observar el espectro de transmitancia de las películas delgadas de CZTS y su respectivo cálculo del valor de banda de energía prohibida. A partir de los resultados, se logró obtener un valor aproximado de energía de banda prohibida de 1.5 eV, el cual se encuentra en el rango teórico de 1.5 eV, reportado para películas delgadas de CZTS [97, 98].

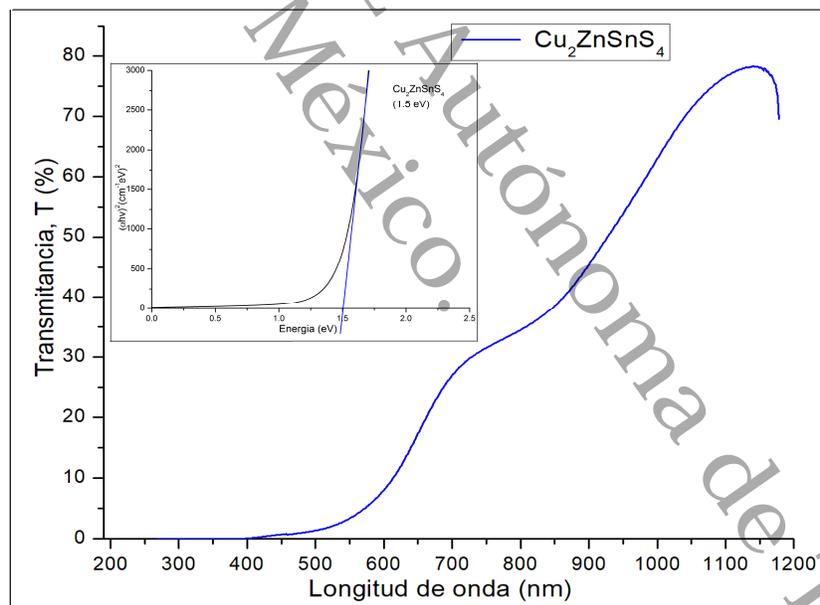


Figura 3.5 Transmitancia espectral del CZTS con su respectivo cálculo de banda de energía prohibida.

La banda de energía prohibida que se obtuvo se llevó a cabo haciendo una extrapolación en la gráfica donde se obtiene un valor de 1.5 eV, por lo que lo

hacen un buen material por su gran intervalo de absorción en el espectro visible y en la región al infrarrojo [99].

3.2.2 Difracción de Rayos X

Esta caracterización se realizó con el equipo y condiciones análogas al estudio presentado en el apartado 1.1.2, para las películas de TiO_2 . Las mediciones fueron realizadas en un intervalo 2θ de 12° a 72° grados, con un voltaje de 40 kV y una corriente de 44 mA y una velocidad de escaneo de 4 grados por minuto con la finalidad de corroborar que se haya obtenido la fase deseada.

En la figura 3.6 se muestra la gráfica de DRX de las películas delgadas de CZTS, la cual presenta reflexiones asociadas mayormente a la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura tetragonal del tipo kesterita, la cual se orienta preferencialmente en el plano (1 1 2). Los datos obtenidos de la difracción de rayos X muestran la información acerca de la estructura del material obtenido y las fases existentes; se realiza un análisis donde se observa la cristalización del material y las fases de acuerdo al archivo PDF Card 00-026-0575 [100].

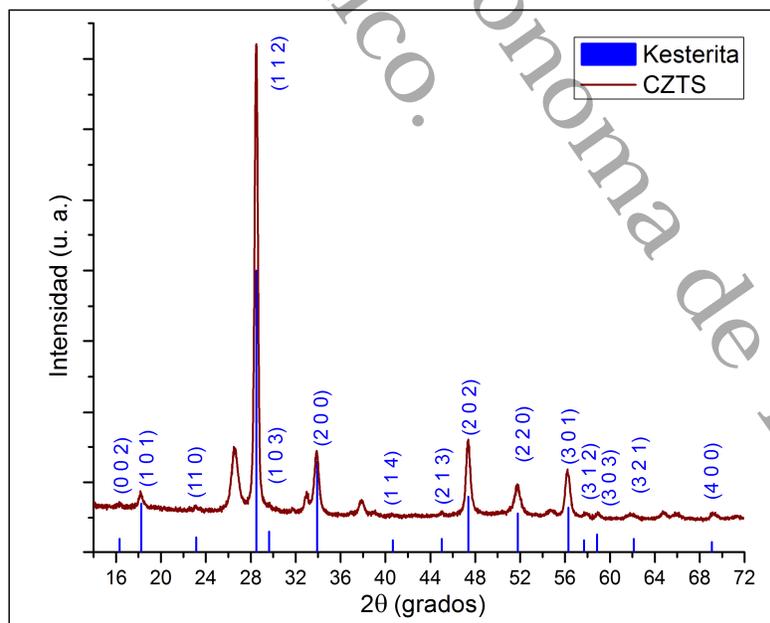


Figura 3.6 Grafica de DRX de las películas delgadas de CZTS, se muestra que se obtuvo la fase kesterita.

En el difractograma de la figura 3.6 podemos observar la difracción obtenida de las películas delgadas de CZTS, en la cual se identifican las direcciones cristalográficas en (0 0 2), (1 0 1), (1 1 2), (2 0 0), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 2) y (2 2 4), características de la estructura kesterita. Cabe mencionar que en la DRX realizadas a la película delgada, generalmente no cumple con las presunciones de orientación aleatoria de los cristales las cuales son las que se requieren para obtener un mejor análisis preciso de la difracción, es decir, que las reflexiones principales de la fase Estannoidita (Cu_2SnS_3) y la fase Kuramita $\text{Cu}_{0.999}\text{Sn}_{0.501}\text{S}_{1.5}$ son muy similares a la fase kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. La explicación de lo anterior, es porque se solapan en algunos espectros y, por lo tanto, no se puede confirmar la ausencia de estos otros compuestos en la capa que se caracteriza para lograr la fase kesterita [98, 99]. Las reflexiones no correspondientes a la fase kesterita, se identifican como sulfuros de estaño (SnS , JCPDS 96-900-8786) [101].

Los picos representativos de las películas delgadas con tratamiento térmico a 500°C son 28.40, 33.47, 37.28, 47.36, 51.44, 56.44 que corresponden solo a la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura tetragonal tipo kesterita. Por otra parte, los patrones de difracción de las muestras preparadas presentan reflexiones en 2θ iguales a 26.6, 33.0, 37.9 que están asociadas a las fases secundarias [102, 103].

3.2.3 Espectroscopia Raman

La técnica de caracterización de difracción de rayos X es la más usual para identificar fases de un material; sin embargo, tratándose del caso de compuestos de la familia kesterita, esta técnica no permite distinguir la formación de fases secundarias las cuales poseen estructuras con parámetros de red similares, lo que hace difícil realizar un buen análisis para la identificación de la fase presente en el material. Este es el caso de la estructura $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, con estructuras como ZnS , Cu_2SnS_3 , por lo cual, empleamos el apoyo de otras técnicas que nos ayuden a identificar las fases presentes en el material, como el uso de la espectroscopia Raman la cual se utilizó para verificar la presencia de la fase kesterita en las películas analizadas con DRX.

Para tener la certeza de que la fase kesterita es la que predomina en la película delgada, se empleó la técnica de Espectroscopía Raman, la cual utiliza los modos vibracionales activos por fenómenos de dispersión inelásticos para distinguir las fases presentes en un material.

Esta caracterización se realizó utilizando el equipo y las condiciones de medición descrita en el apartado 1.1.3. Los picos representativos de la fase kesterita, en general, son: (254, 266, 282, 288, 297, 307, 332, 338, 362, 368, 374 y 662) cm^{-1} , como algunos son muy cercanos no se puede observar su diferencia.

Para películas delgadas de CZTS se evidencian desplazamientos Raman en el rango de 200 a 400 cm^{-1} , en este intervalo se presentan tres bandas de vibración como principales que suelen aparecer para estructuras del tipo kesterita las cuales se localizan alrededor de 283, 297 y 338 cm^{-1} . Las frecuencias 283 y 297 cm^{-1} , están relacionadas a frecuencias fonónicas del cristal de CZTS [104, 105].

La señal principal situada a 338 cm^{-1} se atribuye al modo de vibración de simetría A de la kesterita CZTS, con un desplazamiento a menores frecuencias debido a desorden de la subred catiónica que cumplen con condiciones de no estequiometría del tipo $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]/[\text{Sn}]) < 1$. La razón de estos efectos no estequiométricos puede ser debida a que los radios iónicos de Zn y Cu son similares, dando paso a una alta concentración de defectos antisitio CuZn y ZnCu.

El aumento de la intensidad del pico en 338 cm^{-1} para estructuras CZTS, puede ser inducido por tensión de compresión residual en la película debido a dilatación térmica entre el sustrato de Mo/vidrio y las películas de CZTS. El ensanchamiento observado ha sido atribuido a desorden estadístico de las posiciones atómicas más próximas a Cu y Zn [106, 107].

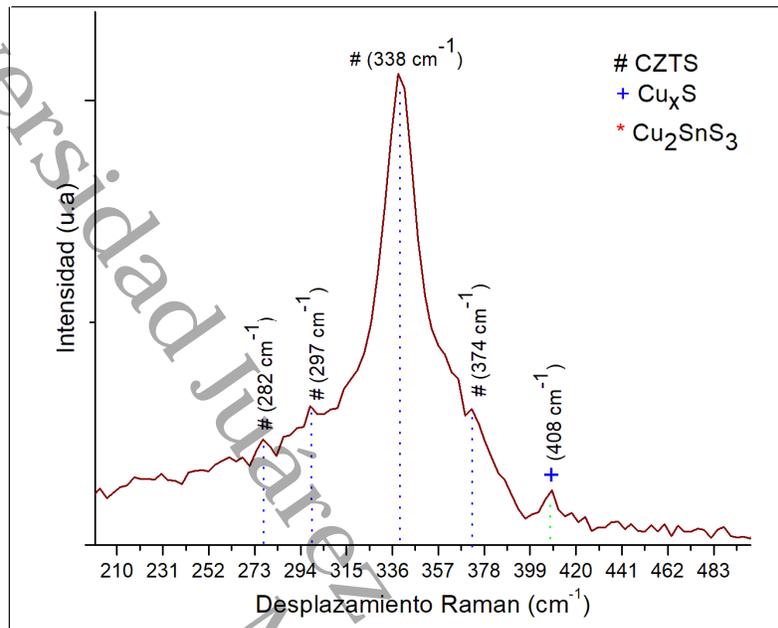


Figura 3.7 Espectro Raman de las películas delgadas de CZTS.

En la figura 3.7 se muestra el espectro Raman de las películas delgadas de CZTS, en la cual se hacen las siguientes observaciones. El modo de vibración que se presenta en el intervalo de 282 a 362 cm^{-1} , normalmente se presenta en materiales que presentan un alto ordenamiento de los cationes en la red cristalina de la kesterita [106, 107], que son asociadas a modos de simetría A, generados por la vibración en los aniones en la red cristalina, el cual para la kesterita es producido por los aniones sulfuro (S^{2-}). La señal en 374 cm^{-1} está asociado al modo de vibración E de la kesterita, aunque en la imagen se aprecia la señal de correspondientes fases secundarias, las cuales también se muestran en la DRX en el 408 cm^{-1} confirma la presencia del compuesto binario CuS, la fase binaria más probable de Cu – S a una alta temperatura es la fase digenita Cu_2S el cual se transforma en CuS durante el proceso de enfriado [108, 109].

3.2.4 SEM

En este apartado, se describe la caracterización de microscopía electrónica de barrido SEM para investigar la morfología superficial de las películas delgadas de CZTS preparadas por el método de Co – Evaporación térmica en alto vacío, para lo cual, se utilizó un equipo SEM JEOL modelo JSM – 7100F.

En la figura 3.8 se muestra la Imagen de SEM de la película delgada de CZTS, en la cual se muestra el aspecto de la superficie de la película tratada térmicamente a 550°C en la imagen se exhibe una morfología que presenta una distribución homogénea refiriéndose al tamaño y distribución de las partículas pero con aparentes defectos aglomerados en la superficie que se forman durante el proceso de tratamiento térmico a dichas películas, esto es debido al proceso de recristalización que se da durante el tratamiento y cuando comienza el proceso de enfriado de la película delgada, los nanocristales presentan un tamaño de 118.3 nm, tomado como referencia para su cálculo la señal principal de los resultados DRX presentado en el apartado 3.2.2 [110].

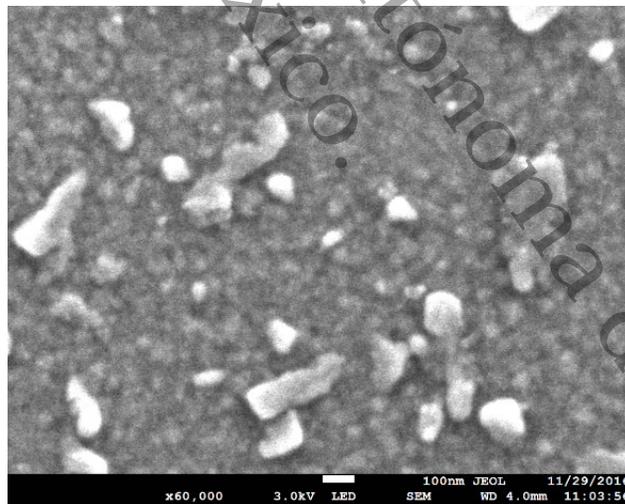


Figura 3.8 Imagen SEM de la película delgada de CZTS.

Al hacer un análisis a la morfología de la película y de acuerdo a lo reportado en la literatura se puede determinar que el tratamiento térmico influye en el proceso de

formación de las partículas, lo cual indica que a tratamientos menores a 1 h se pueden presentar partículas que forman las aglomeraciones observadas en la superficie de la película delgada el cual es el resultado de las reacciones químicas que se dan dentro de la capa y en la superficie de la película, es decir durante el tratamiento rápido no se alcanza el tiempo de retención suficiente para obtener mayores tamaños de grano esto con el objetivo de lograr un mayor número de cristales distribuidos homogéneamente, las cuales pueden ser controladas en el proceso de evaporación y tratamiento térmico, logrando así la disminución o eliminación de aquellas imperfecciones en la superficie del CZTS [111].

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión TEM

Esta caracterización de microscopía electrónica de transmisión TEM realizada a las películas delgadas de CZTS se realizó con el equipo y condiciones descritas en el apartado 1.1.4. En la figura 3.9 se presenta la micrografía de HRTEM de una película delgada de CZTS.

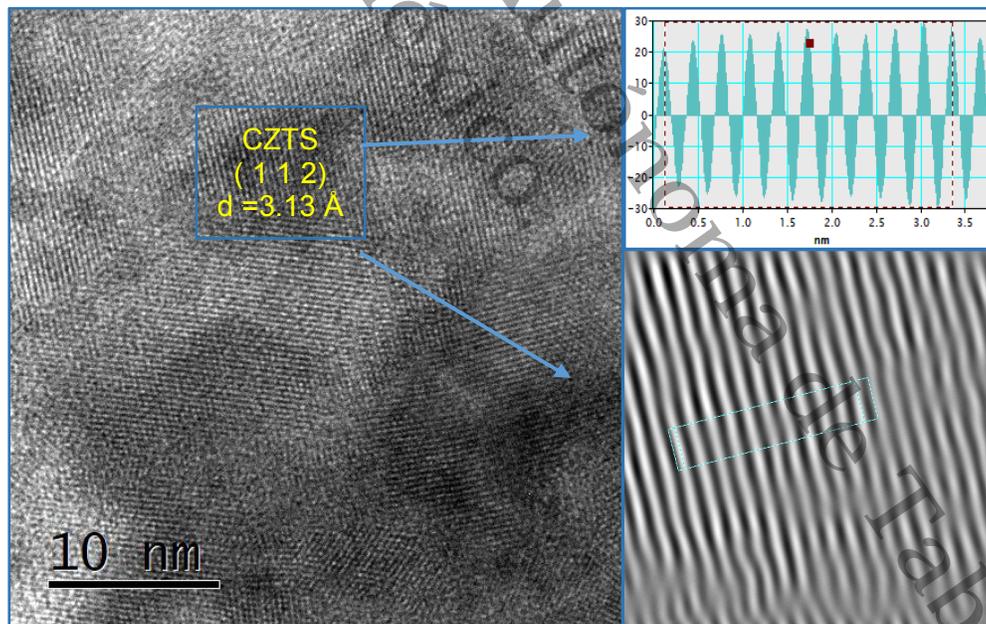


Figura 3.9 Micrografía de HRTEM de CZTS.

Para trabajar la imagen, se utilizó el software Digital Micrograph para obtener el SAED (Selected Area Electron Diffraction) la cual se muestra en la imagen inferior

derecha a través de FFT (Fast Fourier Transform) que es la imagen superior derecha. Lo anterior es con la finalidad de poder obtener la información y poder hacer los cálculos de las distancias interplanares y corroborar la fase presente en el material donde se obtuvo un valor de 3.13 Å, donde este valor corresponde al plano (1 1 2), la cual es perteneciente a la fase kesterita de acuerdo con el valor obtenido por difracción de rayos X, confirmado con el archivo PDF Card 00-026-0575 [112, 113].

3.3 Composito TiO₂/CZTS

En esta sección, se presenta y se discute los resultados de las caracterizaciones realizadas al acoplamiento de la película delgada de TiO₂/CZTS preparada por el método de Sol – gel, asistido por el método de Dip – Coating y Co – Evaporación térmica.

A partir de la preparación de la película delgada de TiO₂ por el método de sol – gel y Dip Coating, el siguiente paso fue depositarle una capa de CZTS por la técnica de evaporación térmica en alto vacío, para generar un acoplamiento de la forma TiO₂/CZTS. La película resultante fue caracterizada para estudiar sus propiedades desde su estructura, composición y morfología, así como sus propiedades ópticas.

3.3.1 Difracción de rayos X

Similarmente, esta caracterización se realizó con el equipo y condiciones análogas a los estudios presentados en los apartados 1.1.2 para películas de TiO₂ y 1.2.2 para películas CZTS. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo 2θ de 12° a 72° grados, con la finalidad de corroborar que se haya obtenido la fase deseada.

La figura 3.10 muestra el difractograma de la película de TiO₂/CZTS. En esta figura podemos observar la emisión característica del CZTS y algunas correspondientes al TiO₂, haciendo referencia a que el preparado de la película es un método de acoplado la cual es depositar una capa de CZTS sobre la película de TiO₂, siendo la capa superficial la del CZTS y, sobre la cual, se realizó la difracción de rayos X.

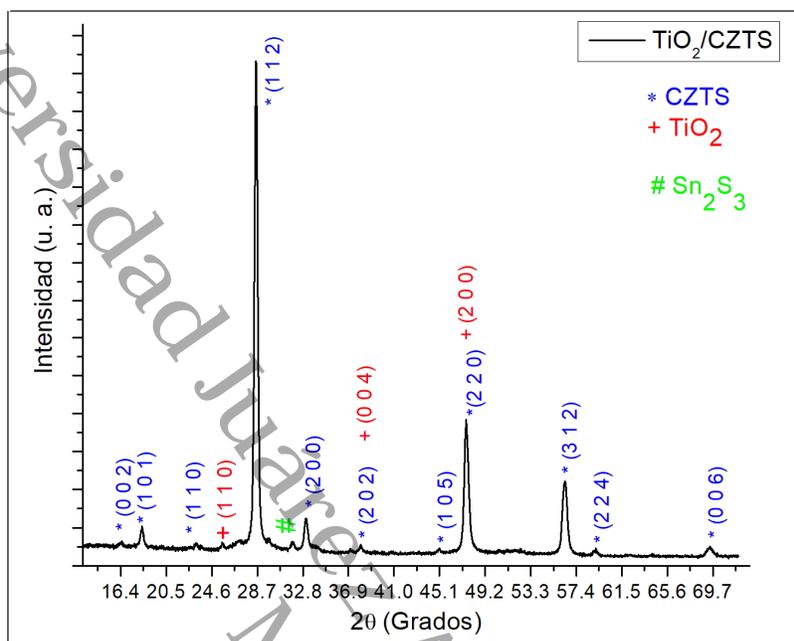


Figura 3.10 Grafica de DRX de la película de TiO₂/CZTS.

Así mismo, en la figura 3.10 se puede observar que aparecen señales de impurezas, las cuales son mínimas, por lo que se puede concluir que hubo una buena cristalización de la capa de CZTS, considerando el análisis de resultados de caracterización, realizado a las películas delgadas por separado [114, 115].

3.3.2 Raman

El estudio de Espectroscopía Raman del acoplamiento de TiO₂/CZTS se realizó utilizando el equipo y las condiciones de medición descrito en los apartados 1.1.3. y 1.2.3. En la figura 3.11 se presenta el espectro Raman de las películas acopladas, a partir de la cual, se hace un comparativo con las emisiones Raman obtenidas anteriormente, para las películas por separado.

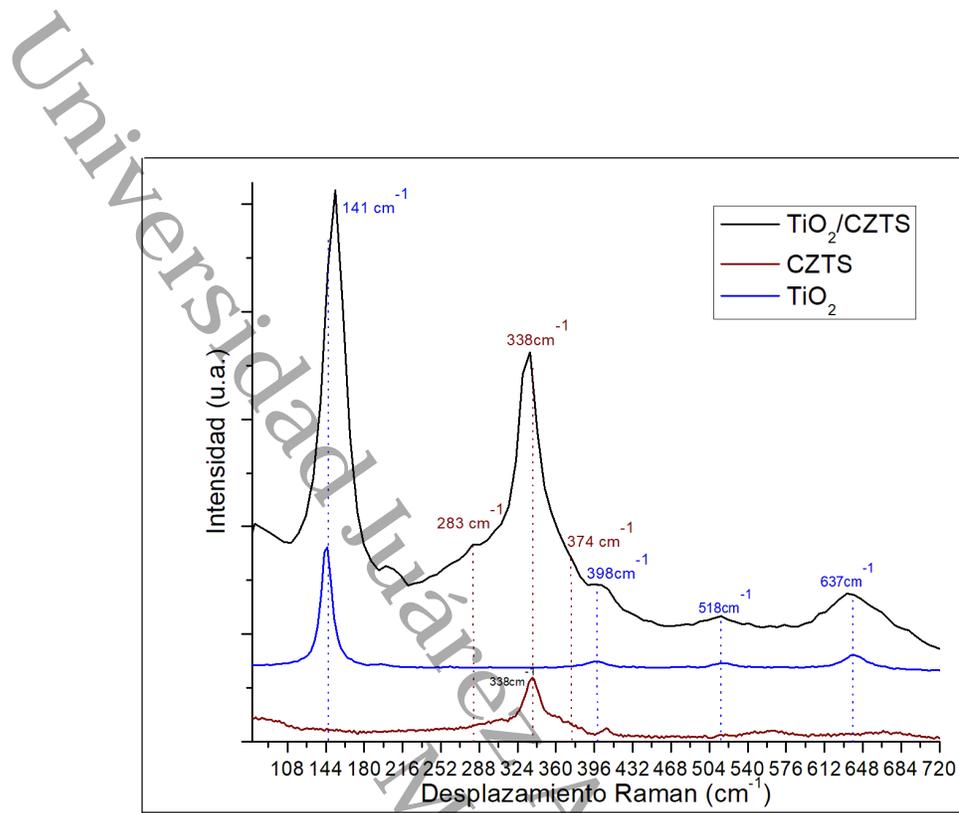


Figura 3.11 Espectro Raman de las películas acopladas

Haciendo un análisis del espectro Raman de las películas acopladas resultantes se puede corroborar que se encuentran presente las fases cristalinas kesterita y anatasa [116].

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido SEM

En este apartado, se describe la caracterización de microscopía electrónica de barrido SEM para investigar la morfología superficial del acoplamiento TiO₂/CZTS, para lo cual, se utilizó un equipo SEM VEGA3 TESCAN. En la figura 3.12 se presentan imágenes superficiales de las películas delgadas acopladas de TiO₂/CZTS a 50 μm y 20 μm. A partir de las imágenes, podemos observar que se obtuvieron películas con una buena formación de granos.

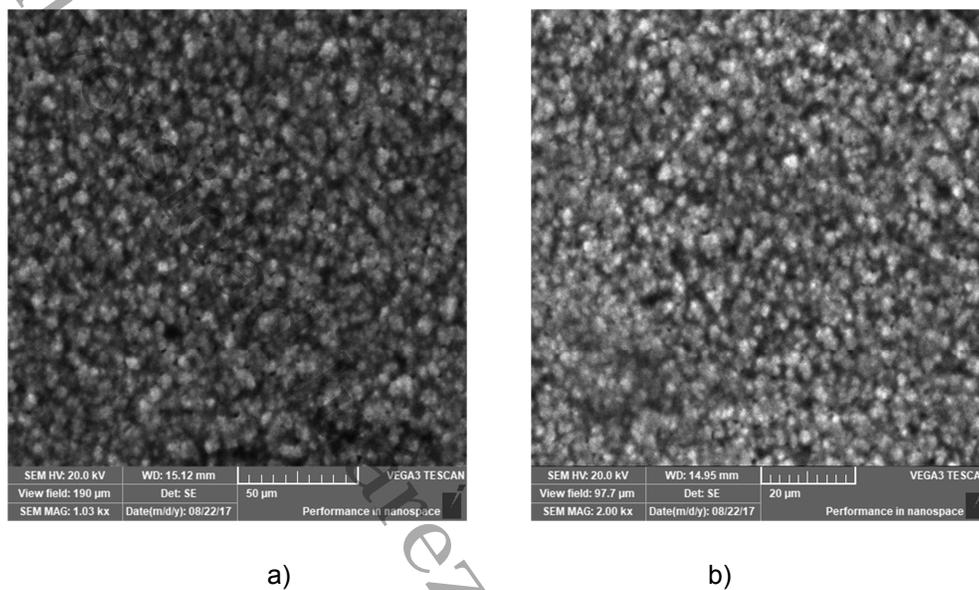


Figura 3.12 Imágenes superficial del Composito TiO_2/CZTS a) a 50 μm y b) 20 μm .

Así mismo, en la figura 3.12 también se puede observar la morfología del acoplado notando una reducción de los aglomerados mostrados en la caracterización de las películas de CZTS por separado, esto es debido a que se realizó un análisis de los factores que influyen en la formación de estas impurezas y se tomó en cuenta los parámetros que se requerían ajustar para modificar la superficie de la película, logrando así una deposición y morfología más homogénea [117].

3.3.4 EDS

Mediante un análisis de EDS se estudió la estequiometría de las películas delgadas acopladas de TiO_2/CZTS usando un equipo marca SEM VEGA3 TESCAN. Esta técnica de caracterización, nos permite verificar los porcentajes de concentración de cada material y confirmar la presencia de los elementos utilizados en la preparación de las películas delgadas acopladas TiO_2/CZTS . Es posible que se encuentren presentes elementos que no forman parte de la

muestra, pero cabe mencionar que estos elementos son pertenecientes al sustrato de vidrio Corning.

En la figura 3.13 se muestra el espectro EDS de las películas acopladas $TiO_2/CZTS$ y en la tabla 3.1, el porcentaje de la composición elemental que forman a las películas acopladas.

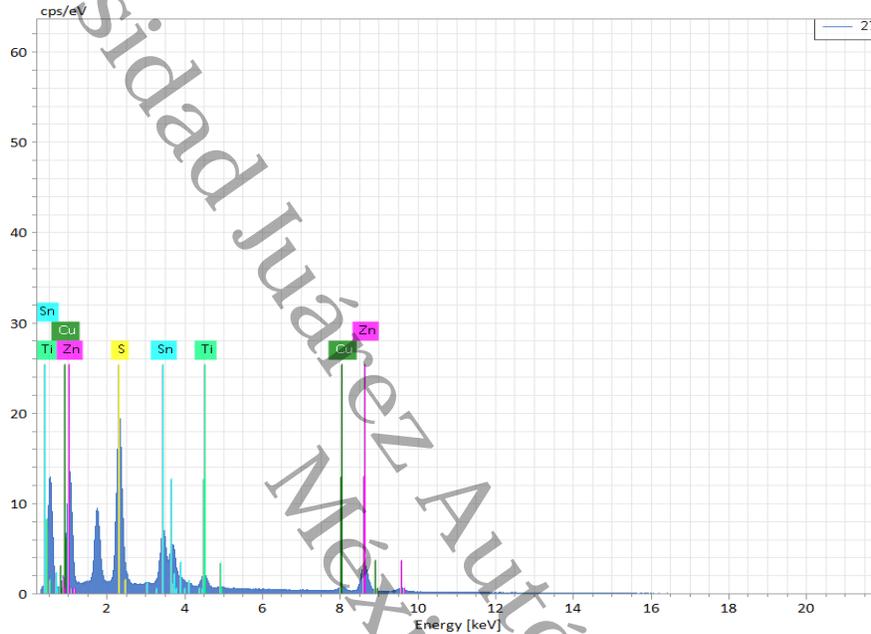


Figura 3.13 Análisis EDS de las películas acopladas.

Element	At. No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom abs. [%]
Oxygen	8	33.21	33.94	56.14
Sodium	11	15.53	15.88	18.27
Tin	50	14.78	15.11	3.37
Zinc	30	14.03	14.34	5.80
Sulfur	16	11.76	12.02	9.92
Silicon	14	4.83	4.94	4.65
Titanium	22	1.96	2.00	1.11
Copper	29	1.73	1.77	0.74
Sum		97.83	100	100

Tabla 3.1 Análisis de la composición elemental de las películas acopladas.

A partir de este resultado que se describe en la la figura 3.13 y la tabla 3.1, se puede determinar los elementos principales presentes en la muestra dando evidencia de la presencia de los elementos cobre, zinc, estaño y azufre, los cuales

son los que conforman la muestra de CZTS, las otras señales de oxígeno y titanio que son los que conforman la película delgada de TiO_2 , esto demuestra que efectivamente se encuentran presentes todos los elementos que forman el Composito TiO_2/CZTS [118].

3.3.5 TEM

El estudio de microscopía electrónica de transmisión TEM realizada a las películas delgadas acopladas TiO_2/CZTS de CZTS se realizó con el equipo y condiciones descritas en los apartados 1.1.4. y 1.2.5. La figura 3.14 muestra la imagen TEM del acoplado y para trabajar la imagen se utilizó el software Digital Micrograph para obtener el SAED (Selected Area Electron Diffraction) la cual se muestra en la imagen inferior derecha a través de FFT (Fast Fourier Transform) que es la imagen superior derecha.

Lo anterior es con la finalidad de poder obtener la información y realizar los cálculos de las distancias interplanares, donde se obtuvo un valor de 3.13 \AA , el cual corresponde al plano (1 1 2) la cual es perteneciente al CZTS (PDF Card 00-026-0575), la otra distancia interplanar proporcionada por la imagen donde se obtuvo un valor de 3.58 \AA , es correspondiente al plano (1 0 1) del TiO_2 (PDF Card No. 00-021-1272) [119].

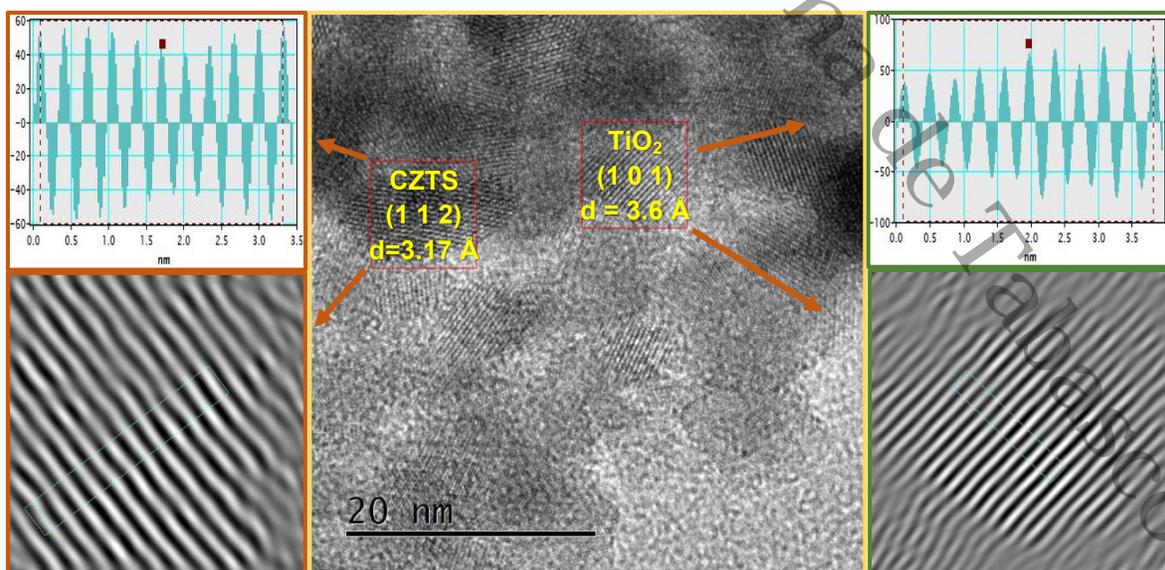


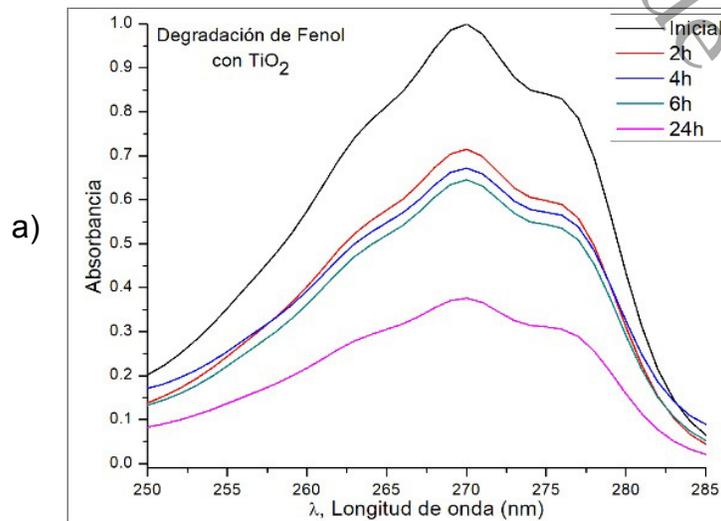
Figura 3.14 Micrografía de HRTEM de TiO₂.

3.4 Evaluación fotocatalítica de las películas delgadas.

En este apartado se describe el procedimiento realizado para conocer la capacidad de degradación de las películas delgadas de TiO₂ y CZTS por separado, y la degradación de la película acoplada de TiO₂/CZTS. Para lograr este objetivo, se estudió la cinética de degradación de fenol para el cual se preparó una solución que contenía una concentración 20 p.p.m. de dicho contaminante.

Para comprobar que la concentración se mantuviera constante se llevó a cabo un monitoreo donde se agitó la solución por 1 hora tomando medición en el tiempo cero y en un lapso de 1 hora donde se concluye que no hubo variación en la concentración manteniendo su valor cercano al inicial.

Se estableció las condiciones para observa la degradación del contaminante, donde se introduce la película delgada en presencia de la luz visible con el fin de observar la contribución de cada una de las películas en la degradación de fenol. La figura 3.15 se muestran los barridos de longitud de onda para determinar la disminución en la concentración de fenol por espectrofotometría UV – VIS, de las películas delgadas de: a) TiO₂, b) CZTS y c) TiO₂/CZTS. Las mediciones de cómo se llevó a cabo esta parte experimental se describen en el apartado 2.6 y con ello, analizamos a través de un comparativo el proceso de degradación para cada una de las películas mencionadas.



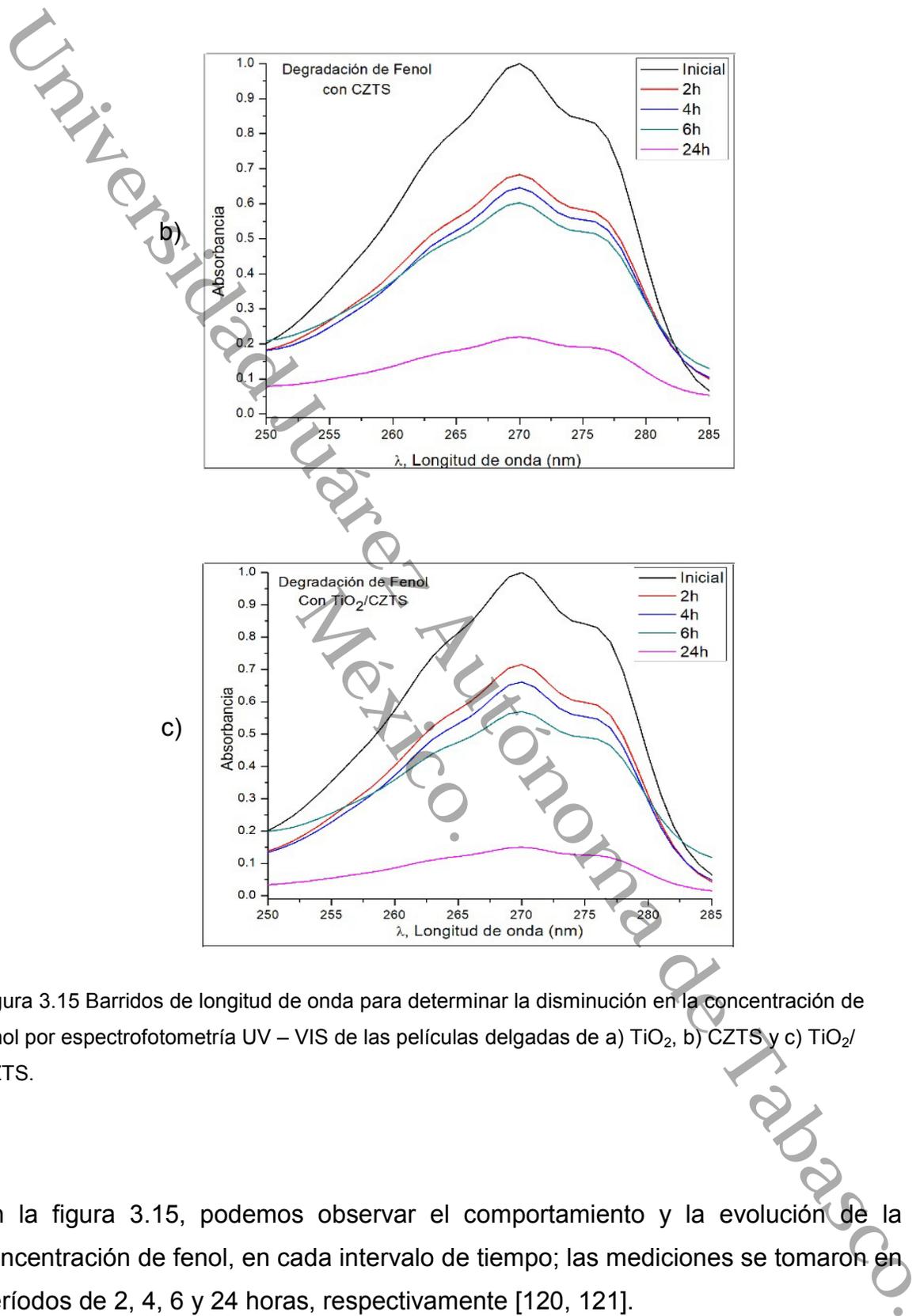


Figura 3.15 Barridos de longitud de onda para determinar la disminución en la concentración de fenol por espectrofotometría UV – VIS de las películas delgadas de a) TiO₂, b) CZTS y c) TiO₂/ CZTS.

En la figura 3.15, podemos observar el comportamiento y la evolución de la concentración de fenol, en cada intervalo de tiempo; las mediciones se tomaron en períodos de 2, 4, 6 y 24 horas, respectivamente [120, 121].

Figura 3.16 se muestra la evolución de la concentración de fenol en función del tiempo, en presencia de las películas delgadas TiO_2 , CZTS y el acoplamiento de TiO_2/CZTS al ser irradiados con una lámpara de espectro visible.

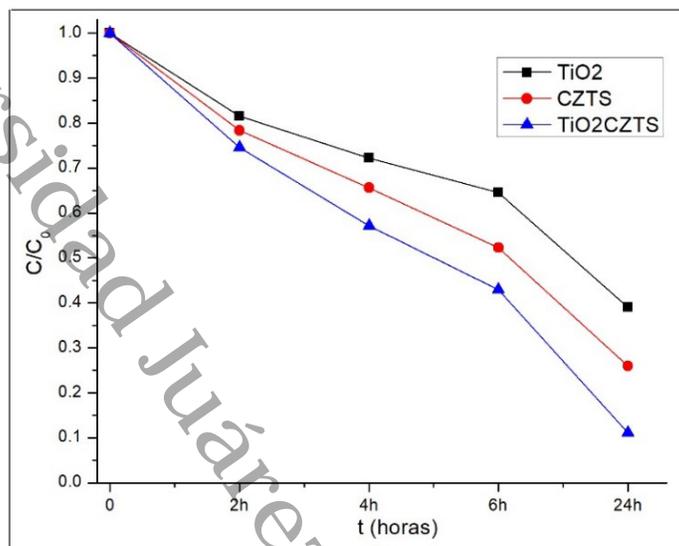


Figura 3.16 Evolución de la concentración de fenol con el tiempo en presencia de las películas delgadas TiO_2 , CZTS, TiO_2/CZTS al ser irradiados.

Se puede apreciar el comparativo de las películas delgadas, donde se observa que el grado de mineralización final del fenol durante el proceso de fotocatalisis se alcanza una tasa de eliminación del 90 % mostrando un mejor rendimiento las películas acopladas de TiO_2/CZTS después de un tiempo de 24 horas; en comparación con las otras dos muestras por separado. Por otra parte, se puede apreciar que la película de CZTS presenta una mejor degradación en comparación con la película de TiO_2 . Cabe mencionar que, al ser irradiada la disolución de fenol en presencia de las películas delgadas, tanto la cinética de desaparición del contaminante como su porcentaje final de eliminación son muy notorios para los tres casos [122, 123].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo IV. Conclusiones

En este capítulo se resumen los resultados obtenidos de la caracterización para los tres conjuntos de películas delgadas: I) TiO_2 preparadas por el método de Sol – Gel asistido por la técnica de Dip – Coating, II) Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) preparadas por el método de co – evaporación térmica en alto vacío y III) películas acopladas de TiO_2/Cu_2ZnSnS_4 preparadas por ambas técnicas mencionadas. Así mismo, se discute el comparativo de evaluación catalítica para las tres películas por separado, usando fenol como agente contaminante y, por último, se dan las conclusiones de este trabajo de investigación.

I) TiO_2 preparado por el método de Sol – Gel asistido por la técnica de Dip – Coating.

Se analizó las películas delgadas de TiO_2 , donde se obtuvo para este semiconductor un valor en su banda de energía prohibida de 3.42 eV., por lo que este material solo absorbe radiación en la región ultra violeta, se pudo observar que el material presentó una buena transmitancia. En lo que respecta a la caracterización estructural se pudo corroborar a través de la difracción de rayos X y Raman que se obtiene la fase anatasa referenciado por el archivo PDF Card 01-075-2547, con picos característicos en 25.28° , 37.97° , 48.04° , 53.89° , 55.06° y 62.68° con direcciones cristalográficas en (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), obteniendo sus respectivos modos vibracionales producidas a 141 cm^{-1} , 194 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} y en 637 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones moleculares atribuidas a la fase anatasa, la cual se pudo corroborar con la caracterización TEM dando como resultado una distancia interplanar de 3.58 \AA , el cual corresponde al plano (1 0 1), la cual es perteneciente a la fase Anatasa.

II) Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) preparado por el método de co – evaporación térmica en alto vacío.

Se sintetizó películas delgadas de CZTS, se logró obtener un valor aproximado en su banda de energía prohibida de 1.5 eV. Se analizó las propiedades estructurales, a partir de la difracción de rayos X se pudo observar la orientación preferencial en el plano (1 1 2) de acuerdo al archivo PDF Card 00-026-0575

característica de la estructura kesterita también se obtuvo las direcciones cristalográficas en (0 0 2), (1 0 1), (2 0 0), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 2) y (2 2 4), las cuales afirman que el material sintetizado era en su mayoría estructura del tipo kesterita.

Se llevó a cabo la caracterización Raman a la película de CZTS en la cual se evidenció las bandas de vibración principales que suelen aparecer para estructuras del tipo kesterita las cuales se localizan alrededor de 283 cm^{-1} , 297 cm^{-1} y 338 cm^{-1} desplazamiento Raman, las cuales son atribuidas al cristal de CZTS con estructura del tipo kesterita con señal principal situada a 338 cm^{-1} , mediante la caracterización TEM se obtiene una distancia interplanar de 3.13 \AA , el cual corresponde al plano (1 1 2), la cual es perteneciente a la fase kesterita.

III) Película acoplada de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ preparado por ambas técnicas.

Se acopló las películas de TiO_2 preparadas por sol – gel y dip Coating, a la cual se le depositó la capa de CZTS por la técnica de evaporación térmica en alto vacío, la cual generó el acoplamiento TiO_2/CZTS , se pudo observar la emisión característica del CZTS y algunas correspondientes al TiO_2 , donde hay que concluir haciendo referencia a que el preparado de la película es un método de acoplado la cual es depositar una capa de CZTS sobre la película de TiO_2 , siendo la capa superficial la del CZTS y la que presentó la mayor señal en la difracción de rayos X, para ello también se llevó a cabo un análisis del espectro Raman y EDS de las películas acopladas donde se pudo corroborar que si están presentes las fases cristalinas kesterita y anatasa así como los elementos principales cobre, zinc, estaño, azufre, oxígeno y titanio que son los que conforman las películas delgadas acopladas. En TEM se pudo observar la presencia de las dos fases en el acoplamiento donde se obtuvo un valor de 3.13 \AA , el cual corresponde al plano (1 1 2) del CZTS y un valor de 3.58 \AA , es correspondiente al plano (1 0 1) del TiO_2 .

Evaluación catalítica

Se procedió con la degradación del contaminante fenol en presencia de las películas delgadas de TiO_2 , CZTS y TiO_2/CZTS , y luz visible, para el cual se

preparó una solución que contenía una concentración de 20 p.p.m. de dicho contaminante, se monitoreó la concentración en la solución tomando mediciones por 1 hora donde se comprobó que no hubo variación en la concentración manteniendo su valor cercano al inicial. Durante la experimentación se tomó mediciones en períodos de 2, 4, 6 y 24 horas, tiempo en que se observó la evolución de la concentración de fenol dando como resultado final un proceso de fotocatalisis del fenol alcanzó una tasa de eliminación del 90 % en presencia de la película de TiO_2/CZTS .

Se comparó el rendimiento haciendo un análisis gráfico de C/C_0 vs Tiempo, de las tres películas en donde las otras dos películas TiO_2 , CZTS, presentaron menor rendimiento a cuanto el proceso de degradación, pero también se observó que la película de CZTS presenta una mejor degradación en comparación con la película de TiO_2 .

Se sintetizó con éxito las películas delgadas TiO_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), y acoplado TiO_2/CZTS , en esta investigación, así también se pudo comprobar los efectos individuales y combinado de las películas delgadas para llevar a cabo la degradación del compuesto orgánico fenol, el cual permite llevar a cabo la siguiente conclusión. La degradación de fenol llevada a cabo donde se utilizó una lámpara de espectro visible en presencia de H_2O donde se comprobó que la película delgada de TiO_2/CZTS posee una buena eficiencia debido a los radicales generados.

Del análisis anterior, podemos concluir que:

i) Se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2), las cuales presentaron un valor de banda de energía prohibida de 3.42 eV., y con difracción de rayos x, mostraron picos característicos en: 25.28° , 37.97° , 48.04° , 53.89° , 55.06° y 62.68° con direcciones cristalográficas correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), los cuales pertenecen a la fase anatasa con estructura del tipo tetragonal, la cual se corrobora con Raman.

ii) Con espectroscopía Raman, se observaron los respectivos modos vibracionales para las películas de dióxido de titanio, mostrando señales características en 141 cm^{-1} , 194 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} y en 637 cm^{-1} desplazamiento Raman, las cuales corresponden a vibraciones moleculares características de la fase anatasa con estructura tetragonal, la cual se corroboró con estudios de TEM, dando como resultado una distancia interplanar de 3.58 \AA , el cual corresponde al plano (1 0 1).

iii) Las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ presentan una energía de banda prohibida de 1.5 eV y una orientación preferencial en el plano (1 1 2), con direcciones cristalográficas en los planos (0 0 2), (1 0 1), (2 0 0), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 2) y (2 2 4) de menor intensidad, característica de la fase kesterita con estructura del tipo tetragonal.

iv) Con estudios de Raman, la película de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ evidenció bandas de vibración principales localizadas en 283 , 297 y 338 cm^{-1} desplazamiento Raman, relacionadas a la fase kesterita con estructura tipo tetragonal, con la señal principal situada a 338 cm^{-1} . Esto se corroboró con estudios de TEM obteniendo una distancia interplanar de 3.13 \AA , correspondiente al plano (1 1 2).

v) Para las películas acopladas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, la espectroscopía Raman muestra la presencia de las fases anatasa – kesterita y resultados de EDS identifican los elementos principales cobre, zinc, estaño, azufre, oxígeno y titanio que conforman a las películas delgadas acopladas. Con estudios de TEM se corrobora la presencia de ambas fases en el acoplamiento, con valores de distancia interplanar de 3.13 \AA , correspondiente al plano (1 1 2) del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y de 3.58 \AA , correspondiente al plano (1 0 1) del TiO_2 .

vi) El proceso de fotocatalisis mediante películas acopladas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, para la eliminación del contaminante orgánico fenol, alcanza una tasa de reducción mayor al 90%, considerablemente alta, en comparación con películas de CZTS y TiO_2 , siendo una buena alternativa para aplicaciones fotocatalíticas, debido a su bajo costo y fácil de recuperar sin presentar riesgo para la salud.

vii) Usando parte de los resultados obtenidos en la investigación de este trabajo, se redactó el artículo "*Mix of Kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) and ZnS phases in films obtained by thermal evaporation and its properties as absorber in solar cells*", el cual se envió a la revista JOM.

Referencias

- [1] F. Wong, H.A. Algeria, « Organochlorine pesticides in soils and air of Southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions,» Atmos. Environ. Vol. 42, pp. 7737 – 7745, 2008.
- [2] S.H. Hong, U.H. Kim, «Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay,» Chemosphere Vol. 72, pp. 1193 – 1202, 2008.
- [3] L. C. González, A. M. Hansen, «Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave,» Rev. Mex. Cienc. Geol. Vol. 26, pp. 587 – 599, 2009.
- [4] WHO «Recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009,». World Health Organization. Stuttgart, Alemania. pp. 78, 2009.
- [5] P. M. Hoai, N. T. Ngoc, «Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi,», Vietnam. Environ. Pollut. Vol. 158, pp. 913 – 920, 2010.
- [6] G. Cuauhtémoc, «Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO_2 ,» Rev. Int. Contam. Ambie. Vol. 27 pp. 75 – 84, 2011.
- [7] O. Altintas, H. Arslan, «Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts,» Applied Surface Science, Vol. 390, pp. 111 – 121, 2016
- [8] H.J. Ahn «Optimization of Quantum Dot-Sensitized Photoelectrode for Realization of Visible Light Hydrogen Generation,» Nano Micro Small, Vol. 114, pp. 7787 – 7792, 2010.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» Nature, Vol. 238, pp. 37 – 38, 1972.
- [10] F. Bensouici, M. Bououdina, «Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO_2 thin films,» Applied Surface Science, Vol. 395, pp. 110 – 116, 2017.
- [11] Y. Ma, X. Wang, «Titanium Dioxide – Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations,» American Chemical Society, Vol. 114, pp.9987 – 10043, 2014.
- [12] K. Hashimoto, « TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,» Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269 – 8285, Part. 1, 2006.

- [13] Y.M. Hunge, M.A. Mahadik, «Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid using WO_3 and stratified WO_3/TiO_2 photocatalysts under sunlight illumination,» *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 35, pp. 233 – 242, 2017.
- [14] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, «Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 544, pp. 145 – 151, 2012.
- [15] M. Jiang, X. Yan, Cu_2ZnSnS_4 «Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects,» *Solar Cell Research*, INTECH, pp. 107 – 143, 2013.
- [16] X. Huo, L. Yan, «Highly efficient photocatalysis of p – type Cu_2ZnSnS_4 under visible – light illumination,» *Materials Researchs Bulletin*, Vol. 60 pp. 628 – 633, 2014.
- [17] G. Yang, «Fabrication of $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ heterostructures with enhanced photocatalytic activity,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, pp. 29 – 36, 2013.
- [18] T.Y. Ho, L.Y. Chen, «The Study of Cu_2ZnSnS_4 Nanocrystal/ TiO_2 Nanorod Heterojunction photoelectrochemical Cell for Hydrogen Generation,» *Energy Procedia*, Vol. 61, pp. 2050 – 2053, 2014.
- [19] A. Mebadi, M. Houshmand, «Numerical Analysis of TiO_2/Cu_2ZnSnS_4 Nanostructured PV Using SCAPS-1D,» *Nano Hybrids*, Vol. 8, pp. 27 – 38, 2014.
- [20] M. Houshmand, «Degradation and device physics modeling of $TiO_2/CZTS$ ultrathin film photovoltaics,» *Materials Letters*, Vol. 157, pp. 123 – 126, 2015.
- [21] S. D. Kim «One – Pot Preparation of TiO_2/Cu_2ZnSnS_4 Heterojunction and its Photocalalytic Activity,» *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 37, pp. 1071 – 1075, 2016.
- [22] J. M. Méndez, « Development of Solar Energy in Colombia and its Prospects,» *Rev. Ing. Colombia*, Vol. 28, pp. 83 – 89, 2008.
- [23] H. Rodriguez, «La Energía solar fotovoltaica en España,» *NIMBUS*, Vol. 13, pp. 5 – 31, 2011.
- [24] M. Picquart, O. Vigil, *Física de Estado Sólido con Aplicaciones*, 1ª Ed., 2009.
- [25] L. Landau, E. Lifshitz, *Física estadística parte II, curso de física teórica*, Vol. 9, 2007.
- [26] L. Landau, E. Lifshitz, *Física estadística, curso de física teórica*, Vol. 5, 2007.
- [27] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 3ª Ed.
- [28] A. Wesley, J. Albella, *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*, 2003.
- [29] J. González, *Energías renovables*, Ed. Reverté, Barcelona, 2009.
- [30] G. Yuri «Fenómenos de transporte en semiconductores,» *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Distrito Federal, México*, 2007.
- [31] A. Cruz, *Electromagnetismo y semiconductores*, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia; España, 1999.
- [32] J. M. Horing, «Fundamentals of semiconductor physics and devices,» *World Scientific Publishing*, 1999.

- [33] G. Espejo, «Corriente eléctrica de portadores calientes en semiconductores intrínsecos: desequilibrio en la concentración.», Rev. Mexicana de Física, vol. 50, pp.620 – 624, 2004.
- [34] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana, 2006.
- [35] P. Yu, M. Cardona, «*Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*,» Springer – Verlag, Berlin, Vol. 2, pp. 14-16, 1996.
- [36] J. F. Shackelford, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros, Madrid, España: Pearson Prentice Hall, 2007.
- [37] C. Ararat, «Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O₂,» Bol. Soc. Esp. Ceram. V., Vol. 44 pp. 215 – 222, 2005.
- [38] J. Wiley, Introduction to nanotechnology, Ed. Reverte, Barcelona España (2003).
- [39] G. Sandoval, «Celdas Peltier: Una alternativa para sistemas de enfriamiento con base en semiconductor,» Instituto de Electrónica, Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajuapán de León, Oaxaca.
- [40] C. B. Marien, «TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 1-6, 2016.
- [41] P. Mathumba, «Synthesis and characterisation of titanium dioxide nanoparticles prepared within hyperbranched polyethylenimine polymer template using a modified sol-gel method,» *Materials Letters*, vol. 195, pp. 172-177, 2017.
- [42] K. Hashimoto « Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects TiO₂,» Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2005.
- [43] J. Santos «Obtaining semiconductor metal sulfides by the chemical bath deposition technique,» Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de Química, Área de Materiales, 2013.
- [44] K. Palabral, «Perspectives on the development of interesting metal sulphides in semiconductors in bolivia,» Rev. Bol. Quim Vol. 31, pp. 135 - 137, 2014.
- [45] M. Adelifard H. Eshghi, « An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method,» *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258 pp. 5733 – 5738, 2012.
- [46] A. M. Diamond, L. Corbellini «Copper – alloyed ZnS as a p – type transparent conducting material,» *Phys. Status Solidi A*, pp. 1 – 7, 2012.
- [47] Q. Guo, G.F. Ford, W. Yang «Fabrication of 7.2 % efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals,» *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 132, pp. 17384 – 17386, 2010.

- [48] K.V. Gurav., S.M. Pawar «Electrosynthesis of CZTS films by sulfurization of CZT precursor: Effect of soft annealing treatment,» Photonics Technology Research Institute, Chonnam National University, South Korea, 2013.
- [49] Y. Xia, «A nontoxic and low-cost hydrothermal route for synthesis of hierarchical Cu₂ZnSnS₄ particles,» Nanoscale Research Letters, Vol. 208, pp. 1 – 7, 2014
- [50] E. Nima, «Quantitative Analysis of the Optical Losses in CZTS Thin-Film Semiconductors,» IEEE Transactions on Nanotechnology, vol. 13, No. 4, pp. 743 – 748, 2014.
- [51] E. Nieto, J.F. Fernández, «Películas delgadas. Fabricación y aplicaciones,» Instituto de cerámica y vidrio CSIC. Arganda del rey, Madrid, 1994.
- [52] A.I. Martínez, «Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂,» Superficies y Vacío, Vol. 16, pp. 5 – 9, 2003.
- [53] C. I. Negrete, «Crecimiento de películas delgadas de SnS por la técnica de evaporación en alto vacío,» 2014.
- [54] M. González, D. Labrada «Obtention of thin depositions by the vacuum evaporation technique,» Centro de estudios aplicados al desarrollo nuclear, Ciudad de la Habana, Cuba, 1991.
- [55] A. Mejía, «Elaboración de películas de SiO₂ – TiO₂ – ZrO₂, Por el método Sol – Gel,» Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia, 2011.
- [56] M.A. Alterach, «Obtención de films de tio₂ mediante sol gel y análisis de sus propiedades,» Prog. Materiales, Modelización y Metrología, FCEQyN, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- [57] Y. Ochoa, «Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of Acach in the system,» Rev. Fac. Ing. Vol. 52, pp. 29 – 40, 2010.
- [58] A. Hamid, I. Rahman «Deposición de una película delgada de tio₂ por el método de dip – coating,» Mansor, School of chemical Sciences, Universiti Saints, Malaysia, 2011.
- [59] R. S. Sonawane, (2012) «Preparation of titanium (iv) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip – coating,» A Center for Materials for Electronics Technology (C-MET), Panchwati, Pashan Road, India, 2012.
- [60] D. A. Mera, «Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol,» Corporación Universitaria Lasallista Antioquia, Colombia, 2011.
- [61] J.C. Ireland, «Photocatalytic Purification of Water and Air,» The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V, 1993.
- [62] K. Budwill, R. Coleman, «Biofiltration of gaseous emissions from forest products manufacturing,» Microbiology Research and Development, Enviromental Technologies Alberta Research Council, 1999.

- [63] J. Rodríguez, «El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones,» Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima, Perú.
- [64] M. Stamate, «Application of titanium dioxide photocatalysis to create self cleaning materials,». Bacau University, Engineering Faculty, Bacau, Romania 2007.
- [65] C.M. Rubiano, «Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso,» Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2005.
- [66] H. Chun, W. Yizhong, «Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis,» Chemosphere, Vol. 41, pp. 1205 – 1209, 2000..
- [67] ATSDR «Toxicological profile for phenol,» Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, pp. 127–133, 1998.
- [68] D.E. Newbury, D.C. Joy, «Advanced Scanning Electron Microscopy and X – Ray Microanalysis, Plenum Press,», Nueva York y Londres, 1986.
- [69] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, «Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis,», 2^a. ed., Plenum Press, Nueva York y Londres, 1992.
- [70] V. Randle, «Microstructure Determination and its Applications,» Institute of Materials, Londres, 1992.
- [71] D.C. Joy, «Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis,» Oxford University Press, 1995.
- [72] S. Nuza, «Determinación de la banda de energía prohibida (Band Gap) en semiconductores de Si y Ge,» Universidad de Buenos Aires, Argentina 2001.
- [73] P. Collings, «Simple measurement of the band gap in silicon and germanium,» Am. J. Phys. Vol. 48, pp. 197 – 201, 1980.
- [74] D. Chescose, P. J. Goodhew, «The operation of the transmission electron microscope,» Oxford University Press, 1984.
- [75] V. Malisek, «Dispersión de la luz: ¿el fenómeno más común en la naturaleza o la maravilla de la óptica moderna?,» Czech Eye Optics, Vol.1, pp. 62 – 64, 2007.
- [76] G. Placzek G. «Rayleigh Streung and Raman Effect,» HDB, Vol. 2, pp. 209 – 217, 2009.
- [77] J. Liu, D. Yang, F. Shi and Y. Cai: «Sol-Gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement,» Thin Solid Films, Vol. 429, pp. 225 – 230, 2003.
- [78] C. J. Brinker, A. J. Hurd, «Fundamentals of sol-gel dip-coating,», Journal Physics III France, Vol. 4, pp. 1231 – 1242, 1994.
- [79] S.M. Bhosale, «Influence of copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature,» Ceramics International, Vol. 41, pp. 8299 – 8304, 2015.
- [80] J. Henry, «Electrical and optical properties of CZTS thin films prepared by SILAR method,» Journal of Asian Ceramic Societies, Vol. 4, pp. 81 – 84, 2016.

- [81] E. Moctezuma, «Reaction pathways for the photocatalytic degradation of phenol under different experimental conditions» Rev. Mex. Ing. Quim., Vol. 15, pp. 129 – 137, 2016.
- [82] J. Zhang, « Nanocrystalline TiO₂ films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy,» Journal of Non – Crystalline Solids., Vol. 303, pp. 134 – 138, 2002.
- [83] B. Viezbicke, « Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,» Phys. Stat. Sol., Vol. 8, pp. 1700 – 1710, 2015.
- [84] J. Sabataityte, «Characterization of nanoporous TiO₂ films prepared by sol–gel method,» C. R. Chimie, Vol. 9, pp. 708 – 712, 2006.
- [85] H. Long, «Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO₂ films on Si substrates,» Thin solid films Vol. 517, pp. 745 – 749, 2008.
- [86] K. Thamaphat, «Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM,» Kasetsart J. (Nat. Sci.) Vol. 42, pp. 357 – 361, 2008.
- [87] M. Duta, «Nb-doped TiO₂ sol–gel films for CO sensing applications,» Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 42, pp. 397-404, 2016.
- [88] Q. Hu, J. Huang «Anatase TiO₂ film composed of nanorods with predominant {110} active facets as an excellent photocatalyst for water splitting,» Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, China, 2016.
- [89] Y. Ochoa, « Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of Acach in the system,» Rev. Fac. Ing., Vol. 52 pp. 29 – 40, 2010.
- [90] M. C. Mathpal, «Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles,» Chemical Physics Letters, vol. 555, pp. 182-186, 2013.
- [91] H. Chang, «Thermo – Raman Studies on Anatase and Rutile,» Journal of Raman Spectroscopy, vol. 29, 97 – 102, 1998.
- [92] W. Zhang, «Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals,» J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 33, pp. 912 – 916, 2000.
- [93] A. Orendorz, « Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy,» Surface Science, vol. 601 pp. 4390 – 4394, 2007.
- [94] L. Miao, « Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering,» Applied Surface Science, Vol. 213, pp. 255 – 263, 2003.
- [95] Y. Gazal, «Multi-structural TiO₂ film synthesised by an atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapour deposition microwave torch,» Thin Solid Films Vol. 60 pp. 43 – 52, 2016.
- [96] D. Mendoza, «Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes,» Rev. Mex. Fis., Vol. 50, pp. 12 – 16, 2004.

- [97] H. Katagiri, «Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,» Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 65, pp. 141 – 148, 2001.
- [98] J. Seol, «Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by RF magnetron sputtering process,» Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 75, pp. 155 – 162, 2003.
- [99] Seol, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing,» Thin Solid Films, Vol. 628, pp. 1 – 6, 2017.
- [100] C. Miao, « Doctor – bladed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ light absorption layer for low-cost solar cell application,» Chin. Phys. B., Vol. 21, pp. 1 – 7, 2012.
- [101] Y. Lin, « Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells,» Journal of Alloys and Compounds, Vol. 654, pp. 498 – 508, 2016.
- [102] T. Dhakal, « Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method,» Solar Energy, Vol. 100, pp. 23 – 30, 2014.
- [103] M. Zubair, « Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,» Journal Of Applied Physics, Vol. 117, pp. 117 – 125, 2015.
- [104] A. Fairbrother, «On the formation mechanisms of Zn – rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurization of metallic stacks,» Solar Energy Materials & Solar Cell, Vol. 112, pp. 97 – 105, 2013.
- [105] M. Dimitrievska, «Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,» Applied Physics Letters, Vol. 104 , pp.10- 16, 2014.
- [106] X. Fontanè, «Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$,» Journal of Alloys and Compounds, Vol. 539, pp. 190 – 194, 2012.
- [107] P. Fernandes, «Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering,» Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 7600 – 7606, 2011.
- [108] A. Cheng, «Imaging and phase identification of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using confocal Raman spectroscopy,» J. Vac. Sci. Technol. Vol. 29, pp. 1 – 11, 2011.
- [109] H. Yoo, «Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth,» Solar Energy Materials & Solar Cells Vol. 95 pp. 239 – 244, 2011.
- [110] T. Tanaka « Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering,» Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 66, pp. 1978 – 1981, 2005.
- [111] L. Peng, « Preparation and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles and Films,» Journal of Inorganic Materials, Vol. 27, pp. 79 – 82, 2012.
- [112] H. Rim, « Phase evolution of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) kesterite thin films during the sulfurization process,» Ceramics International, Vol. 41, pp.13006 – 13011, 2015.

- [113] K. Ramasamy, « The chemical vapor deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,» Chem. Sci., Vol. 2, 1170 – 1172, 2011.
- [114] S. Kim, «One-Pot Preparation of a $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Heterojunction and its Photocatalytic Activity,» Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 37, pp. 1071 – 1075, 2016.
- [115] Z. Wang, «Growth of CZTS Nanocrystallites on TiO_2 Nanorod Arrays (TNR@CZTS) as Novel Extremely Thin Absorber Solar Cell Structure via SILAR Method,» ACS Applied Materials & Interfaces, pp. 1 – 33, 2015.
- [116] P. Sarswat, «Duality in Resistance Switching Behavior of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Device,» ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 4 (8), pp. 83 – 91, 2015.
- [117] L. Zhu, «In-situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanosheets on TiO_2 nanowires for enhanced photoelectrochemical performance,» Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, pp. 704 – 711, 2015.
- [118] T. Rana, «Novel chemical route for chemical bath deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films,», Materials Letters, pp. 1 – 15, 2015.
- [119] K. Kim, «Hybrid mesoporous $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) - TiO_2 photocatalyst for efficient photocatalytic conversion of CO_2 into CH_4 under solar irradiation,» RSC Adv., Vol. 6, pp. 38964 – 38971, 2016.
- [120] Chunjing Hao, «Enhancement of photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles doped with CeO_2 and supported on SiO_2 for phenol degradation,» Applied Surface Science, pp. 1 – 30, 2015.
- [121] A. Kumar, « Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194,» Biochem. Eng. J., Vol. 22, pp. 151 – 159, 2005.
- [122] D. Dumitriu, «Photocatalytic degradation of phenol by TiO_2 thin films prepared by sputtering,» Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 25, pp. 83 – 92, 2000.
- [123] Hui Zhang, « Light-induced Efficient Molecular Oxygen Activation on Cu(II) Grafted $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ Photocatalyst for Phenol Degradation,» ACS Applied Materials & Interfaces, pp. 1 – 28, 2015.