UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

LUIS DANIEL GARCÍA PERALTA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. MA. GUADALUPE RIVERA RUEDAS

CUNDUACÁN, TABASCO, SEPTIEMBRE DE 2024

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

En la Ciudad de **Cunduacán Tabasco**, el día **25** del mes de **septiembre** del año **2024**, el que suscribe **Luis Daniel García Peralta** alumno del Programa de **Ingeniería Química** con número de matrícula **172D22056**, adscrito a la **División académica de ingeniería y arquitectura**, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del título de **Ingeniero Químico** y titulada **APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS** dirigida por la Dra.Ma. Guadalupe Rivera Ruedas.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 25 de septiembre 2024

Luis Daniel García Peralta

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/CD/0891/2024
FECHA: 25 de septiembre de 2024
ASUNTO: Autorización de Impresión Definitiva.

C. LUIS DANIEL GARCÍA PERALTA
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

En virtud de haber elaborado el trabajo recepcional para obtener el Título de la Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA, bajo la modalidad de "**Tesis**", el cual ha sido dirigido por la DRA. MA. GUADALUPE RIVERA RUEDAS, titulado:

"Aplicación de películas ferroeléctricas de KNN dopadas con Cu en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos"

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen profesional.

Asimismo, le informo que en el artículo 113, del Capítulo IV, de nuestro Reglamento de Titulación vigente, a la letra dice:

"Una vez emitido el oficio de autorización de impresión del Trabajo Recepcional por la Dirección de la División Académica correspondiente, el egresado tendrá un plazo máximo de seis meses para efectos de presentar el Examen Profesional. En caso contrario, podrá optar por la misma u otra modalidad que señale el presente Reglamento, llevando a cabo los trámites correspondientes".

Sin otro particular, me despido deseándole éxito en su carrera profesional.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA UJAT
DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo-INGENIERÍA QUÍMICA-278
DRA' DMFM/M'LHC

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
direccion.daia@ujat.mx

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. "Estudio en la duda. Acción en la fe."

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

Cunduacán, Tabasco a **25 de septiembre 2024**

Por medio de la presente manifesto haber colaborado como autor en la producción, creación y/o realización de la obra denominada **APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS** con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

Alumno
Luis Daniel García Peralta

DIRECTORA
Dra. Ma. Guadalupe Rivera Ruedas
Testigo

CODIRECTOR
Dr. José Martín Yáñez Limón
Testigo

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

ORIGINALITY REPORT

14%
SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	hdl.handle.net Internet	761 words — 2%
2	eprints.uanl.mx Internet	411 words — 1%
3	dokumen.pub Internet	274 words — 1%
4	repositorio.unal.edu.co Internet	193 words — 1%
5	ri-ng.uaq.mx Internet	110 words — < 1%
6	cicese.repositorioinstitucional.mx Internet	100 words — < 1%
7	repositorio.ugto.mx Internet	97 words — < 1%
8	openstax.org Internet	96 words — < 1%
9	documentop.com Internet	88 words — < 1%

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
UJAT
COORDINACIÓN DE ESTUDIOS TERMINALES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

DEDICATORIA

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

A los que no dejaron de creer, incluso cuando yo dudaba.

"Sé fuerte y valiente; no temas ni te acobardes, porque el Señor tu Dios estará contigo a dondequiera que vayas" (Josué 1:9).

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de llegar hasta aquí.

A mi directora de tesis, la Dra. Ma. Guadalupe Rivera Ruedas, agradezco profundamente todas las oportunidades de crecimiento profesional y personal que he tenido bajo su supervisión, su apoyo como profesora y amiga ha sido crucial para superar los desafíos encontrados y para alcanzar los objetivos planeados en este proyecto, gracias por brindarme la confianza de trabajar en otro estado y por abrirme una brecha hacia otros proyectos, otros propósitos, otras personas y otros sueños, la admiro profundamente.

A mi codirector de tesis, el Dr. José Martín Yáñez Limón, su dedicación, conocimiento y apoyo constante, han sido fundamentales para la realización de este trabajo, gracias por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su supervisión, por su invaluable orientación y por el tiempo dedicado a instruirme y guiarme a lo largo de este proceso, su experiencia y su apoyo han sido una fuente de inspiración y aprendizaje continuo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por permitirme llevar a cabo mi tesis en sus instalaciones, agradezco al instituto por proporcionarme los recursos necesarios, así como un entorno académico propicio para la investigación y el desarrollo intelectual, sin su apoyo, este proyecto no habría sido posible.

Al CONAHCyT por la beca otorgada como ayudante de investigador, al laboratorio de Investigación y Desarrollo Tecnológico de recubrimientos avanzados LIDTRA, por las facilidades en el uso de la infraestructura experimental

A mi padre, Julio García de la Cruz, y mi madre, Beatriz del Carmen Peralta Rivas, porque han sido mis pilares en todo momento, gracias por apoyarme en cada decisión que he tomado en la vida y siempre tener un consejo, un llamado de atención y un suspiro de motivación para seguir avanzando siempre con valores juiciosos, con inteligencia, con disciplina, con fe en Dios y con valentía.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

A mis hermanos, Obeth Alejandro García Peralta y Fany Cristhell García Peralta, porque, aunque individualmente hemos tomado caminos diferentes, el apoyo como hermanos siempre ha estado presente incondicionalmente, los admiro mucho y los tengo siempre presentes.

De manera muy especial, agradezco a mis grandes amigos del Centro de investigación y estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidas Querétaro, por recibirme en el hermoso estado de Querétaro y a quienes me abrieron las puertas de sus hogares. Agradezco mucho su amabilidad, su disposición a enseñarme y el impulso para continuar: Dra. Karla Moya Canul, Dr. Jesús Iván Peña, Dra. Fátima Montserrat Castañeda, Dr. Gerardo Reséndiz, Mtro. Daniel Quintero, Dr. Hugo Campos, Dr. Edicson López, Dra. Dorian Fernanda Cañón, Mtra. Jocelyne Estrella, Dra. Diana Sánchez, Ing. Eisaken, Dr. Eneftalí, Ing. Víctor Montiel, Mtra. Yvette López, Dra. Citlali, Dr. Julio Leal, Ing. Paúl Félix, Ing. Isabel Lugo. Gracias por los buenos momentos, por las enseñanzas, por los consejos, pero, sobre todo gracias por su amistad y por ser las personas que son, mis mejores deseos para cada uno de ustedes y mi apoyo incondicional si en un momento lo necesitan, ¡Gracias!

A los doctores que me brindaron la confianza de trabajar en sus laboratorios y me ofrecieron siempre un trato amable y cordial: Dr. Gerardo Torres Delgado, Dra. Rebeca castañedo Pérez, Dr. Joaquín Márquez Marín, Dr. Rafael Ramírez Bond, Dr. Evgen Prokhorov, M.T rivelino Flores Farías.

A mis amigos y compañeros de carrera que fueron siempre un alivio y apoyo para sobrellevar una carrera tan demandante como lo es esta: Alina Arévalo, José Diego Morales, Yesica Rodríguez, Selene Castillo, Isela de la Cruz, Wilber García, Giselle Torres , Pedro Javier, Yazmín Torres, Héctor Leyva, Heber Escobar, Omar Buzo, Daniela Morales, Nestora Díaz, Elizabeth, Jorge Hernández, Yuli Zamudio, Luis Alonso,Yuliana Silván, Edi Madrazo, Gustavo Goche, Frida Rodríguez, Marisol Montejo, Alma Delia, Yuridiana Hernández, Cristhell Yzquierdo, Candi carabeli, Cristo Rodríguez, Juan Temich, gracias por todos los buenos momentos y su invaluable amistad, espero que Dios los bendiga en sus caminos hoy y siempre.

A la maestra Ana Laura Severo y la maestra Yuridia Evelin Hernández, por sus consejos, sus enseñanzas, su paciencia y su compañerismo, porque, a pesar de no tener la obligación de compartir momentos con los alumnos, siempre nos incluyeron en los convivios y nos brindaron su amistad.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS VI
ÍNDICE DE FIGURAS VI
RESUMEN XI
ABSTRACT XII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN 1
1.1 Introducción 1
1.2 Antecedentes 3
1.3 Planteamiento del problema 8
1.4 Justificación 9
1.5 Preguntas de investigación 10
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS 11
2.1 Objetivo general 11
2.2 Objetivos específicos 11
2.3 Hipótesis 11
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO 12
3.1 Propiedades y fenómenos en materiales ferroeléctricos 12
3.2 Fotocatálisis y propiedades de interés para la fotocatálisis 19
3.3 Cálculos y consideraciones teóricas para la síntesis de KNN 26
3.4 Técnica de síntesis y tratamiento 30
3.5 Técnica de depósito (spin coating) 35
3.6 Técnicas de caracterización 38
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA 56
4.1 Método experimental 56
4.2 Preparación y síntesis de películas delgadas 57

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.3 Condiciones y equipos de caracterización 70

CAPÍTULO 5. RESULTADOS 78

5.1 Control de variables experimentales 78

5.2 Uniformidad y adherencia de películas delgadas de KNN-Cu 79

5.3 Microscopía óptica 80

5.4 Microscopía de fuerza atómica 84

5.5 Microscopía de fuerza piezoeléctrica 87

5.6 Difracción de rayos X (DRX) 88

5.7 Espectroscopia Raman 90

5.8 Espectroscopía de dispersión de energía 93

5.9 Reflexión/trasmisión y cálculos de band gap 97

5.10 Histéresis ferroeléctrica 99

5.11 Efecto fotovoltaico (Curvas I-V) 101

5.12 Actividad fotocatalítica 105

5.13 Discusión de resultados 111

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES 113

6.1 Películas delgadas de KNN dopadas con cobre 113

6.2 Trabajos a futuro 115

REFERENCIAS 116

ANEXOS 130

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Identificación de reactivos para la producción de KNN-Cu.....26
Tabla 3.2 Cálculos realizados para KNN-Cu 0%.....29
Tabla 3.3 Cálculos realizados para KNN-Cu 0.25%.....29
Tabla 3.4 Cálculos realizado para KNN-Cu 0.5%.....29
Tabla 3.5 Cálculos realizados, para KNN-Cu 1.00%.....30
Tabla 5.1 Valores de desplazamiento de las bandas v2,v1 y (v1+v5).....92
Tabla 5.2 Composición del sustrato.....93
Tabla 5.3 Composición elemental mediante EDS en porcentaje masa.....95
Tabla 5.4 Espesores y rugosidades calculados para películas de KNN-Cu.....97
Tabla 5.5 Corriente generada para diferentes concentraciones de Cu (Amperios).....104
Tabla 5.6 Rendimiento fotocatalítico en muestras de KNN-Cu1%.....106
Tabla 5.7 Rendimiento fotocatalítico para KNN-Cu con concentraciones variables.....107
Tabla 5.8 Degradación de A.M para diferentes películas delgadas de KNN-Cu.....109
Tabla 5.9 Comportamiento cinético de películas de KNN-Cu.....110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Diferentes estructuras cristalinas.....12
Figura 3.2 Estructura de perovskita en diferentes estilos de visualización.....13
Figura 3.3 Dipolo eléctrico en una molécula de agua.....14
Figura 3.4 Dominios ferroeléctricos en ausencia de un campo externo.....15
Figura 3.5 Dominios ferroeléctricos bajo la influencia de campo externo.....15
Figura 3.6 Efecto piezoeléctrico.....16
Figura 3.7 Bucle de histéresis ferroeléctrico.....17
Figura 3.8 Diferentes efectos en la aplicación de corriente vs voltaje.....18
Figura 3.9 Proceso de fotocatálisis.....20
Figura 3.10 Diagramas de bandas de energía para distintos materiales.....21
Figura 3.11 Salida pluvial contaminada por tintes orgánicos industriales.....22
Figura 3.12 Ejemplificación del proceso de degradación fotocatalítica de tintes.....23
Figura 3.13 Nanopartículas de cobre interactúan con la luz visible.....24

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.14 Impurezas donadoras y aceptadoras en semiconductores 25
Figura 3.15 Diagrama de variación del proceso sol-gel 31
Figura 3.16 Degradación en geles 34
Figura 3.17 Tratamiento térmico sol-gel 34
Figura 3.18 Proceso de spin coating.....35
Figura 3.19 Modelo de spin coater moderno con controles de programación.....37
Figura 3.20 Diseño de microscopio óptico de campo 38
Figura 3.21 Microscopía de fuerza atómica.....39
Figura 3.22 Esquema simplificado del sistema de Microscopía de Fuerza Atómica.....40
Figura 3.23 Amplitud y fase en Microscopía de Fuerza Piezorresistiva (PFM).....41
Figura 3.24 Imágenes de diferentes fases de PFM.....42
Figura 3.25 Diagrama de energía de dispersión Raman 43
Figura 3.26 Esquema del sistema de espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....45
Figura 3.27 Comparación de respuestas de histéresis 50
Figura 3.28 Curva de histéresis característica de un material ferroeléctrico 51
Figura 3.29 Curva I-V de una resistencia ideal.....52
Figura 3.30 Curva I-V de un diodo 53
Figura 3.31 Curva I-V de una celda solar 53
Figura 3.32 Proceso de fotocatálisis en un semiconductor.....54
Figura 3.33 Reactor fotocatalítico elaborado Cinvestav Querétaro 55
Figura 4.1 Diagrama de flujo para la obtención de películas delgadas 56
Figura 4.2 Equipo y reactivos para el lavado para sustratos.....57
Figura 4.3 Reactivos precursores para la producción de KNN-Cu 58
Figura 4.4 Solvente precursor y equipos de medición.....59
Figura 4.5 Mezcla de reactivo precursor de Nb con a.cítrico 59
Figura 4.6 Mezcla de reactivos precursores de Na y K.....60
Figura 4.7 Mezcla de solución 1 y 2.....60
Figura 4.8 Ajuste del pH de la solución 61
Figura 4.9 Adición del dopante nitrato de cobre.....61
Figura 4.10 Filtrado de solución 62
Figura 4.11 Ajuste de la viscosidad y adheribilidad de la solución 62

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.12 Aspecto final de las soluciones tras completar el proceso 63
Figura 4.13 Vidrio corning y corte de sustratos 64
Figura 4.14 Limpieza de sustratos en solución de alconox 64
Figura 4.15 Proceso de limpieza de sustratos 65
Figura 4.16 Proceso de spin coating para el depósito de películas delgadas 66
Figura 4.17 Secado multicapas en parrilla de calentamiento 66
Figura 4.18 Impacto de las condiciones de depósito 67
Figura 4.19 Tratamiento térmico 67
Figura 4.20 Rampa de calentamiento para la síntesis de KNN-Cu 68
Figura 4.21 Películas de KNN-Cu 68
Figura 4.22 Colocación de contactos 69
Figura 4.23 Microscopio compuesto BH2. 70
Figura 4.24 Vista general del equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM) 70
Figura 4.25 Montaje de muestra para (PFM) 71
Figura 4.26 Equipo horiba labram hr evolution y montaje de películas delgadas. 71
Figura 4.27 Sistema de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 72
Figura 4.28 Difractómetro Rigaku SamrtLab 73
Figura 4.29 Equipo de medición de reflexión/trasmisión 73
Figura 4.30 Equipo Precision LC Ferroelectric Tester y montaje de películas delgadas 74
Figura 4.31 Medición de curvas corriente vs voltaje 75
Figura 4.32 preparación de películas de KNN-Cu para fotocatálisis 75
Figura 4.33 Preparación de azul de metileno y de reactor fotocatalítico 76
Figura 4.34 Evaluación de rendimiento fotocatalítico 77
Figura 5.1 Impacto del control deficiente de variables en las soluciones sol-gel 78
Figura 5.2 Uniformidad y adherencia de KNN-Cu depositadas sobre Vidrio 79
Figura 5.3 Uniformidad y adherencia de KNN-Cu depositadas sobre Vidrio -ITO 79
Figura 5.4 Micrografía óptica KNN-Cu0% 10x 80
Figura 5.5 Micrografía KNN-Cu0% 60x 81
Figura 5.6 Micrografía óptica KNN-Cu0.25% 10x y 60x 81
Figura 5.7 Micrografía óptica KNN-Cu0.5% 10x y 60x 82
Figura 5.8 Micrografía óptica KNN-Cu1% 10x y 60x 83

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.9 Topografía de películas de KNN con distintos dopajes.....84
Figura 5.10 Topografía KNN-Cu1%.....85
Figura 5.11 Topografía 3D de KNN-Cu 0% (izda.) y KNN-Cu 0.25% (dcha.).....86
Figura 5.12 Topografía 3D de KNN-Cu 0.5% (izda.) y KNN-Cu 1% (dcha.).....86
Figura 5.13 Respuesta piezoeléctrica de películas de KNN-Cu 87
Figura 5.14 Difractogramas de Rayos X de Muestras de KNN-Cux 88
Figura 5.15 Desplazamiento del difractograma de Rayos X de KNN con 1% de cobre.....89
Figura 5.16 Espectros Raman de KNN a distintos porcentajes de Cu 90
Figura 5.17 Desplazamiento de espectros Raman a diferentes porcentajes de cobre 91
Figura 5.18 Análisis EDS de películas delgadas de KNN-Cu 94
Figura 5.19 Imágenes de zonas medidas en el análisis EDS 95
Figura 5.20 Mapeo EDS de elementos en película delgada de KNN-Cu.....96
Figura 5.21 Método grafico para el cálculo del band gap en películas de KNN-Cu.....98
Figura 5.22 Curvas de histéresis de polarización de películas delgadas de KNN-Cu.....99
Figura 5.23 Curvas de histéresis de polarización de películas delgadas de KNN 100
Figura 5.24 Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:0.25%..101
Figura 5.25 Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:0.5%....102
Figura 5.26 Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:1%.....103
Figura 5.27 Curvas de absorción de KNN-Cu 1% en distintas polarizaciones 105
Figura 5.28 Gráfico comparativo del rendimiento fotocatalítico.....108
Figura 5.29 Gráfico comparativo para concentraciones variables 108
Figura 5.30 Diagrama circular porcentual de degradación fotocatalítica.....109

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

Resumen

Este estudio investiga la influencia del dopaje con cobre (Cu) en películas delgadas del sistema cerámico $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) sobre su rendimiento en la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, el objetivo principal es evaluar cómo diferentes concentraciones de Cu (0.25%, 0.5%, 1%) afectan las propiedades ferroeléctricas y fotocatalíticas de las películas, preparadas mediante el método sol-gel y depositadas por spin coating.

La metodología incluyó la síntesis de KNN puro y dopado, seguido de una caracterización detallada usando difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), caracterización de curvas de histéresis, espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados revelaron que el dopaje con Cu mejora significativamente la densificación y la estructura cristalina de KNN, la concentración óptima de Cu fue del 1%, mostrando un band gap reducido y una degradación del azul de metileno de hasta el 35%, estos resultados sugieren que el dopaje con Cu optimiza las propiedades fotocatalíticas y ferroeléctricas del KNN, ofreciendo un enfoque prometedor para la degradación de contaminantes orgánicos en aplicaciones ambientales.

***Palabras clave**:* Dopaje con cobre en KNN, degradación fotocatalítica de azul de metileno, propiedades ferroeléctricas de KNN dopado, método sol-gel en cerámicas KNN, band Gap reducido en KNN

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Abstract

This study investigates the influence of copper (Cu) doping on the performance of thin films of the ceramic system $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) in the photocatalytic decomposition of organic pollutants. The main objective is to evaluate how different concentrations of Cu (0.25%, 0.5%, 1%) affect the ferroelectric and photocatalytic properties of the films, which were prepared using the sol-gel method and deposited by spin coating.

The methodology included the synthesis of pure and Cu-doped KNN, followed by detailed characterization using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), hysteresis loop characterization, Raman spectroscopy, and atomic force microscopy (AFM). The results revealed that Cu doping significantly improves the densification and crystal structure of KNN. The optimal Cu concentration was 1%, which exhibited a reduced band gap and up to 35% degradation of methylene blue. These results suggest that Cu doping enhances the photocatalytic and ferroelectric properties of KNN, providing a promising approach for the degradation of organic pollutants in environmental applications.

Keywords: Copper Doping in KNN, photocatalytic degradation of methylene blue, ferroelectric properties of doped KNN, Sol-Gel method for KNN ceramics, reduced band gap in KNN

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El interés actual por eliminar el uso de plomo en diversas aplicaciones tanto materiales como comerciales, se debe en gran medida a la alta toxicidad que representa el plomo y los materiales que lo contienen, los cuales afectan directamente al medio ambiente y al ser humano. El excelente rendimiento piezoeléctrico es la razón principal que lo hace altamente viable para aplicaciones comerciales, es por ello que los materiales cerámicos conocidos como PZT (circonato titanato de plomo) son ampliamente usados, algunos usos corresponden a la fabricación de dispositivos electrónicos como actuadores y sensores, por esta razón en la actualidad existe un interés alarmante sobre la composición de estos materiales cerámicos, ya que contienen más del 60 por ciento de plomo (Kroutvar et al., 2004).

México tiene una población de niños en riesgo por exposición al plomo, esto sucede en zonas industriales, mineras, cerámicas, talleres de reciclaje de pilas, residuos electrónicos etc. Además, a veces existen otras fuentes como la exposición a productos de consumo como lo son alimentos, dulces mexicanos, recubrimientos en juguetes, incluso en cosméticos (Téllez-Rojo et al., 2019).

Por otra parte el sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) es un material cerámico libre de plomo que ha ganado interés como posible sustituto del PZT, aunque posee buenas propiedades piezoeléctricas, estas aún no superan al plomo-circonato-titanato, sin embargo, su estudio es prometedor ya que mediante dopajes o modificaciones en la síntesis del material, las propiedades piezoeléctricas podrían igualar o superar las de los cerámicos con alto contenido de plomo, este trabajo aborda la capacidad ferroeléctrica y fotocatalítica del KNN, siendo los materiales ferroeléctricos, aquellos que exhiben múltiples direcciones de polarización espontánea ,esta polarización puede ser invertida por la influencia de un campo eléctrico externo (Ding et al., 2023).

En (Y. Li et al., 2020) se define que el proceso de fotocatálisis consiste en utilizar la luz solar para activar un catalizador que provoca reacciones químicas beneficiándose de la capacidad de ciertos materiales para absorber la luz, puede usarse en aplicaciones como la purificación de agua, la síntesis de compuestos orgánicos o la degradación de contaminantes orgánicos, recientemente se ha demostrado que los materiales ferroeléctricos desempeñan una serie de funciones importantes

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

que promueven las reacciones catalíticas particularmente en la activación o transformación de moléculas pequeñas relacionadas con la energía. Es importante mencionar que la fotocatálisis es un método ampliamente utilizado para descomponer contaminantes de origen orgánico en el medio ambiente, es por esta razón que es esencial el desarrollo de nuevos materiales para mejorar el rendimiento fotocatalítico y encontrar nuevas aplicaciones (Reynoso-Soto et al., 2017).

En cuanto a la síntesis de materiales, el método sol-gel ha desempeñado un papel importante en los últimos años para la reproducción rentable y a gran escala de diversos materiales, su flexibilidad demuestra la capacidad para sintetizar una amplia gama de materiales, desde metálicos e inorgánicos hasta orgánicos e híbridos, en este contexto, la investigación y el desarrollo de nuevos materiales con propiedades piezoeléctricas y fotocatalíticas que sean libres de plomo se presentan como un desafío y como una oportunidad para contribuir a la sostenibilidad ambiental y tecnológica (Tan et al., 2021).

Se ha analizado el impacto del CuO en la sinterización, la estructura, la microestructura y las propiedades eléctricas de cerámicas similares como el KNLN y según lo reportado, la incorporación de CuO disminuyó la temperatura de sinterización de 1050 °C a 950 °C, los resultados experimentales indicaron que, con el dopaje de CuO, las cerámicas KNLN se sinterizan adecuadamente a una temperatura más baja y presentan una estructura perovskita densa y pura (Phan et al., 2018). Hoy en día se investiga el papel del KNN en la degradación del azul de metileno, un contaminante común en la industria textil, de igual modo se considerarán factores críticos como el tipo y la carga del fotocatalizador, el tiempo de irradiación, el pH, la concentración inicial del colorante, así como la presencia de eliminadores de radicales y agentes oxidantes (I. Khan et al., 2022).

En este trabajo se explora la capacidad fotocatalítica del sistema cerámico KNN como alternativa prometedora a cerámicos libres de plomo, considerando tanto sus propiedades intrínsecas como las posibles mejoras mediante dopajes estructurales y modificaciones en su síntesis, la presente tesis se centra en la influencia y transformación del material KNN dopado con cobre y además, se explorara el método sol-gel como una nueva vía versátil y eficaz para la síntesis de estos materiales, destacando su papel en la producción a gran escala del KNN-Cu.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.2 Antecedentes

Las investigaciones y descubrimientos sobre materiales ferroeléctricos como el KNN han dado un paso importante en la búsqueda de materiales alternativos y respetuosos con el medio ambiente, desde la producción de películas delgadas hasta la exploración de estrategias que incluyen un dopaje con diversos materiales, debido al alto interés en este cerámico se han realizado constantes investigaciones para mejorar las propiedades de este material y ampliar sus aplicaciones. Los estudios que se presentan a continuación sentaron las bases para una comprensión más profunda de las propiedades del KNN y proporcionaron una plataforma sólida para futuras investigaciones y aplicaciones prácticas.

Desde el descubrimiento inicial de la ferroelectricidad en la sal de Rochelle en 1920 según (H.-Y. Zhang et al., 2019), los ferroeléctricos han captado una gran atención debido a su significativo valor académico y práctico, no obstante, los que destacan en aplicaciones como elementos de memoria, capacitores, sensores y actuadores son los ferroeléctricos inorgánicos, tales como el $BaTiO_3$ y el $Pb\ (Zr_x\ Ti_{1-x})\ O_3$, conocidos por sus excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas.

En el estudio llevado a cabo por (Ryu et al., 2007) se fabricaron películas gruesas ferroeléctricas sin plomo de $(K_{0.5}Na_{0.5})\ NbO_3$, el método usado para su fabricación fue el uso de depósito en aerosol, se obtuvieron películas con un espesor de 7.1 µm utilizando KNN y materiales completamente densos, las películas recién recocidas con o sin tratamiento térmico tuvieron constantes dieléctricas relativas $\varepsilon_{T3}/\varepsilon_0$ de 611 y 545 respectivamente; estos valores fueron más altos que cualquier valor informado anteriormente, el recocido dio como resultado propiedades ferroeléctricas mejoradas como P_r=8.1 µC/cm^3 (polarización remanente) y E_c=100 kV/cm (energía Coercitiva) estos valores son claramente superiores a los de la cerámica KNN sinterizada.

Años más tarde (L. Wang et al., 2010) y colaboradores realizaron con éxito Películas ferroeléctricas gruesas de $(K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3)$, éstas fueron preparadas por el método de depósito de solución química modificado con polivinilpirrolidona (pvp). Las películas gruesas de KNN se obtuvieron mediante pirólisis a diferentes temperaturas y recocidas a 600 °C, se estudió el efecto de la temperatura de pirólisis en las estructuras y propiedades eléctricas de las películas gruesas de KNN, la cristalinidad de las películas disminuyó con el aumento de la temperatura de pirólisis, y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

se observó una morfología porosa en las películas pirolizadas a 480 °C, por el contrario, la película pirolizada a 330 °C resultó ser densa, con el análisis de espectroscopía fotoelectrón de rayos X para iones de K se encontró que una baja temperatura de pirólisis favorece la formación de la fase perovskita del KNN, por lo tanto, las propiedades eléctricas de las películas mejoraron a bajas temperaturas de pirólisis, la película de KNN pirolizada a 330 ºC y recocida a 600 ºC exhibe una gran constante dieléctrica de 685 y una baja pérdida dieléctrica del 6.95%.

En el mismo contexto (Yan et al., 2010) y coautores prepararon películas delgadas ferroeléctricas libres de plomo (K,Na,NbO_3) sobre sustratos de ($Pt/Ti/SiO_2/Si$) mediante un método sol-gel, se empleó acetato de sodio, acetato de potasio y pentaetóxido de niobio como compuestos metálico-orgánicos iniciales en las soluciones precursoras y se estudió la descomposición térmica del gel de KNN mediante un método de análisis térmico.
Las películas delgadas de KNN con una estructura de perovskita se obtuvieron mediante pirolizado a 400 °C y un recocido térmico rápido a 500–650 °C, las películas delgadas de KNN mostraron una microestructura relativamente densa y uniforme con un tamaño de grano de aproximadamente 100 nm, por otro lado, las películas delgadas de KNN recocidas a 650 °C exhibieron una constante dieléctrica de 258 y una tangente de pérdida de 0.05 respectivamente a 1 kHz, se obtuvo un lazo de histéresis ferroeléctrica con una polarización remanente y un campo coercitivo de 3.54 $\mu C/cm^2$ y 160 kV/cm respectivamente para la película delgada de KNN.

Por otra parte, como lo expone (K. Wang & Li, 2012) las cerámicas del sistema KNN, han surgido como una alternativa potencial a los materiales piezoeléctricos a base de plomo como el PZT, aunque la respuesta piezoeléctrica de los sistemas KNN es menor en comparación con la de PZT, ha llamado la atención debido a su alta temperatura de Curie y nula toxicidad, sin embargo, los retos en el desarrollo de estos materiales se centran en mejorar su rendimiento sin el efecto PPT (Polarization Property Tuning) o Ajuste de la Propiedad de Polarización así como en solucionar el problema de la inestabilidad de la temperatura. Aunque el KNN puede no ser un reemplazo universal para PZT, se reconoce su potencial y la necesidad de encontrar aplicaciones adecuadas para su implementación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En la tesis Doctoral (Korbel, 2012) se descubrió que el dopaje con cobre (Cu) afecta la conductividad del material ferroeléctrico KNN, la inclusión del Cu puede alterar su estructura y establecer un límite de fase significativo, además, se ha descubierto que el cobre altera la polarización del material al absorber las vacantes de oxígeno, también se examinaron con mayor detalle los efectos del dopaje en las uniones ferroeléctricas, la posición de sustitución del dopaje en el sistema KNN se determinó examinando el límite de fase y considerando la influencia de la temperatura en la atmósfera de oxígeno y la presión parcial sobre el elemento resultante, por lo tanto, las características ferroeléctricas de KNN se pueden cambiar empleando cobre como lo sugieren estos hallazgos.

En (H. Sun et al., 2017) se describe al KNN como un material piezoeléctrico sin plomo y respetuoso con el medio ambiente, ampliamente estudiado en la última década debido a su alta temperatura d_{33} y Curie, sin embargo destacan la importancia de los procesos de sinterización convencionales para cerámicas basadas en KNN, puesto que se ha descubierto que las altas temperaturas de sinterización típicamente superiores a 1000 °C, dan como resultado pérdidas significativas de elementos alcalinos como lo son el potasio y el sodio (K y Na) este fenómeno conduce a la formación de numerosos defectos debido a las vacancias dentro de la estructura del material.

En un trabajo más reciente (Senes et al., 2018) presentó un método sol-gel versátil, eficiente y rentable para producir polvo de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) este método fue el primero dentro del contexto del autor, en utilizar acetato de potasio, acetato de sodio y oxalato niobato monohidratado como fuentes de metales portadores de iones de Na,K,Nb solubles en agua, Senes y colaboradores añadieron ácido cítrico como agente quelante y polimerizante, es importante destacar que la cantidad fue crucial para estabilizar los iones metálicos de niobio en solución, de hecho, agregaron una cantidad considerable de ácido cítrico (2 gramos) que pudo proporcionar un buen control sobre la composición química de la cerámica de KNN piezoeléctrica final. Al calcinar el polvo a 500 °C se formó un compuesto ortorrómbico monofásico $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ con buena cristalinidad (tamaño promedio 590 Å) y una composición química deseable que contribuye activamente a la gran respuesta piezoeléctrica local observado por VPFM (Voltage Pulse Frequency Modulation).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

De acuerdo a (Talanov et al., 2017), se desarrollaron cerámicas basadas en $(Na_{(1-y),}K_y)NbO_3$ y se descubrió que la producción de cerámicas de KNN utilizando métodos cerámicos convencionales se veía afectada por la volatilidad de los metales alcalinos a altas temperaturas y la higroscopicidad de los reactivos iniciales, lo que afectaba la estequiometría y la densidad de las muestras resultantes, una estrategia para contrarrestar esto fue incorporar iones Cu^{2+} en la estructura de perovskita, lo que redujo la temperatura de sinterización y aumentó la densidad relativa de la cerámica mediante la formación de una fase líquida, este estudio se centró en estudiar la influencia del $CuNb_2O_6$ en el proceso de formación de estructuras y propiedades dieléctricas en el sistema $K_{0.5}NaNbO_{3-(0.5-2x)}KNbO_3{-}_xCuNb_2O_6$ (X=0-0.05).

Se investigaron los cambios estructurales, las respuestas dieléctricas y piezoeléctricas en la solución sólida de este sistema, los resultados mostraron que la introducción de $CuNb_2O_6$ no provocó una transición de fase estructural, sino que condujo a la formación de la fase de impureza $K_2Nb_4O_1$ en valores de x >0.01, además, observaron que al aumentar x (x ≤0.01) aumenta significativamente g33=~30mV m/N (coeficiente de voltaje piezoeléctrico) lo que corresponde a un aumento del 50% en comparación con la cerámica KNN estándar.

Recientemente se demostró que las partículas de KNN polarizadas son altamente efectivas en la degradación bicatalítica de contaminantes orgánicos, especificó que estas partículas han mostrado una tasa de degradación del tinte rodamina B (RhB) que alcanza el 92% en un periodo de 60 minutos, estos resultados sugieren que las partículas de KNN poseen un gran potencial como catalizadores ferroeléctricos para aplicaciones en la eliminación de contaminantes orgánicos (Lun et al., 2021).

En (Guo et al., 2023) se sintetizaron microestructuras de $K_{0.4}Na_{0.6}NbO_3$ (KNN-6) con forma de octaedro mediante una reacción hidrotermal en un solo paso, las microestructuras, ensambladas por nanopartículas cúbicas con facetas expuestas {010}, demostraron un rendimiento fotocatalítico altamente eficiente para la degradación de aguas residuales, esta eficiencia se debe a la acumulación de electrones en las fases expuestas favoreciendo la separación de pares electrón-hueco generados por la luz.

Por último, la investigación sobre las propiedades del material KNN dio un paso significativo hacia la aplicación práctica cuando se materializó su utilidad mediante la fabricación y prueba de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

sensores, en este estudio los científicos prepararon anillos cerámicos policristalinos de KNN modificados con $Bi(Na,K,Li)ZrO_3$ y $BiScO_3$ para integrarlos en un acelerómetro de compresión, estos anillos cerámicos eran ricos en fase T y exhibían estructuras límite de fase R-T favorables con excelentes propiedades piezoeléctricas, como un alto coeficiente de carga (d_{33}) y una alta temperatura de Curie (T_c) (Lee et al., 2023).

Uno de los principales propósitos de este demento es destacar el valor del KNN como un material piezoeléctrico prometedor, con propiedades respetuosas con el medio ambiente y un amplio potencial para aplicaciones en diversas áreas, los hallazgos presentados en esta tesis proporcionan una visión sólida para la investigación futura y el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en el KNN.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.3 Planteamiento del problema

La aplicación de películas ferroeléctricas dopadas como el KNN ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-Cu_x) en la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos abre un campo de investigación que explota tanto las propiedades ferroeléctricas como las capacidades fotocatalíticas de estos materiales, dichas cerámicas ferroeléctricas como el KNN tienen la capacidad de mantener y cambiar su polarización eléctrica bajo la influencia de campos eléctricos externos, lo que proporciona importantes ventajas para aplicaciones en sensores, dispositivos de memoria, actuadores y detectores piroeléctricos (Dong et al., 2020).

La integración de las propiedades ferroeléctricas de las películas de KNN dopadas con Cu en procesos fotocatalíticos podría ofrecer un camino innovador para la descomposición de compuestos orgánicos, estos materiales como se mencionó con anterioridad, tienen la capacidad única de modular sus propiedades eléctricas, estructurales y ópticas bajo la influencia de campos externos, lo que puede impactar directamente en los procesos fotocatalíticos al influir en la generación y separación de pares de electrones y huecos, aumentando así la eficiencia de la reacción.

Por otra parte, la efectividad y la comprensión detallada de la relación entre las propiedades ferroeléctricas y la capacidad fotocatalítica de las películas de KNN dopadas con cobre (Cu) sigue siendo un área difícil y poco estudiada, el desarrollo de métodos de síntesis controlados como el método de sol-gel es de gran importancia, ya que los cambios en la estructura cristalina, el tamaño de grano y los defectos superficiales de estas películas pueden tener un impacto significativo en el rendimiento de degradación de contaminantes orgánicos.

La integración de los aspectos ferroeléctricos y fotocatalíticos de estos materiales en un marco de investigación especifico no sólo podría mejorar la comprensión fundamental de sus propiedades, sino que también existe la posibilidad de mejorar el campo de la investigación en energía sostenible y remediación ambiental, también abre nuevas posibilidades de aplicación en el campo de la capacidad de control y manipulación de la polarización eléctrica de estos materiales y así innovar estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica y la versatilidad en aplicaciones tecnológicas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

1.4 Justificación

Las cerámicas sin plomo basadas en KNN poseen características ecológicas, buena respuesta piezoeléctrica y alta temperatura de Curie, lo que las hace apropiadas para reemplazar las cerámicas a base de plomo en dispositivos piezoeléctricos (Qiao et al., 2020).
El interés en el desarrollo y estudio de materiales ferroeléctricos, especialmente del KNN y variantes dopadas con elementos como el cobre (Cu), considero representan un enfoque prometedor para aplicaciones fotocatalíticas y dispositivos piezoeléctricos, además, la estructura cristalina no centrosimétrica y las propiedades piezoeléctricas abren amplias posibilidades de implementación en sensores, actuadores y otros dispositivos electromecánicos.

La creciente regulación del uso de plomo (Eom, Min Sik et al., 2012) y compuestos como el titanato de plomo-zirconato de plomo (PZT) ha generado una demanda urgente de alternativas libres de plomo debido a sus implicaciones ambientales y en la salud pública. En este contexto el KNN y sus variantes dopadas con Cu podrían emerger como alternativas muy prometedoras, sin embargo, a pesar de sus características, enfrentan desafíos como la optimización de sus propiedades fotocatalíticas y piezoeléctricas, así como la mejora en la uniformidad y estabilidad de sus películas delgadas en procesos de fabricación.

Por tanto, la síntesis y estudio detallado de estas muestras de KNN dopadas con Cu representan un pilar esencial en la exploración de sus capacidades fotocatalíticas y piezoeléctricas, estos avances constituyen un paso significativo hacia la identificación de aplicaciones futuras en tecnologías sostenibles y el desarrollo de dispositivos electromecánicos más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, contribuyendo así al avance de campos como la energía renovable y la descontaminación ambiental.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.5 Preguntas de investigación

¿Qué impacto tiene el dopaje con cobre en el band gap de las películas delgadas de KNN y cómo influye en la eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos, como el azul de metileno?

¿Cómo afecta el dopaje con cobre (Cu) en diferentes concentraciones (0.25%, 0.5%, 1%) las propiedades ferroeléctricas de las películas delgadas de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN)?

¿Cuál es la concentración óptima de cobre en las películas de KNN para maximizar la degradación fotocatalítica del azul de metileno y cómo se relaciona esta optimización con los cambios en las propiedades ferroeléctricas?

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Estudiar películas delgadas del sistema cerámico de potasio, sodio y niobio ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) o también conocido como KNN en su estado puro y dopadas con Cobre (Cu) depositadas por el método de spin coating en el proceso de fotocatálisis para la descomposición de contaminantes orgánicos.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar muestras de KNN puro y dopado con Cu mediante el método sol-gel, depositando películas delgadas por spin coating para mejorar la polarización remanente y reducir el Band Gap, potenciando su posible función fotocatalítica
- Caracterizar las propiedades del KNN puro y dopado con Cu mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), caracterización de curvas de histéresis, espectroscopia Raman y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Analizar el impacto de la polarización, las propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas de las películas ferroeléctricas de KNN: Cu, en su capacidad como fotocatalizador para la degradación del azul de metileno.
- Evaluar el desempeño fotocatalítico de las películas ferroeléctricas en la degradación de contaminantes orgánicos mediante espectroscopia de absorción UV-vis.

2.3 Hipótesis

La manipulación precisa de las películas ferroeléctricas de potasio, sodio y niobio ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) con el dopaje seleccionado para estas cerámicas, afectan la eficiencia fotocatalítica del material, esta hipótesis sugiere que al obtener una polarización característica de los materiales ferroeléctricos, se pueden mejorar la separación de fotoportadores y con el ajuste de la concentración de Cu se espera que estas modificaciones impacten en la eficacia del material para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, sin embargo, los efectos específicos de estas variables deberán ser evaluados a través del estudio experimental.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

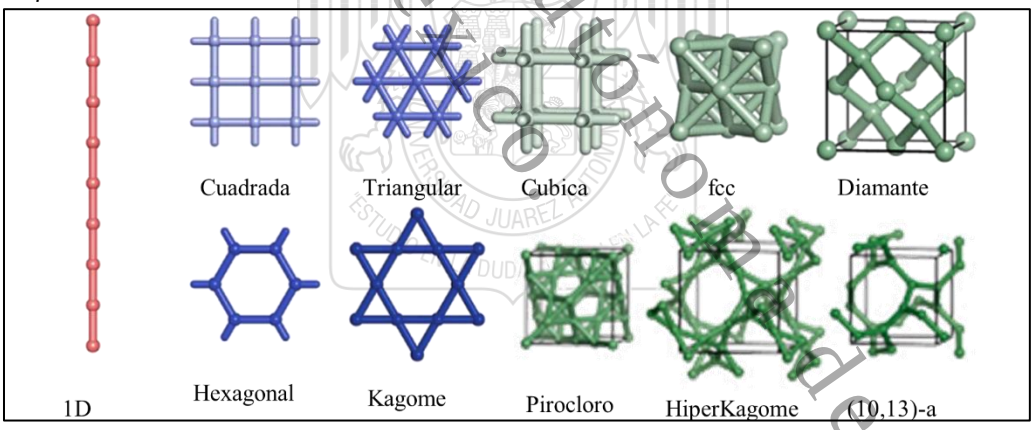
Capítulo 3. MARCO TEÓRICO

3.1 Propiedades y fenómenos en materiales ferroeléctricos

3.1.1 Red cristalina

Una red cristalina es la disposición estructural tridimensional de átomos o moléculas dentro de un sólido cristalino como, cada red cristalina consiste en celdas unitarias que se repiten en diferentes direcciones, estas celdas unitarias son la unidad básica de repetición y contienen un grupo específico de átomos que se organizan en un patrón definido. A partir de investigaciones científicas anteriores, se reconoció que las propiedades fisicoquímicas de cualquier red de estructura cristalina dependen en gran medida de la estructura molecular de la red, la disposición de los átomos en una red cristalina determina características esenciales del material, como su dureza, conductividad eléctrica, y puntos de fusión (Yun et al., 2023).

Figura 3.1
Diferentes estructuras cristalinas



*Nota.*Adaptado de *designing disorder into crystalline materials* (p.3), por a.simonov,& a.l goodwin, 2020, *nature reviews chemistry*, *4*(12).

Además, la orientación de la celda unitaria y la simetría de la red afectan la interacción del cristal con la luz, la temperatura, la corriente y otras formas de energía.

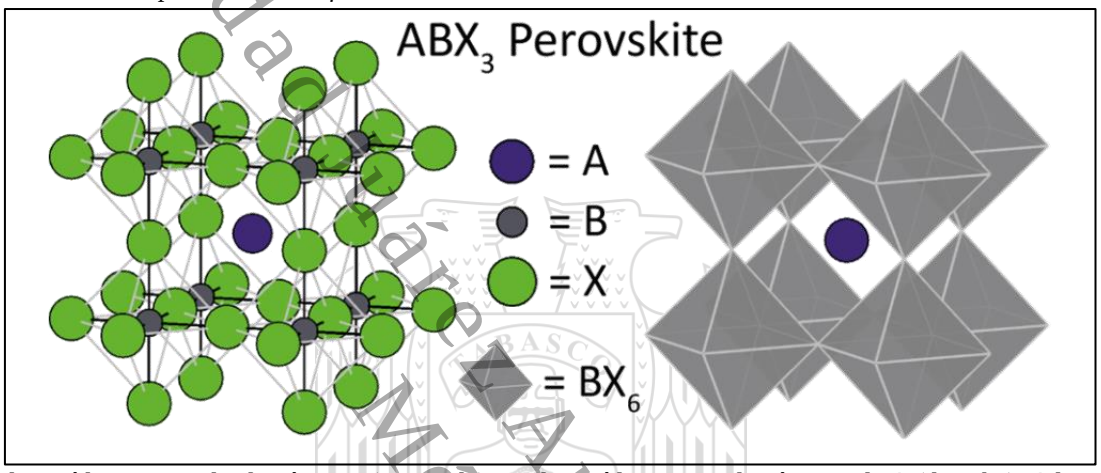
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3.1.2 Estructura perovskita

Una red cristalina de perovskita se define como una red de octaedros BX_6 que comparten esquinas y que cristalizan con una estequiometría general ABX_3 (o equivalente), como se muestra en la **Figura 3.2**.

Figura 3.2

Estructura de perovskita en diferentes estilos de visualización



Nota. Red octaédrica con todos los átomos (izquierda) o red octaédrica Bx_6 y los átomos de A (derecha). *Adaptado de "what defines a halide perovskite?" (p.604) por q. Akkerman, & l. Manna, 2020, acs energy letters, 5(2)*.

En la naturaleza, las estructuras de perovskitas existen principalmente como óxidos, principalmente silicatos (como los minerales de bridgmanita), pero también como fluoruros, cloruros, hidróxidos, arsénico y compuestos intermetálicos, aunque la cantidad de minerales de perovskita naturales es limitada, las perovskitas sintéticas abarcan toda la tabla periódica en composición elemental y pueden existir en muchas combinaciones complejas, que incluyen: perovskitas metálicas, perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, perovskitas libres de metales e incluso perovskitas a base de gases nobles, esto indica que las perovskitas pueden ser el tipo de red cristalina más adaptable (Akkerman & Manna, 2020, p. 604).

3.1.3 Dipolo eléctrico

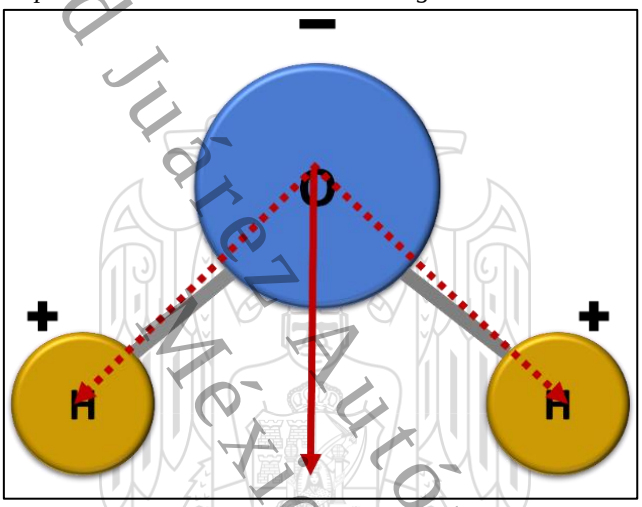
Un dipolo es una configuración física en la que hay dos polos opuestos, en general se refiere a cualquier sistema con dos partes con propiedades diferentes o con cargas opuestas, sabiendo lo anterior un dipolo eléctrico es un tipo de dipolo en el que se produce una separación de cargas, esto suele ocurrir cuando hay una distribución de carga asimétrica dentro de un objeto o molécula,

Universidad Autónoma de Tabasco. México

en el campo de la química y la física, un dipolo eléctrico de una molécula surge de diferencias de electronegatividad de los átomos que constituyen las moléculas y se cuantifica por su momento dipolar, que es la distancia entre átomos multiplicada por la carga parcial (Ishida, 2021). Un ejemplo común de dipolo eléctrico es una molécula de agua, el oxígeno tiene una carga ligeramente negativa y los átomos de hidrógeno tienen una carga ligeramente positiva formando un dipolo eléctrico dentro de la molécula, esto se puede observar con más claridad en la **Figura 3.3**.

Figura 3.3

Dipolo eléctrico en una molécula de agua



Nota. La imagen ejemplifica un dipolo eléctrico, flechas punteadas indican fuerzas entre oxígeno e hidrógenos, flecha central representa el dipolo resultante.

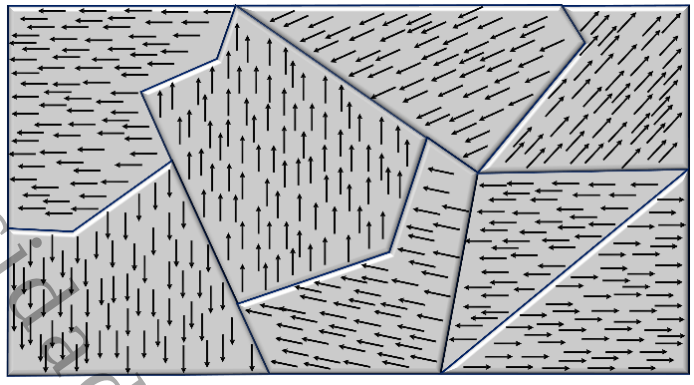
3.1.4 Dominio ferroeléctrico

De acuerdo a (Guyonnet, 2014) un dominio ferroeléctrico es una región de un material en la cual los dipolos permanentes asociados a átomos o moléculas del material están alineados en una dirección particular generando así una polarización eléctrica neta, en los materiales ferroeléctricos la presencia de dominios es una característica intrínseca de su estructura y si bien la presencia de dominios ferroeléctricos está relacionada con la estructura cristalina y las propiedades eléctricas específicas de estos materiales, cuando no existen campos externos como un campo eléctrico o cambio de temperatura, los dominios en el material ferroeléctrico suelen estar distribuidos de manera aleatoria lo que también significa que no hay una polarización neta en ninguna dirección.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.4

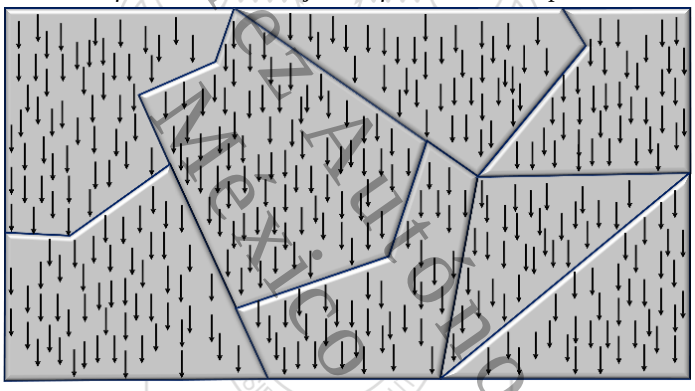
Dominios ferroeléctricos en ausencia de un campo externo



Nota. La imagen ilustra la distribución de dominios ferroeléctricos en un material sin campo eléctrico externo, representados por flechas que indican diferentes orientaciones de polarización.

Figura 3.5

Dominios ferroeléctricos bajo la influencia de campo externo



Nota. La imagen muestra la distribución de dominios en un material con un campo eléctrico externo, donde las flechas indican la orientación de polarización influenciada por el campo.

3.1.5 Polarización

Se refiere al fenómeno donde los átomos o iones dentro de un material cristalino se organizan de manera asimétrica, generando dos o más direcciones de polarización espontánea, esta polarización espontánea puede invertirse bajo la influencia de un campo eléctrico externo, la esencia de la polarización espontánea radica en el desplazamiento iónico causado por la estructura cristalina del material, cuando un material experimenta un cambio de temperatura o se somete a un campo eléctrico externo, los iones dentro del cristal pueden reorganizarse, resultando en la inversión de la polarización, este fenómeno da lugar a la creación de regiones dentro del material llamadas dominios ferroeléctricos, donde la orientación de la polarización varía (Ding et al., 2023).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Una de las ecuaciones centrales para describir la polarización en un material ferroeléctrico es:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{P_i}}{V} \qquad \text{ec. (3.1)}$$

Donde $\vec{P}$ representa el vector de polarización $\vec{P_i}$ denota el momento dipolar eléctrico de cada dipolo dentro del material, y V es el volumen del material, esta ecuación es fundamental para entender cómo los momentos dipolares individuales contribuyen al vector de polarización total del material.

3.1.6 Ferroelectricidad

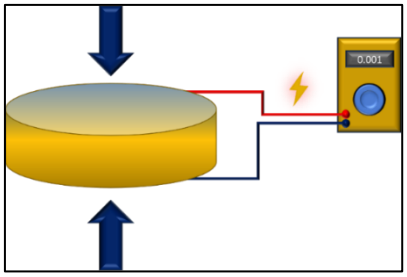
La ferroelectricidad se refiere a la propiedad de conmutación de las polarizaciones en un material, que se puede utilizar en diversas aplicaciones como transductores, condensadores y sensores, a su vez la ferroelectricidad es un fenómeno en el que los materiales muestran una polarización espontánea y reversible cuando se aplica un campo externo, esto significa que al aplicar un campo externo como lo es un campo eléctrico o temperatura, se puede cambiar la dirección de las cargas en el material, y al aplicar otro campo externo inverso, se puede invertir la polarización del material en la dirección opuesta (Sando et al., 2018).

3.1.7 Piezoelectricidad

La capacidad de un material para convertir la estimulación eléctrica en deformación mecánica es conocida como piezoelectricidad, ésta es una propiedad notable de un subconjunto relativamente pequeño de materiales dieléctricos, cuando un material piezoeléctrico se somete a una presión, compresión o deformación mecánica las cargas positivas y negativas dentro del material se separan creando una polarización eléctrica y, por lo tanto, generando un campo eléctrico (Ahmadpoor & Sharma, 2015).

Figura 3.6

Efecto piezoeléctrico



Nota. Se muestra el fenómeno piezoeléctrico, cuando existe una generación de señal eléctrica mediante aplicación de una fuerza mecánica.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.1.8 Piroelectricidad

La piroelectricidad es la variación de la polarización espontánea (P) de un material polar en función de la temperatura (T), este fenómeno ocurre cuando un material piroeléctrico experimenta un cambio de temperatura, lo que provoca un cambio en su polarización, esta variación puede generar una corriente en un circuito cerrado o un voltaje en un circuito abierto (Liu & Pantelides, 2018). El coeficiente piroeléctrico (p_p) se define como:

$$p_p = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,X} \qquad \text{ec. (3.2)}$$

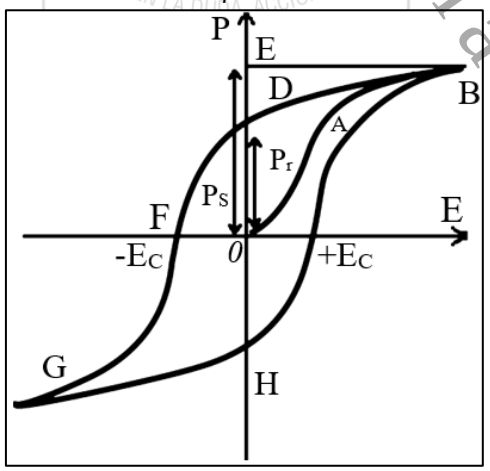
donde E es el campo eléctrico constante y X es la tensión constante, la piroelectricidad se utiliza en diversas aplicaciones, incluyendo la detección de infrarrojos, la conversión de energía del calor residual y la emisión de electrones.

3.1.9 Histéresis ferroeléctrica

La histéresis ferroeléctrica es una característica de los cristales ferroeléctricos donde la polarización (P) del material exhibe un comportamiento no lineal en respuesta a un campo eléctrico (E), cuando se aplica un campo eléctrico la polarización aumenta desde cero y alcanza un valor máximo llamado saturación, este aumento de la polarización está acompañado de una curva cerrada en un gráfico de P contra E, a esta curva se le conoce como lazo de histéresis (Sahu, 2021).

Figura 3.7

Bucle de histéresis ferroeléctrico



Nota. Adaptado de *Multifunctional Ferroelectric Materials* (P. 12), por D. R. Sahu, 2021, *IntechOpen.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La **Figura 3.7** muestra cómo un material ferroeléctrico retiene una polarización remanente incluso después de que el campo eléctrico se ha eliminado, la coercividad y la remanencia son propiedades clave que definen el comportamiento de tales materiales bajo la influencia de un campo eléctrico variable. Donde (E) es el eje Horizontal y Representa el campo eléctrico aplicado, (P) es el Eje Vertical y Representa la polarización ***P*** del material.

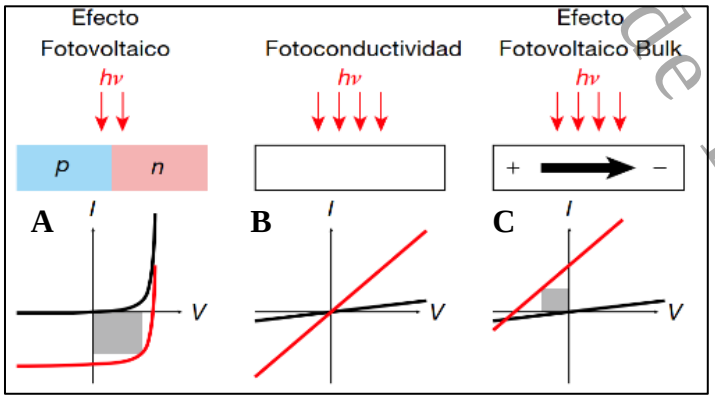
-Ec y ***+Ec*** Representan los campos eléctricos coercitivos positivos y negativos, respectivamente, son los valores de ***E*** en los cuales la polarización ***P*** es cero después de haber sido saturada, ***Ps*** y ***Pr*** representan la polarización de saturación ***Ps*** y la polarización remanente ***Pr***. ***Ps*** es el valor máximo de ***P*** alcanzado cuando el campo eléctrico ***E*** es lo suficientemente grande. ***Pr*** es la polarización que permanece en el material cuando ***E=0.*** Las curvas A, B, D, F, G y H: Representan el comportamiento del material bajo diferentes condiciones de campo eléctrico aplicado (Sahu, 2021).

3.1.10 Efecto fotovoltaico

Es el proceso mediante el cual se generan pares electrón-hueco inducidos por la luz y se separan produciendo una corriente eléctrica, este fenómeno ocurre en las uniones p-n tradicionales, donde un material tipo p (con un exceso de huecos) se une a un material tipo n (con un exceso de electrones), al absorber la luz los electrones en el material tipo p son excitados y saltan a un nivel de energía superior creando pares electrón-hueco, estos electrones y huecos son luego separados por el campo eléctrico presente en la unión p-n, lo que resulta en la generación de una corriente eléctrica (Y. J. Zhang et al., 2019).

Figura 3.8

Diferentes efectos en la aplicación de corriente vs voltaje.



Nota. Adaptado de *Enhanced intrinsic photovoltaic effect in tungsten disulfide nanotubes* (P. 349) por Y. J Zhang, T. Ideue, 2019, *Nature*, 570 (7761), 349–353.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La **Figura 3.8** muestra tres efectos de la luz en materiales semiconductores: el efecto fotovoltaico en una unión p-n (A), la fotoconductividad (B), y el efecto fotovoltaico bulk (C) ilustrando cómo la luz *hv* afecta las características corriente-voltaje.

3.1.10.1 Efecto fotovoltaico (gráfica A)

Una unión p-n expuesta a fotones *hv* genera una corriente de cortocircuito bajo iluminación, la curva en oscuridad (negra) muestra la característica usual, mientras que la curva bajo iluminación (roja) se desplaza hacia abajo, indicando la generación de potencia (área sombreada).

3.1.10.2 Fotoconductividad (gráfica B)

Un material semiconductor expuesto a fotones *hv* aumenta su conductividad, la curva oscuridad (negra) muestra una relación lineal y bajo iluminación (roja), la pendiente aumenta, indicando una mayor corriente para el mismo voltaje aplicado.

3.1.10.3 Efecto fotovoltaico Bulk (gráfica C)

Un material no centrosimétrico expuesto a fotones *hv* genera una corriente sin necesidad de voltaje aplicado, la curva en oscuridad (negra) es lineal y pasa por el origen, mientras que bajo iluminación (roja), la curva se desplaza hacia arriba y hacia la izquierda, mostrando la generación de corriente fotovoltaica (área sombreada).

3.2 Fotocatálisis y propiedades de interés para la fotocatálisis

3.2.1 Fotocatálisis

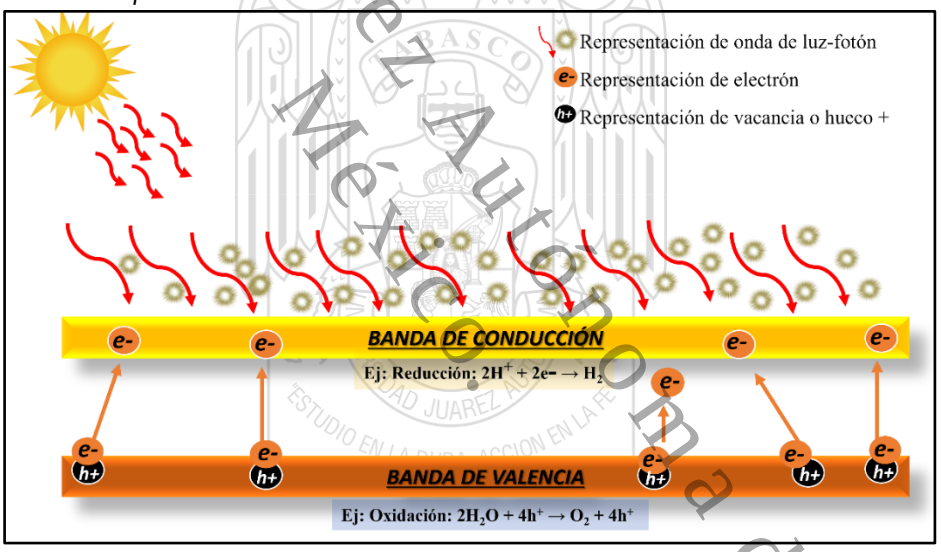
La fotocatálisis es un proceso en el que la luz (usualmente solar) activa un fotocatalizador para descomponer contaminantes en el medio ambiente en sustancias menos dañinas, este proceso es útil para purificar agua contaminada y limpiar aire, cuando los fotones inciden sobre el fotocatalizador, este absorbe la energía, excitando electrones a niveles superiores y dejando un "hueco" en su lugar original, formando así pares electrón-hueco (Sang et al., 2015).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los pares electrón-hueco mencionados anteriormente son esenciales para la fotocatálisis, ya que los electrones excitados y los huecos pueden reaccionar con las moléculas contaminantes presentes en el medio, por ejemplo, los electrones excitados pueden interactuar con el oxígeno y formar radicales libres altamente reactivos, como el radical hidroxilo (•OH), estos radicales libres son capaces de descomponer las moléculas contaminantes en fragmentos más pequeños y menos dañinos para el medio ambiente, además, los huecos pueden oxidar el agua o los compuestos orgánicos, generando más radicales hidroxilos o directamente mineralizando los contaminantes en dióxido de carbono y agua, aumentando así la eficiencia del proceso fotocatalítico, este proceso es fundamental para aplicaciones en la purificación del agua y del aire, así como en la degradación de residuos industriales. (Yang & Wang, 2018).

Figura 3.9

Proceso de fotocatálisis



Nota. Generación de Pares Electrón-Hueco y Reacciones Redox. Los electrones abandonan a capa de valencia para moverse a la banda de conducción dejando en su lugar un hueco en la banda de valencia, de allí su nombre par electrón-hueco.

Cuando un semiconductor absorbe un fotón con la energía suficiente un electrón en la banda de valencia del material es excitado a la banda de conducción, dejando atrás un hueco en la banda de valencia este par electrón-hueco puede entonces participar en reacciones redox (reducción-oxidación) en la superficie del material en la banda de conducción, los electrones pueden reducir especies químicas y por otra parte los huecos en la banda de valencia pueden oxidar especies químicas (Xing et al., 2021).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

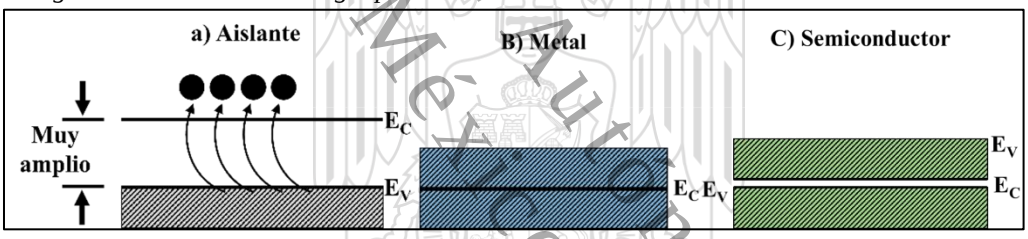
La eficiencia del proceso de fotocatálisis depende de varios factores incluyendo la energía del fotón absorbido, la separación efectiva de los pares electrón-hueco para prevenir la recombinación y la disponibilidad de especies químicas en la superficie del material para reaccionar con los electrones y huecos, la **Figura 3.9** es un ejemplo visual que ilustra estos conceptos clave del proceso de fotocatálisis.

3.2.2 Band gap (aislantes, metales y semiconductores)

El band Gap o banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de Valencia, a medida que aumenta la energía, los electrones se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción tanto los electrones en la banda de conducción como los orbitales vacíos o huecos dejados en la banda de valencia contribuyen a la conductividad eléctrica (Kittel, 2005, Capítulo 8).

Figura 3.10

Diagramas de bandas de energía para distintos materiales



Nota. La imagen presenta (a) aislante con banda prohibida ancha, (b) metal con bandas de valencia y conducción superpuestas, (c) semiconductor con banda prohibida estrecha. *Adaptado de Semiconductor device fundamentals (P. 31) Por R. F. Pierre, 2006. Pearson.*

Los materiales aislantes como se observa en la **Figura 3.10 (a)**, se caracterizan en este contexto por tener bandas prohibidas muy amplias, siendo un ejemplo 5eV para el diamante o 9eV para el SiO_2, para estos materiales con un band gap tan amplio, la energía disponible a temperatura ambiente permite que sólo muy pocos electrones, pasen de la banda de valencia a la banda de conducción y por lo tanto, hay muy pocos portadores dentro del material, lo que resulta en una baja conductividad eléctrica, Por otra parte, en los metales el band gap es muy pequeño o inexistente debido a una superposición de las bandas de valencia y de conducción, ver **Figura 3.10 (b)** esto implica que siempre hay una abundancia de portadores en los metales, haciéndolos excelentes conductores eléctricos (Pierret, 2006b).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los semiconductores ocupan una posición intermedia entre los aislantes y los metales, como se muestra en la **Figura 3.10(c)**, los semiconductores tienen una banda prohibida más estrecha típicamente en el rango de 0.1 a 4 eV, ejemplos de estos materiales incluyen el silicio (Si) con un band gap de aproximadamente 1.1 eV y el arseniuro de galio con una banda prohibida de aproximadamente 1.4 eV, en los semiconductores la energía a temperatura ambiente es suficiente para excitar algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un número moderado de portadores que permiten la conducción eléctrica, esta característica permite que los semiconductores sean utilizados en una amplia gama de aplicaciones, donde su conductividad puede ser controlada mediante dopaje y otros métodos (Pierret, 2006b, p. 31).

3.2.3 Contaminantes orgánicos

Figura 3.11
Salida pluvial contaminada por tintes orgánicos industriales

Nota. Adaptado de *El impacto de la industria textil sobre el agua* [Fotografía], por L. Bachiller, 2021, *IAGUA.*

Actualmente los tintes sintéticos, presentes en productos como impresión, alimentos, bebidas, productos farmacéuticos y textiles, son contaminantes comunes en aguas residuales, bloquean la luz solar, afectando la fotosíntesis y la biodegradación, los tintes más estudiados en fotocatálisis incluyen rodamina B, azul de metileno y naranja de metilo, los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales no degradan eficazmente estos tintes debido a su resistencia a la biodegradación. (Koe et al., 2020).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3.2.4 Degradación fotocatalítica

En la fotocatálisis, la degradación se inicia a través del ataque de los radicales (•OH) en los enlaces químicos más débiles de las moléculas del tinte, es decir en los enlaces azo (–N=N–) en la estructura química de las moléculas de tinte, esta estructura es normalmente atacada y la estructura conjugada se destruye (Ye et al., 2018).

Figura 3.12

Ejemplificación del proceso de degradación fotocatalítica de tintes

Cuando el fotocatalizador (por ejemplo, TiO_2) se expone a la luz UV, se generan radicales hidroxilos (·OH)

$$TiO_2 + luz\ UV \rightarrow TiO_2^* \rightarrow e^- + h^+$$
$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$$

R.(3.1)

Los radicales hidroxilos atacan el enlace azo (–N=N–) de la molécula del tinte, rompiendo este enlace y destruyendo la estructura conjugada. La ruptura del enlace azo genera radicales intermedios que luego reaccionan con el oxígeno presente en el medio.

$$R - N = N - R' + \cdot OH \rightarrow R - N \cdot + OH - R'$$
$$R - N \cdot + O_2 \rightarrow R - N - O - O$$

R.(3.2)

Los radicales formados continúan reaccionando en cadena con otras moléculas de oxígeno, formando productos más estables y finalmente agua y dióxido de carbono.

$$R - N - O - O \cdot + \cdot OH \rightarrow R - N - O - OH$$
$$R - N - O - OH \rightarrow R - N - OH + H_2O_2$$
$$R - N - OH + \cdot OH \rightarrow R + H_2O + CO_2$$

R.(3.3)

Los productos finales de esta serie de reacciones son agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2), junto con otras moléculas menores dependiendo de la estructura inicial del tinte.

$$R + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$$

R.(3.4)

Nota. Diagrama de reacciones químicas en la degradación fotocatalítica de tintes. Adaptado de "A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes" por Z.Ye & L.Kong, 2018, *Optik, 164*.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

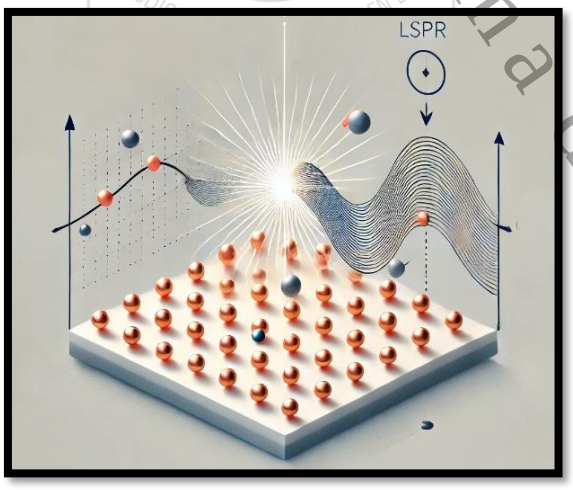
Después de eso, los intermedios del proceso experimentarán una reacción en cadena de radicales con las moléculas de oxígeno y finalmente se descompondrán para formar agua y dióxido de carbono (Saravanan et al., 2017). Es importante mencionar que no todos los casos son iguales y que la reactividad de los tintes en el sistema de degradación independientemente cual sea éste, estará sujeta a su estructura química intrínseca (Isari et al., 2018).

3.2.5 Cobre como fotocatalizador

Los óxidos de cobre (CuO/Cu_2O) son populares semiconductores de tipo p utilizados como foto-electrodos para la degradación de contaminantes debido a su bajo band gap (2.17eV), las nanopartículas de Cu pueden actuar como fotosensibilizador en combinación con fotocatalizadores de alto band gap y así mejorar la absorción de luz visible, esto ocurre porque las nanopartículas de Cu pueden generar una resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR) cuando se irradian con luz visible a una longitud de onda específica, la LSPR es el resultado de la interacción de la luz con las nanopartículas de Cu, es importante mencionar que estas partículas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, esta interacción produce una oscilación colectiva de los electrones de conducción y Cuando el campo electromagnético de la luz coincide con estas oscilaciones electrónicas, se produce una resonancia, aumentando así la absorción de luz visible a esa longitud de onda específica (Koe et al., 2020).

Figura 3.13

Nanopartículas de cobre interactúan con la luz visible



Nota. Nanopartículas de Cu interactúan con la luz para generar LSPR, lo que resulta en una mayor absorción de luz y una oscilación colectiva de los electrones en las nanopartículas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

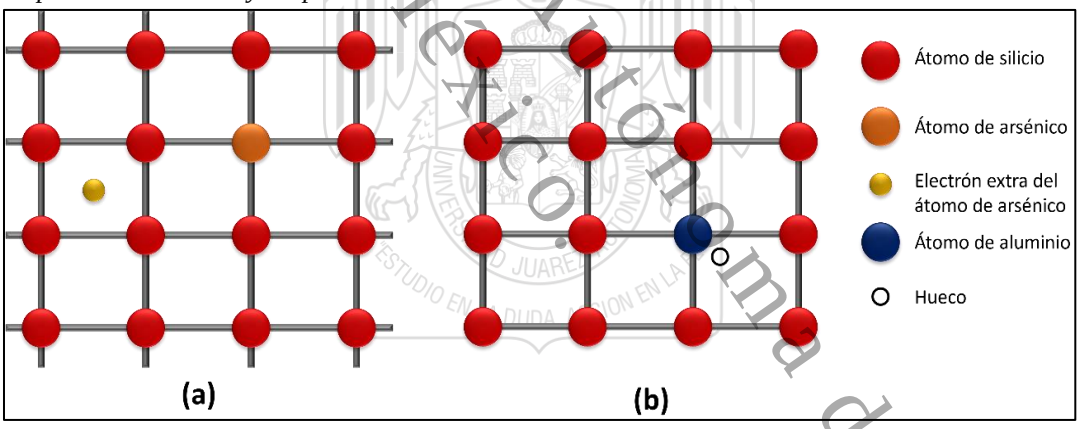
Recordemos que un band gap menor acelera la recombinación de portadores de carga y reduce el rendimiento fotocatalítico, el dopado y codopado del fotocatalizador de Cu puede ralentizar esta recombinación, mejorando la transferencia de portadores y la absorción de luz visible, un ejemplo es el fotocatalizador híbrido de CuO (10% en peso) dopado en ortoferrita de samario ($SmFeO_3$) que mostró un alto rendimiento en la fotodegradación de RhB bajo luz visible (Behzadifard et al., 2018).

3.2.6 Dopaje en semiconductores

Como se mencionó, un semiconductor es un material con una banda de valencia llena, una banda de conducción vacía y una pequeña brecha energética entre las bandas, es posible introducir electrones o huecos en exceso en el material mediante la sustitución en la red cristalina de un átomo de impureza, que es un átomo de un número de valencia ligeramente diferente, este proceso se conoce como dopaje.

Figura 3.14

Impurezas donadoras y aceptadoras en semiconductores



Nota. (a) una impureza donadora y (b) una impureza aceptadora. La introducción de impurezas donadoras y aceptadoras en un semiconductor cambia significativamente las propiedades electrónicas de este material. Adaptado de *University physics volumen 3* (P. 418), por S. J. Ling, Sanny, & W. Moebs, 2016, *OpenStax College, Rice University.*

Para ejemplificar el dopaje en una red cristalina, supongamos que añadimos un átomo de arsénico a un cristal de silicio ver **Figura 3.14(a)** el arsénico tiene cinco electrones de valencia, mientras que el silicio solo tiene cuatro, este electrón extra debe ir a la banda de conducción, el ion de arsénico resultante tiene una carga neta positiva que une débilmente al electrón deslocalizado,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

debido a la protección del campo eléctrico por la red atómica circundante, una impureza con un electrón extra se conoce como impureza donadora, y el semiconductor dopado se llama tipo n porque los portadores de carga primarios (electrones) son negativos, al añadir más impurezas donadoras, podemos crear una nueva banda de energía por el dopaje del semiconductor (Ling et al., 2016).

El dopaje también puede realizarse utilizando átomos de impureza con un electrón de valencia menos que los átomos del semiconductor, por ejemplo, el aluminio (Al), que tiene tres electrones de valencia, puede sustituir al silicio (Si), como se muestra en la **Figura 3.14(b)**, esta impureza se conoce como impureza aceptora y el semiconductor dopado se llama tipo p, porque los portadores de carga primarios (huecos) son positivos, si un hueco se trata como una partícula positiva y débilmente unida al sitio de la impureza, se crea un estado de electrón vacío en la brecha de energía, justo por encima de la banda de valencia, cuando este estado es llenado por un electrón excitado desde la banda de valencia, se crea un hueco móvil en la banda de valencia y al añadir más impurezas receptoras, podemos crear una nueva banda de impureza (Ling et al., 2016, p. 419).

3.3 Cálculos y consideraciones teóricas para la síntesis de KNN

3.3.1 Reactivos precursores

A continuación, se proporcionan los datos correspondientes de los reactivos utilizados en cada una las etapas del proceso de fabricación del material cerámico KNN dopado con cobre, estos datos están incluidos con el fin de facilitar su identificación y consulta.

Tabla 3.1

Identificación de reactivos para la producción de KNN-Cu

NOMBRE	PROVEEDOR	RESPONSABILIDAD QUÍMICA	PUREZA % ≥	MASA MOLECULAR g/mol
Ácido Cítrico	CTR Scientific	Agente Quelante	99.0	210.14
Acetato de potasio	Sigma Aldrich	Reactivo Precursor	99.00	98.15
Acetato de sodio	J.T Baker	Reactivo Precursor	99.00	82.03
Niobato de amonio (V) oxalato hidratado	Sigma Aldrich	Reactivo Precursor	99.99	320.99
Nitrato de Cobre	Meyer	Reactivo Precursor	98.00	241.60
Trietilamina	Sigma Aldrich	Regulador de PH	99.00	101.19
agua Desionizada	J.T Baker	Solvente	~	18.02
Triton-x100	Sigma Aldrich	Surfactante	99.00	~

Nota. La tabla muestra los identificadores y características de los reactivos precursores usados en esta investigación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.3.2 Cálculos de la fórmula del sistema de KNN dopado con cobre

Para el dopaje del sistema KNN ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$), se consideran tres diferentes concentraciones de cobre: 0.25%, 0.5% y 1%, respectivamente, esto se basa en la estequiometría original del KNN donde los átomos de cobre sustituirán directamente a los átomos de niobio (Yan et al., 2010). Es de suma importancia representar una fórmula que justifique la sustitución de átomos de niobio por átomos de cobre, si bien existe una similitud en tamaño de radio iónico entre el cobre y el niobio, la sustitución se lleva a cabo con átomos que trabajan a diferentes valencias respectivamente, es por eso que se lleva a cabo un balance de cargas.

Balance de cargas y masa:

$$K_{0.5}^{+} + Na_{0.5}^{+} + Nb_{y}^{5+} + Cu_{x}^{+2} + O_{3}^{-2} = 0$$

$$0.5 + 0.5 + 5(y) + 2(\mathrm{x}) - 6 = 0$$

$$1 + 5(y) + 2(\mathrm{x}) = 6$$

$$y = \frac{5 - 2(x)}{5}$$

$$y = 1 - \frac{2x}{5}$$

$$\boldsymbol{K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-\frac{2x}{5}}Cu_x\,O_3} \qquad \text{f. (3.1)}$$

Al analizar la **fórmula 3.1** se observa que únicamente dos quintos del cobre añadido se incorporan a la red cristalina del KNN, mientras que el resto permanecería libre en el sistema, sin embargo, si se asume que la totalidad del cobre se integra a la estructura, podríamos considerar la existencia de vacancias de oxígeno, esto es un escenario mucho más realista en la síntesis de materiales dopados, puesto que estas vacancias se forman para mantener la red en equilibrio. Por lo tanto, considerando esta situación es necesario reconsiderar la ecuación para reflejar una mayor precisión en el dopaje.

$$K_{0.5}^{+} + Na_{0.5}^{+} + Nb_{1-x}^{5+} + Cu_{x}^{+2} + O_{3-\delta}^{-2} = 0$$

$$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}\,Cu_x\,O_{3-\delta} = 0$$

$$0.5 + 0.5 + 5 - 5x + 2x - 6 + 2\delta = 0$$

$$\delta = \frac{3}{2}x$$

$$\boldsymbol{K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}\,Cu_x\,O_{3-1.5x}} \qquad \text{f. (3.2)}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En la **Fórmula 3.2** se observa que todo el dopaje de cobre se incorpora a la estructura como se explicó anteriormente, con esta premisa es esencial considerar la formación de vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de carga en la red, estas vacancias se originan debido a la compensación de cargas por parte del niobio y el cobre ($^{5+}$ y $^{2+}$) respectivamente.
Por lo tanto, la nueva fórmula química del compuesto se describe a continuación:

$$\mathbf{K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{(1-x)}Cu_xO_{3-1.5x}} \qquad \text{f. (3.3)}$$

Es importante destacar que el porcentaje de dopaje está directamente relacionado con el subíndice del niobio, es decir que los porcentajes calculados corresponde a la proporción (1-X) donde 1=100%, es por esta razón que los cálculos se realizan teniendo en cuenta esta relación.

Partiendo de la fórmula química resultante $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{(1-x)}\ Cu_xO_3$, recordemos que la fórmula si bien no nos proporciona una relación directa entre reactivos y productos ésta si nos indica una proporción entre cada elemento, por esta razón se realizó un ajuste en la notación de la relación química original $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 > K_{0.005}Na_{0.005}Nb_{0.01}O_{0.03}$, este ajuste en la notación no modifica la relación estequiométrica entre los elementos individuales, manteniendo intacta la relación de 1:1:2 entre potasio (K), sodio (Na) y niobio (Nb), más bien, la elección de los nuevos subíndices se basa en una serie de cálculos detallados que revelaron una optimización del consumo de reactivos, lo que puede ser crucial desde una perspectiva económica.

3.3.3 Cálculos estequiométricos en volumen para la solución sol-gel

El cálculo de la cantidad de cada reactivo necesario para cumplir con la relación requerida se lleva a cabo siguiendo un enfoque sistemático. Inicialmente se determina el peso molecular de cada reactivo precursor utilizando su fórmula química, posteriormente se utiliza la relación estequiométrica en moles para calcular la cantidad en gramos requeridos del reactivo, según la **ecuación 3.3**:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n * M \qquad \text{ec. (3.3)}$$

Si se conoce la pureza del reactivo (%) se ajusta la cantidad necesaria de acuerdo a la **ecuación 3.4**:

$$m_{total} = \frac{m}{pureza} * 100 \qquad \text{ec. (3.4)}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tanto para el nitrato cúprico como para el oxalato de niobio, hay una relación directa entre la cantidad de cobre y la concentración de oxalato de niobio, ya que se espera que el niobio sea reemplazado en la estructura cristalina del KNN, así, los gramos disminuyen a medida que aumenta la concentración de cobre. Además, se agregó un 15% extra de potasio al material debido a que el potasio tiende a volatilizarse a altas temperaturas durante el tratamiento térmico (Talanov et al., 2017).

$$K_{0.5}Na_{0.5}Nb\ \cancel{Cu_0}\ O_3$$

Tabla 3.2

Cálculos realizados para KNN-Cu 0%

MATERIAL	REACTIVO PRECURSOR	%DE PUREZA	MASA CALCULADA (g)
KNN	$C_2H_3NaO_2$	99.00	0.41431
	CH_3CO_2K	99.00	0.57006
	$C_4H_4NNbO_9$	99.99	3.0301

$$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9975}\ Cu_{0.0025}\ O_{2.9975}$$

Tabla 3.3

Cálculos realizados para KNN-Cu 0.25%

MATERIAL	REACTIVO PRECURSOR	%DE PUREZA	MASA CALCULADA (g)
KNN-$Cu_{0.25\%}$	$C_2H_3NaO_2$	99.00	0.41431
	CH_3CO_2K	99.00	0.57006
	$C_4H_4NNbO_9$	99.99	3.0225
	$Cu\ (NO_3)_2$	98	0.00616

$$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.995}\ Cu_{0.005}\ O_{2.995}$$

Tabla 3.4

Cálculos realizado para KNN-Cu 0.5%

MATERIAL	REACTIVO PRECURSOR	%DE PUREZA	MASA CALCULADA (g)
KNN-$Cu_{0.5\%}$	$C_2H_3NaO_2$	99.00	0.41431
	CH_3CO_2K	99.00	0.57006
	$C_4H_4NNbO_9$	99.99	3.0150
	$Cu\ (NO_3)_2$	98	0.01233

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.99}\,Cu_{0.01}\,O_{2.99}$$

Tabla 3.5

Cálculos realizados, para KNN-Cu 1.00%

MATERIAL	REACTIVO PRECURSOR	%DE PUREZA	MASA CALCULADA (g)
KNN-Cu1%	$C_2H_3NaO_2$	99.00	0.41431
	CH_3CO_2K	99.00	0.57006
	$C_4H_4NNbO_9$	99.99	2.9998
	$Cu\ (NO_3)_2$	98	0.02465

3.4 Técnica de síntesis y tratamiento

Es importante comenzar por definir qué es y en que cosiste el método sol-gel, las definiciones pueden variar dependiendo el autor, sin embargo, en este documento intentaremos dar una definición clara y lo más objetiva posible.

Los materiales sol-gel son sólidos metaestables (es decir estables temporalmente dependiendo de las condiciones) que se forman en reacciones controladas cinéticamente a partir de precursores moleculares, que constituyen cada bloque de construcción para los materiales finales, una consecuencia inmediata es que todos los parámetros de reacción, incluidas las propiedades del reactivo precursor, tienen una influencia decisiva en la estructura y, por lo tanto, en las propiedades de los materiales sol-gel (Levy, 2015).

3.4.1 Método sol-gel

Un sol es una suspensión estable de partículas coloidales (nanopartículas) en un líquido, estas partículas pueden ser amorfas o cristalinas y pueden tener subestructuras densas, porosas o poliméricas, las subestructuras poliméricas pueden deberse a la agregación de unidades químicas sub coloidales, es decir partículas aún más pequeñas que conforman la partícula coloidal.

Por otra parte, un gel consiste en una red sólida continua y porosa tridimensional que rodea y contiene una fase líquida continua ("gel húmedo"), en la mayoría de los sistemas sol-gel para la síntesis de materiales de óxido, la gelación (es decir, la formación de los geles) se debe a la formación de enlaces covalentes entre las partículas del sol (Brinker & Scherer, 1990).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

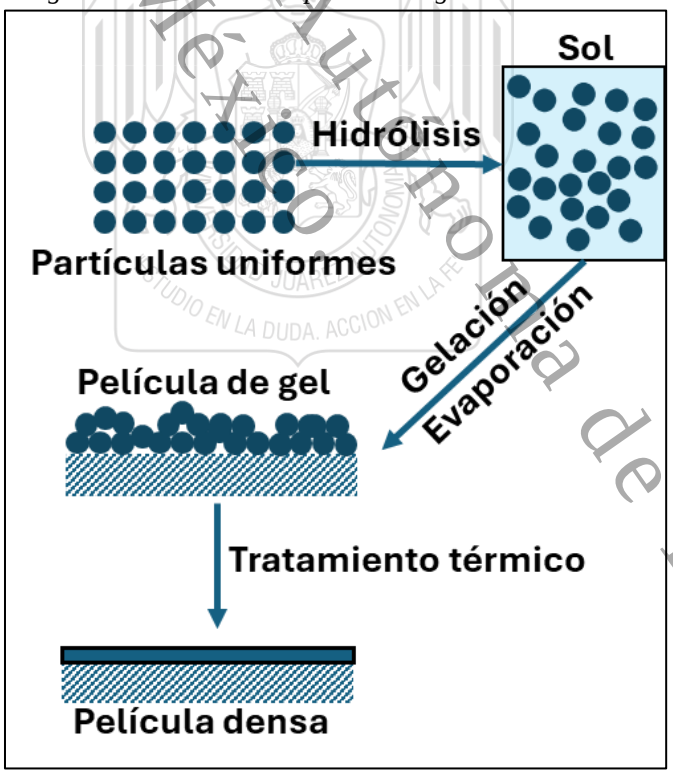
El método sol-gel es un método complejo de síntesis altamente estudiado, su complejidad se debe a la existencia de diferentes condiciones que deben tomarse en cuenta, como el pH de la solución, el tipo de reactivos a utilizar, si el proceso es hidrolítico o no hidrolítico, también otros factores importantes incluyen la temperatura de reacción, la velocidad de adición de reactivos, la atmósfera controlada, y la naturaleza de los solventes y catalizadores utilizados, estos parámetros pueden influir significativamente en las propiedades finales del material sintetizado, Sin embargo, el método sol-gel comparte una ruta general modificable:

Hidrólisis-condensación-gelificación-secado-envejecimiento

Dependiendo del proceso deseado, es posible que uno o varios de estos pasos sean modificados, sin embargo, la base sigue siendo la misma, a continuación, se desglosan los pasos para el caso de un proceso sol-gel hidrolítico con metales, de tal modo que se apegue a los intereses de esta investigación.

Figura 3.15

Diagrama de variación del proceso sol-gel



Nota. Adaptado de Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing (P. 2), Por C. J. Brinker & G. W. Scherer, 1990, *Academic Press.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

La **Figura 3.15** describe una variante un proceso sol-gel en donde el objetivo es obtener películas densas de un material de interés. El proceso inicia con la preparación de partículas uniformes en solución, luego se lleva a cabo la hidrólisis de los precursores, lo que produce especies reactivas que forman un sol, (una dispersión coloidal de partículas sólidas en un solvente), a medida que el sol evoluciona, se produce la gelación, donde las partículas se agrupan formando una red tridimensional y se evapora parte del solvente, esto resulta en la formación de un gel que se deposita en diversos sustratos, posteriormente se somete la película de gel a tratamiento térmico para eliminar el solvente residual y consolidar la estructura, lo que da lugar a una película densa o película delgada dependiendo los objetivos fijados (Brinker & Scherer, 1990).

Es importante mencionar que el envejecimiento también forma parte del proceso sol-gel sin embargo se detallará mejor en los puntos siguientes.

3.4.2 Hidrólisis y condensación

La hidrólisis es una reacción química en la que una molécula de agua se divide y sus átomos se integran en otros compuestos, en el contexto del proceso sol-gel, la hidrólisis implica la adición de agua a los precursores metálicos (alcóxidos metálicos), resultando en la formación de grupos hidroxilo (M-OH), la condensación por su parte, es una reacción química en la que se forman enlaces entre átomos metálicos (M-O-M) con la liberación concomitante de una molécula de agua. en el proceso sol-gel, la condensación sigue a la hidrólisis y resulta en la formación de una red tridimensional de óxidos metálicos (Levy, 2015).

$$M - OR + H_2O \rightarrow M - OH + ROH \qquad \text{R. de hidrólisis} \qquad \text{R.(3.5)}$$

$$M - OH + M - OH \rightarrow M - O - M + H_2O \qquad \text{R. de condensación} \qquad \text{R.(3.6)}$$

Las unidades M-OH formadas durante la hidrólisis interactúan entre sí, formando enlaces M-O-M y liberando agua, la estructura final del material depende de cómo se conecten estas unidades M-OH, ya sea compartiendo esquinas, bordes o caras, aunque debido a la alta reactividad de los metales con los nucleófilos, la condensación generalmente no requiere catalizadores ácidos o básicos, puede ser necesario ajustar el pH u otros parámetros del medio utilizando un reactivo que estabilice el pH para la desionización de los precursores o para evitar la precipitación(Levy, 2015).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.4.3 Gelificación

Es el proceso mediante el cual el sol, se transforma en un gel, formando una red tridimensional continua de material sólido con poros que contienen una fase líquida (normalmente agua), este proceso ocurre a medida que las partículas del sol se agregan y se condensan aumentando gradualmente la viscosidad del mismo, el punto de gelificación se alcanza cuando se forma esta red continua, resultando en un cuerpo de gel elástico y estable en forma, el tiempo de gelificación (gel) se determina al girar el recipiente de reacción y observar que el líquido se retiene en el cuerpo del gel, indicando que la red sólida ha atrapado el líquido, es importante mencionar que la gelificación no es un evento termodinámico especial, sino el resultado de la formación de enlaces entre partículas y conglomerados en crecimiento (Levy, 2015, pp. 18–19).

3.4.4 Envejecimiento y secado

El envejecimiento de la solución sol-gel se refiere al proceso en el cual la estructura de la red del gel sigue cambiando después de la gelificación inicial, este proceso implica la continuación de reacciones químicas, como la condensación de partículas en el líquido de los poros y la contracción de la red a medida que los grupos reactivos cercanos se condensan, el envejecimiento aumenta la rigidez del gel y puede incluir fenómenos como la sinéresis y la maduración o redistribución de la masa hacia regiones más favorables (Danks et al., 2016).

El secado por su parte, es el proceso mediante el cual se elimina el líquido de un gel húmedo. Este proceso ocurre en tres etapas:

- Encogimiento del gel, donde el líquido fluye desde el interior hacia la superficie, y la red del gel se vuelve más rígida.
- Formación de tensión en la red, donde la red se vuelve demasiado rígida para encogerse más, aumentando la probabilidad de agrietamiento.
- Ruptura de la película líquida, donde el líquido restante se encuentra en áreas aisladas y se elimina principalmente por difusión a través de la fase gaseosa

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.16

Degradación en geles

Nota. Condiciones óptimas (izquierda) versus envejecimiento (derecha).

3.4.5 Procesamiento (calcinación)

Para obtener materiales puramente inorgánicos, los geles se calientan en aire o en atmósfera inerte a temperaturas moderadas para eliminar los grupos orgánicos residuales, se requieren temperaturas más altas para la cristalización, y aunque los materiales cristalinos no son el principal objetivo del procesamiento sol-gel, las ventajas del proceso, como la producción de películas o fibras, pueden hacerlo el método preferido (Danks et al., 2016).

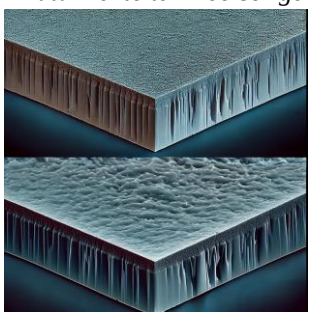
El resultado de las reacciones sol-gel se puede resumir en ecuaciones aparentemente simples, como:

$$Si(\mathrm{OR})_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4ROH \qquad \text{R.(3.6)}$$

Al observar los procesos sol-gel en detalle, se muestra que la química detrás puede ser muy compleja. Esto resulta en una situación ambivalente: una cara de la moneda es que los diversos parámetros químicos y de procesamiento permiten producir materiales con una gran variedad de composiciones, texturas y formas mediante la variación deliberada de estos parámetros (Levy, 2015, pp. 24–27).

Figura 3.17

Tratamiento térmico sol-gel



Nota. Ejemplificación de una película delgadas antes(abajo) y después (arriba) del tratamiento térmico.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

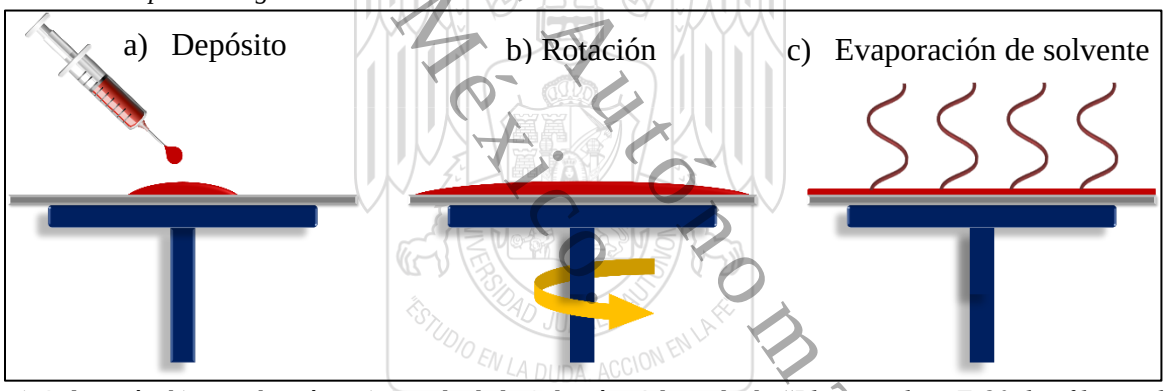
3.5 Técnica de depósito (spin coating)

En este apartado se explica el método de spin coating, utilizado para la elaboración de las películas de KNN dopadas con cobre, es importante mencionar que de acuerdo con las características de la solución madre y el método de síntesis, se eligió la técnica de depósito por spin coating debido a su versatilidad, bajo costo y adaptabilidad a diferentes soluciones, no obstante, para dominar la técnica es necesario un proceso empírico-teórico.

El spin coating generalmente consiste en mantener un sustrato plano en una plataforma horizontal y giratoria, dicho sustrato es sostenido con la ayuda de una bomba de vacío, siendo crucial asegurar que el sustrato esté alineado de manera que el eje de rotación de la plataforma pase por su centro de gravedad; posteriormente, se deja caer la solución en el centro del sustrato y se inicia la rotación, aunque en ciertos casos, la rotación puede comenzar antes de la dispensación de la solución.

Figura 3.18

Proceso de spin coating



Nota. a) Aplicación, b) Distribución y c) Secado de la Solución. *Adaptado de "Photocatalytic TiO2 thin films and coatings prepared by sol–gel processing" por S. Obregón & V. Rodríguez, 2022, Journal of Sol-Gel Science and Technology 102(1).*

3.5.1 Modelos matemáticos usados en la técnica spin coating

En (Emslie et al., 1958) y colaboradores describieron la hidrodinámica de un fluido newtoniano no volátil que se adelgaza sobre un disco giratorio, igualaron las fuerzas centrífugas y la resistencia viscosa para obtener la **ecuación (3.5)**, al integrar las condiciones de contorno, donde la velocidad (v) es nula en la superficie del disco y constante en la superficie libre, desarrollaron la **ecuación (3.6)** que describe cómo el fluido se adelgaza con el tiempo para una velocidad de rotación

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

específica (ω), aquí, (v) es la velocidad radial, (z) la distancia vertical desde la superficie del disco, (h) el grosor físico, (η) la viscosidad , el radio (r), tiempo (t) y (ρ) la densidad del fluido.

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho r \omega^2 \qquad \text{ec. (3.5)}$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\left(\frac{\rho \omega^2}{3\eta}\right) \frac{1}{r} \frac{\partial (r^2\, h^3)}{\partial r} \qquad \text{ec. (3.6)}$$

La fuerza centrífuga contribuye al adelgazamiento en función del tiempo de procesamiento, este adelgazamiento sigue la **ecuación (3.7)** esta última para fluidos que no cambian en viscosidad y densidad.

$$h(t) = h_0 \left(1 + 4\left(\frac{\rho \omega^2}{3\eta}\right) h_0^2 t\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{ec. (3.7)}$$

Sin embargo, en sistemas sol-gel, la evaporación afecta la densidad, viscosidad y tensión superficial del fluido, no hay una solución matemática exacta para este problema, pero (Meyerhofer.,1978) propuso una aproximación, asumió que la película secante tiene un grosor y composición uniformes, lo que simplifica la evaporación a una tasa uniforme para cada posición radial, bajo estas condiciones, el adelgazamiento puede dividirse en dos etapas: una dominada por la fuerza centrífuga y la viscosidad, y otra por la tasa de evaporación., la **ecuación (3.8)** describe esta situación donde (c) es la fracción de volumen de especies no volátiles y (e) es la tasa de evaporación.

$$e = (1 - c) \frac{2h^3 \rho \omega^2}{3\eta} \qquad \text{ec. (3.8)}$$

Dado que la evaporación se ha ignorado, se asume que la viscosidad, densidad y concentración son iguales a las de la solución inicial, el grosor crítico (h′) se expresa en función de la tasa de evaporación y la velocidad, el grosor final (h_f) es el producto de (h′) y la fracción volumétrica de especies no volátiles (C_0).

El cálculo de (h_f) requiere conocer la tasa de evaporación (e), la cual es difícil de evaluar debido a múltiples variables, por lo tanto, se prefiere evaluar experimentalmente la constante global (K), lo que permite predecir el grosor final en relación con (ω) para un sistema solución/spin coater.

$$h_f = C_0 h' = C_0 \left(\frac{3\eta_0 e}{2\rho_0 \omega^2\,(1 - C_0)}\right)^{\frac{1}{3}} = K \omega^{-\frac{2}{3}} \qquad \text{ec. (3.9)}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Este modelo básico puede modificarse para incluir el efecto de la evaporación o las características no newtonianas, y aún existen debates sobre la precisión del modelo, es fundamental avanzar en la comprensión y predicción del adelgazamiento de fluidos en un sustrato giratorio. Sin embargo, en películas sol-gel, la evaporación se acompaña de reacciones químicas como condensación, nucleación, crecimiento o separación de fases, lo que complica el cálculo global de éste.

3.5.2 Consideraciones en la técnica spin coating

Para asegurar un recubrimiento adecuado, es crucial que se disperse suficiente solución para mojar completamente el sustrato en algún momento del proceso, las velocidades de rotación se ajustan entre 100 y 10,000 rpm dependiendo de la viscosidad de la solución, la dilución y el grosor final deseado, tanto la rotación continúa para conseguir un grosor homogéneo en la parte superior del sustrato, como el tiempo de giro, variará principalmente debido a la evaporación del solvente y la tasa de condensación de las especies no volátiles, y suele ser entre 20 segundos y unos pocos minutos, por ultimo las muestras se retiran y se preparan para un procesamiento adicional, en caso de haberlo (multicapas, secado, tratamiento térmico, etc.) (Grosso et al., 2015, p. 290).

Figura 3.19

Modelo de spin coater moderno con controles de programación

Nota. La imagen muestra un equipo para el depósito por la técnica de spin coating con controles que varían , tiempo, rpm, rampas y ejecuciones por paso.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

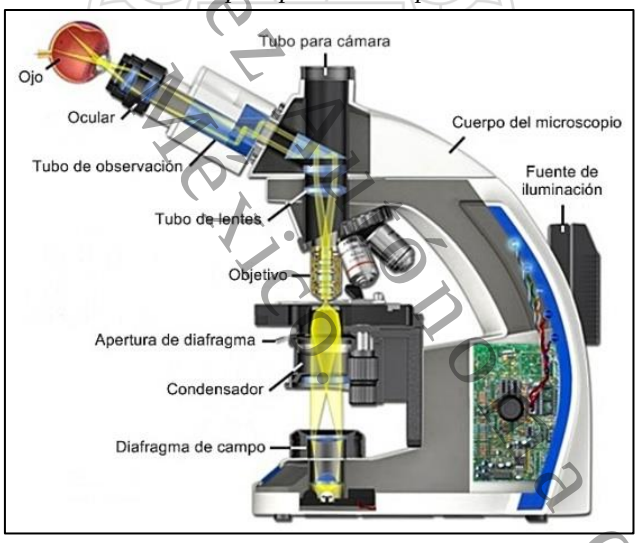
3.6 Técnicas de caracterización

3.6.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica de caracterización que utiliza luz visible y un sistema de lentes ópticos para ampliar las imágenes de las muestras, el funcionamiento de un microscopio óptico se basa en la combinación de lentes oculares y objetivas, la muestra se ilumina con una fuente de luz, que puede ser luz blanca o de una longitud de onda específica, la luz se enfoca a través de las lentes objetivas, que amplían la imagen de la muestra, esta imagen es ampliada y se proyecta luego a través de las lentes oculares, proporcionando una visualización detallada de la muestra (Murphy & Davidson, 2013).

Figura 3.20

Diseño de microscopio óptico de campo



Nota. La imagen muestra las distintas partes y/o componentes de un microscopio óptico, así como los nombres de estos componentes. Adaptado de *Microscopio óptico* [Fotografía], por CIS-LAB, s/f, (https://lc.cx/89AuqP).

En la microscopía óptica, la luz pasa a través o se refleja desde la muestra y se enfoca mediante un sistema de lentes que amplía la imagen, los microscopios ópticos pueden ser de diferentes tipos, como el microscopio de campo claro (brightfield), el microscopio de fluorescencia y el microscopio cofocal, la calidad de la imagen y la resolución dependen de la correcta configuración del microscopio, que incluye el ajuste de la iluminación según el principio de Köhler, el uso de objetivos con aperturas numéricas adecuadas y la aplicación de técnicas como la muestreo de Nyquist para garantizar una imagen clara y precisa (Sanderson, 2020).

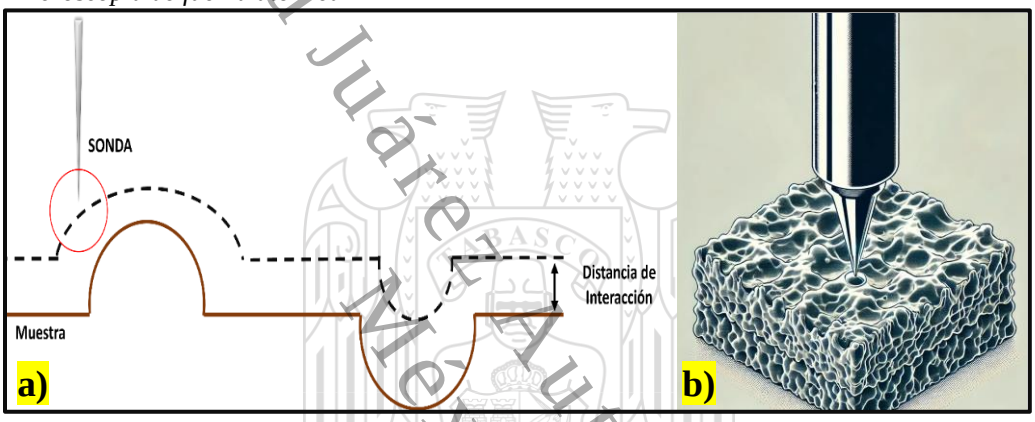
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

3.6.2 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de microscopía de sonda de barrido que escanea la superficie de una muestra con una sonda para medir interacciones locales en la región de campo cercano, proporcionando imágenes de alta resolución basadas en la detección de fuerzas repulsivas y atractivas entre la sonda y la superficie de la muestra (Santos & Castanho, 2004, p. 1).

Figura 3.21

Microscopía de fuerza atómica



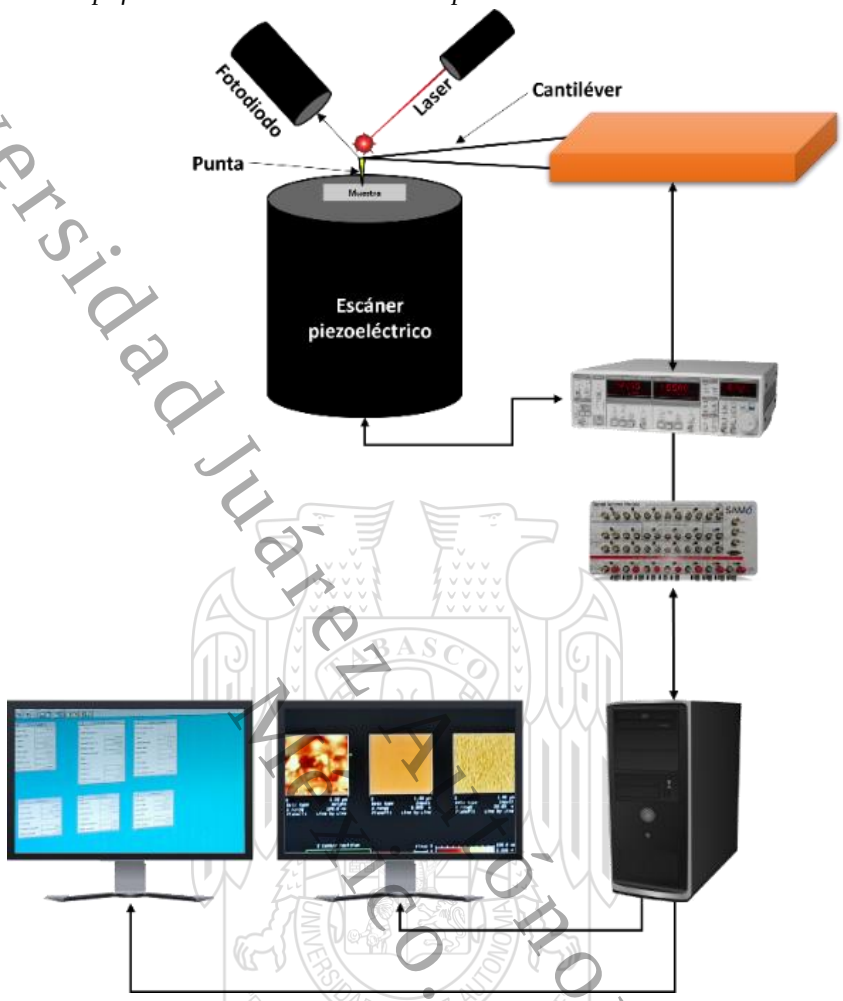
Nota. a) Modo de contacto del microscopio de fuerza atómica (AFM) b) Representación visual de la interacción a nivel microscópico en el AFM.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento que se conecta a varios controladores electrónicos, una computadora y generalmente dos pantallas para observar la imagen de la muestra y los parámetros experimentales, para aislar el AFM de vibraciones externas, se coloca sobre una superficie sólida suspendida por amortiguadores de aire y cables elásticos, lo que reduce las vibraciones a oscilaciones de baja frecuencia que no interfieren con las mediciones, el AFM mide la fuerza entre los átomos de la muestra y una punta delgada que escanea su superficie, esta punta está montada en un cantilever extremadamente flexible, que es responsable de la transducción de la señal y así, el AFM detecta interacciones a nivel atómico entre la sonda y la muestra para producir imágenes de alta resolución (Santos & Castanho, 2004) ver siguiente página **Figura 3.22**.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.22

Esquema simplificado del sistema de Microscopía de Fuerza Atómica



Nota. La figura muestra la configuración básica de un equipo AFM con sonda fina, escáner piezoeléctrico para movimientos en 3D, módulos de señal y una computadora con monitores para visualizar la muestra y los datos experimentales.

La **Figura3.22** muestra la configuración "típica" de un sistema de microscopía de fuerza atómica (AFM), este sistema incluye una sonda fina que interactúa con la superficie de la muestra, controlada por un escáner piezoeléctrico que permite movimientos precisos en tres dimensiones (X, Y, Z), un controlador regula el escáner y otros componentes, mientras que un módulo de señal procesa las señales de la sonda convirtiéndolas en datos, estos datos se envían a una computadora conectada al sistema que cuenta con dos monitores para visualizar simultáneamente la imagen de la muestra y los parámetros experimentales, esta configuración permite obtener imágenes de alta resolución y analizar interacciones topográficas (Woolley et al., 2000).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

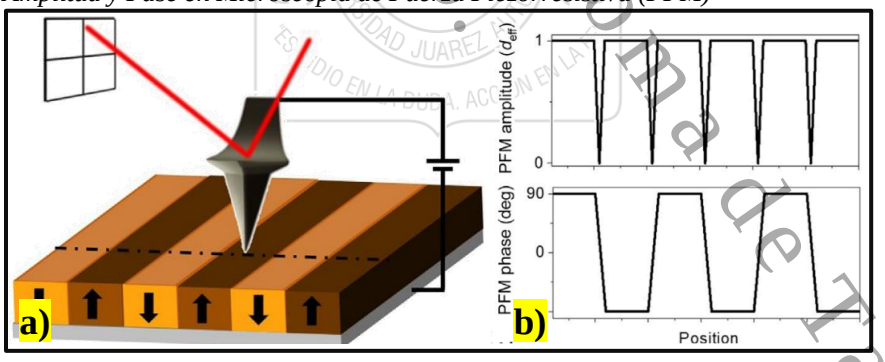
El cantiléver de un AFM puede ser simple o triangular, con longitudes de 23 a 200 µm, anchos de 10 a 30 µm y grosores de 0.5 a 3 µm, generalmente de nitruro de silicio (Si_3N_4) con constantes de fuerza de 0.01 a 100 N/m, la interacción entre la punta y la muestra provoca flexión o torsión del cantiléver, y un láser enfocado en su extremo refleja un rayo hacia un fotodiodo para detectar estas variaciones, este sistema óptico puede medir fuerzas entre 10^{-7} y 10^{-12} N, el escaneo se realiza moviendo la sonda o la muestra en los planos X, Y y Z mediante un soporte piezoeléctrico, cambios en la fuerza de interacción al encontrar elevaciones o depresiones ajustan la distancia entre la sonda y la muestra, generando una imagen pseudo tridimensional (Hafner et al., 2001).

3.6.3 Microscopía de fuerza piezoeléctrica

La Microscopía de Fuerza Piezoeléctrica (PFM) es una técnica de caracterización utilizada para visualizar y manipular dominios en materiales ferroeléctricos, esta técnica detecta la respuesta electromecánica del material cuando se polariza localmente con una punta conductora de microscopía de sonda, se basa en el efecto piezoeléctrico inverso donde un campo eléctrico aplicado genera una deformación en la muestra, y posteriormente es cuantificada (Güthner & Dransfeld, 1992).

Figura 3.23

Amplitud y Fase en Microscopía de Fuerza Piezorresistiva (PFM)



Nota. a) Esquema de operación de la microscopía de fuerza piezoresistiva (PFM) b) Gráficas de amplitud y fase de en función de la posición. Adaptado de "*Piezoresponse Force Microscopy" (PFM)* (p.292), por N. Balke & A. Gruverman, 2019, *Elsevier*.

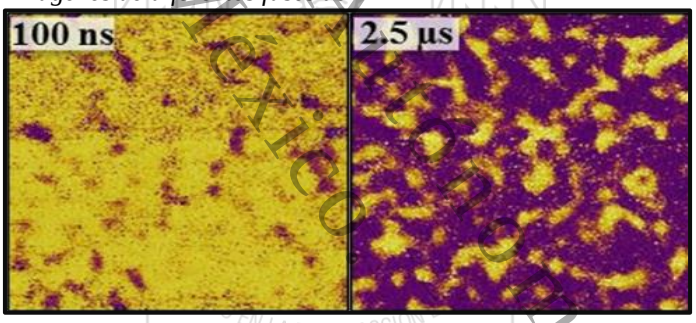
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La microscopía de fuerza piezoresistiva o piezoeléctrica opera aplicando un campo eléctrico a la muestra a través de una punta conductora y detectando la deformación resultante, la detección se realiza midiendo los cambios en la flexión (fuera del plano) o la torsión (en el plano) del cantiléver utilizando un láser reflejado y un fotodetector ver **Fig. 3.23a**, la técnica utiliza voltajes de corriente alterna (CA) que oscilan a una frecuencia específica, estos voltajes provocan una reorientación en los dominios ferroeléctricos de la muestra, que se mide utilizando métodos que filtran y amplifican la señal deseada, eliminando el ruido de fondo, los resultados incluyen la amplitud de PFM, que representa la fuerza del coeficiente piezoeléctrico efectivo d_{ff} y la fase de PFM, que indica la orientación del dominio (Gruverman et al., 1998). ver **Fig. 3.23b**.

La presencia de bucles de histéresis de PFM, que muestran la respuesta electromecánica en función del sesgo de corriente continua (CC) aplicado V_{dc}, se utiliza a menudo como un indicador de ferroelectricidad, esto se complementa con imágenes de los dominios ferroeléctricos antes y después de la polarización.

Figura 3.24

Imágenes de diferentes fases de PFM



Nota. Las imágenes muestran pruebas de PFM durante la inversión de polarización, de un condensador de lantano. Adaptado de *"Piezoresponse Force Microscopy" (PFM)* (p.303), por N. Balke & A. Gruverman, 2019, *Elsevier.*

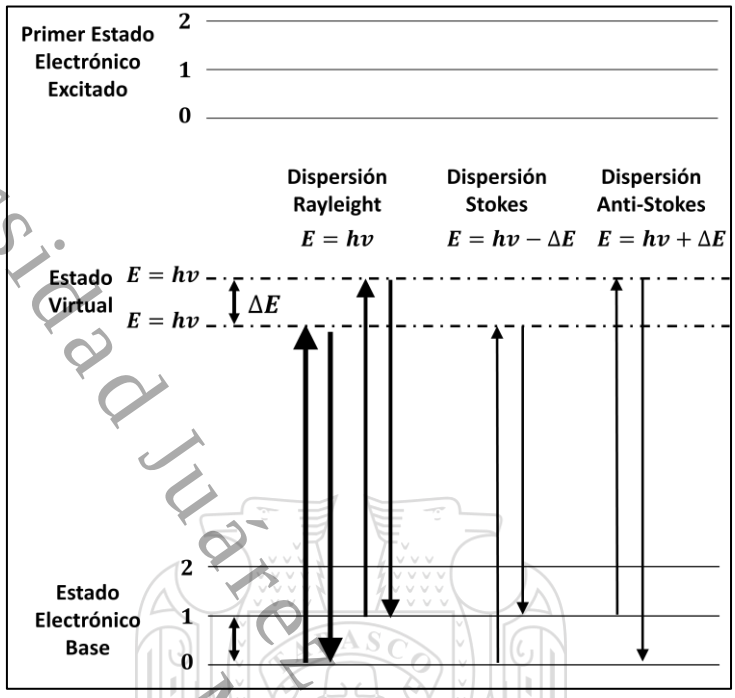
3.6.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para identificar y analizar compuestos químicos, al igual que otras técnicas espectroscópicas la espectroscopia Raman detecta cómo la luz interactúa con la materia, esta técnica se basa en la dispersión de luz conocida como dispersión de Stokes y Anti-Stokes para examinar las vibraciones moleculares (Pavan et al., 2024).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Figura 3.25

Diagrama de energía de dispersión Raman



Nota. El diagrama muestra los diferentes tipos de dispersión Raman, clasificados como: Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes. *Adaptado de* Physical Methods in Chemistry and Nano Science *(p. 297), M. Pavan & A. Barron, 2024,* LibreTexst.

La **Figura 3.25** muestra los diferentes estados energéticos y las transiciones que ocurren cuando una molécula interactúa con la luz, los estados electrónicos de la molécula se representan en tres niveles: el estado electrónico base (0) y dos estados electrónicos excitados (1 y 2). En la dispersión Rayleigh, la luz incidente (E = hv) excita la molécula a un estado virtual y luego regresa al mismo estado de energía, en la dispersión Stokes la luz incidente excita la molécula a un estado virtual, pero la molécula regresa a un estado vibracional excitado, resultando en un fotón dispersado con menos energía (E = hv - ΔE) debido a la transferencia de energía a la vibración de la molécula, por último en la dispersión anti-Stokes, la molécula comienza en un estado vibracional excitado la luz incidente excita la molécula a un estado virtual y luego la molécula se relaja al estado base, en este caso el fotón dispersado tiene más energía (E = hv + ΔE) porque la energía de la vibración molecular se transfiere al fotón dispersado (Pavan et al., 2024, p. 1).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Dispersión Rayleigh: La luz se dispersa sin cambio en la energía.

Dispersión Stokes: La luz dispersada tiene menos energía que la luz incidente porque la energía se transfiere a la vibración de la molécula.

Dispersión Anti-Stokes: La luz dispersada tiene más energía que la luz incidente porque la vibración de la molécula transfiere energía a la luz

La espectroscopia Raman detecta la variación de energía entre los fotones incidentes y dispersos, esta está asociada con las transiciones de Stokes y anti-Stokes, generalmente es medida como el cambio en el número de onda (cm^{-1}) de la luz incidente, dado que Raman mide esta variación en el número de onda, se pueden realizar mediciones con una fuente de cualquier longitud de onda; no obstante, se suelen emplear radiación en el infrarrojo cercano y visible, es importante mencionar que fotones con longitudes de onda en el ultravioleta también son posibles de utilizar en esta caracterización sin embargo, tienden a causar la fotodescomposición de la muestra (Pavan et al., 2024).

3.6.5 Espectroscopía de dispersión de energía

La Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de una muestra, esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía y una muestra de interés, lo que provoca la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, la energía de estos rayos X es específica para cada elemento, lo que permite su identificación y cuantificación (Chen et al., 2015).

3.6.5.1 Funcionamiento del detector EDS

Un componente fundamental en el análisis EDS es el detector, éste está diseñado para convertir la energía de los rayos X emitidos por la muestra en una señal eléctrica medible, un detector típico consta de varias capas, siendo la parte activa un cristal de silicio intrínseco, sobre este cristal se deposita una capa delgada de material tipo p, llamada "capa muerta", y una fina capa de oro que actúa como contacto eléctrico, cuando un fotón incide en el detector, atraviesa la capa de oro y la capa muerta antes de llegar al silicio intrínseco, donde excita los electrones a la banda- de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

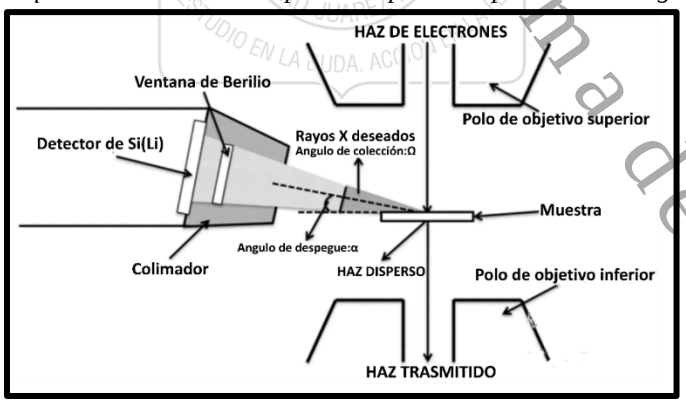
conducción, creando huecos en la banda de valencia, seguidamente bajo una polarización aplicada, los electrones y huecos son separados y dirigidos hacia direcciones opuestas, los electrones hacia la capa de oro y los huecos hacia el silicio y el material tipo p, en el detector coexisten electrodos que recolectan estos electrones y huecos, generando una corriente eléctrica proporcional a la energía del fotón incidente, esta corriente es luego procesada y convertida en un pulso de voltaje que puede ser analizado para determinar la energía del fotón original (Goldstein et al., 2003).

3.6.5.2 Integración del detector en el análisis EDS

El análisis EDS se basa en la capacidad del detector para identificar elementos a partir de las energías características de los rayos X emitidos por la muestra, cuando el haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra de interés, expulsa electrones de las capas internas de los átomos, creando vacantes, los electrones de capas más externas caen para llenar estas vacantes, pero al caer emiten rayos X con energías totalmente específicas de las transiciones electrónicas de cada elemento, aquí es donde el detector EDS toma protagonismo puesto que captura estos rayos X y convierte sus energías en señales eléctricas, una vez digitalizada, la señal se puede analizar para generar un espectro que muestra picos en energías específicas correspondientes a los elementos presentes en la muestra, estos picos se comparan con las energías características conocidas de los rayos X de diferentes elementos, permitiendo su identificación y cuantificación (Ii, 2012).

Figura 3.26

Esquema del sistema de espectroscopía de dispersión de energía (EDS)



Nota. Se muestran los componentes principales del sistema EDS. *Adaptado de* The Interaction of High Brightness X-Rays with Clusters or Bio-Molecules *(p.268), por K. Moribayashi, 2012, INTECH.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3.6.6 Difracción de rayos x

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva utilizada para examinar y caracterizar la posición de los átomos, su disposición en la celda unidad y el espacio entre los planos atómicos, la celda unidad es el componente más pequeño de una estructura cristalina que repetido en tres dimensiones, forma todo el cristal, la XRD emplea patrones de difracción de rayos X, cuyas longitudes de onda son comparables al tamaño atómico, para obtener información sobre las estructuras atómicas de diversos materiales (Ali et al., 2022).

3.6.6.1 Funcionamiento de un equipo para difracción de rayos

Los rayos X se producen en un tubo de rayos x, que consta de dos electrodos metálicos (cátodo y ánodo) estos se encuentran encerrados en una cámara de vacío, el cátodo es un filamento de tungsteno que se calienta para emitir electrones, cuando los electrones de alta velocidad chocan con el ánodo, pierden energía, y esta pérdida se manifiesta en forma de rayos x, estos espectros constan de dos componentes:

Espectro Continuo: Resulta de las múltiples colisiones de los electrones con los átomos del blanco, produciendo una gama continua de longitudes de onda, es útil en ciertos experimentos que requieren diversas longitudes de onda.

Líneas Características: Se producen cuando un electrón incidente expulsa un electrón de una capa interna de un átomo del blanco, creando un hueco que se llena con un electrón de una capa externa, emitiendo un fotón de rayos X con una energía específica, estas líneas son más útiles en estudios de difracción de rayos X

(Suryanarayana, C. & Norton, M. Grant, 2014).

3.6.6.2 Creación de patrones de difracción y ley de Bragg

Los rayos X, al interactuar con los átomos en un cristal, son dispersados en varias direcciones, bajo ciertas condiciones, los rayos dispersados pueden estar en fase y reforzarse mutuamente formando haces difractados, esta es la base para crear patrones de difracción, utilizados para estudiar la disposición atómica en los cristales. Para que se forme un haz difractado significativo, los rayos dispersados deben estar en fase, es decir, sus frentes de onda deben coincidir constructivamente (Cullity & Stock, 2014).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Ley de Bragg

La ley de Bragg proporciona las condiciones necesarias para que ocurra la difracción constructiva, esta ley se fórmula de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2dsin\theta \qquad \text{ec. (3.10)}$$

Donde;

n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3, ...).

λ es la longitud de onda de los rayos X.

d es la distancia entre los planos atómicos en el cristal.

θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a los planos cristalinos.

La ley de Bragg permite calcular las distancias entre los planos atómicos de un cristal, lo que es esencial para determinar la estructura cristalina de materiales, la ley describe las condiciones en las que un haz de rayos X será difractado constructivamente por los planos atómicos de un cristal, generando picos de difracción observables.

3.6.7 Reflexión/trasmisión

En la reflexión se mide la fracción de luz incidente que es reflejada por la superficie de la película, mientras que en la transmisión se mide la fracción de la luz incidente que atraviesa la película y sale por el otro lado, estas mediciones se realizan típicamente a diferentes longitudes de onda utilizando equipos como el Film Tek3000, a partir de las mediciones, se calculan los coeficientes de reflexión (R) y transmisión (T), así como el índice de refracción del material-sustrato, estos en conjunto se utilizan para modelar la interacción de la luz con la película (Macleod, 2001). El uso de modelos ópticos es fundamental para obtener información precisa sobre las propiedades del material, como el espesor, el índice de refracción (n), el coeficiente de extinción (k) entre otros, es importante mencionar que las propiedades ópticas de los materiales no son directamente observables y los modelos ópticos permiten interpretar datos complejos así como extraer información sobre la microestructura y la composición del material (Aspnes, 1982).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.6.7.1 Film wizard

Film Wizard es un software que utiliza modelos matemáticos basados en la teoría de matrices de transferencia, y modelos dependientes de diversos materiales para simular el comportamiento de los espectros de reflexión transmisión de películas delgadas.

El programa ajusta los parámetros del modelo (espesor,n,k, etc.) para que la simulación coincida lo más posible con las mediciones experimentales, esto se hace mediante algoritmos de optimización, como el método de mínimos cuadrados, también se emplean métodos como el Levenberg-Marquardt para minimizar la diferencia (RMSE, Root Mean Square Error) entre los datos experimentales y los simulados, a través de iteraciones el software ajusta los parámetros hasta encontrar el mejor ajuste posible a los espectros de reflexión, transmisión.

3.6.7.2 Modelos ópticos

Modelo de Lorentz: Describe la respuesta dieléctrica de los materiales en función de los osciladores armónicos.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\,\gamma_j \omega} \qquad \text{ec. (3.11)}$$

Modelo de Drude: Describe la respuesta de los electrones libres en los metales.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \qquad \text{ec. (3.12)}$$

Modelo de Lorentz-Lorenz: Relaciona el índice de refracción con la densidad y la polarizabilidad.

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = \frac{4\pi N\alpha}{3} \qquad \text{ec. (3.13)}$$

Modelo de Maxwell-Garnett: Describe cómo se combinan las propiedades dieléctricas de diferentes fases en un material compuesto.

$$\epsilon_e\, ff = \epsilon_h \frac{\epsilon_i + 2\epsilon_h + 2f(\epsilon_i - \epsilon_h)}{\epsilon_i + 2\epsilon_h - 2f(\epsilon_i - \epsilon_h)} \qquad \text{ec. (3.14)}$$

Modelo de Bruggeman: Una versión auto-consistente para medios mezclados aleatoriamente.

$$f\,\frac{\epsilon_i - \epsilon_e ff}{\epsilon_i - 2\epsilon_e ff} + (1-f)\,\frac{\epsilon_h - \epsilon_e ff}{\epsilon_h + 2\epsilon_e ff} = 0 \qquad \text{ec. (3.15)}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Simbología

$\epsilon(\omega)$: Permisividad dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia angular ω.

$\epsilon\infty$: Permisividad dieléctrica a alta frecuencia (cuando ω tiende a infinito).

$\sum j$: Suma sobre todos los osciladores j en el material.

fj: Fuerza del oscilador j (una medida de la contribución de cada oscilador a la permisividad total).

ωj: Frecuencia angular de resonancia del oscilador j.

ω: Frecuencia angular de la radiación electromagnética incidente.

i: Unidad imaginaria $i=\sqrt{-1}$)

γj: Ancho de banda (o factor de amortiguamiento) del oscilador j.

ωp : Frecuencia angular del plasma (una medida de la densidad de electrones libres en el material).

γ: Factor de amortiguamiento o de colisión (una medida de las pérdidas debidas a la resistencia en el material).

n: Índice de refracción del material.

N: Densidad de partículas (número de partículas por unidad de volumen).

α: Polarizabilidad de las partículas.

π: Constante pi (aproximadamente 3.14159).

ϵef: Permisividad dieléctrica efectiva del medio compuesto.

ϵh: Permisividad dieléctrica del material anfitrión (host).

ϵi: Permisividad dieléctrica de la inclusión (material dentro del host).

F: Fracción volumétrica de la inclusión.

f: Fracción volumétrica de la inclusión.

Estas ecuaciones son algunos de los modelos utilizados para describir la respuesta óptica de materiales, especialmente en películas delgadas, cada modelo tiene características y aplicaciones específicas, entre los más comunes se encuentran: Lorentz, Drude, Cauchy, Lorentz-Drude, Modelo de Medio Efectivo (EMA), Tauc-Lorentz, Sellmeier y Forouhi-Bloomer, estos modelos son herramientas fundamentales en la caracterización óptica de materiales mediante espectroscopía de reflectancia y transmitancia, la elección del modelo adecuado depende de las propiedades del material y del rango espectral de interés.

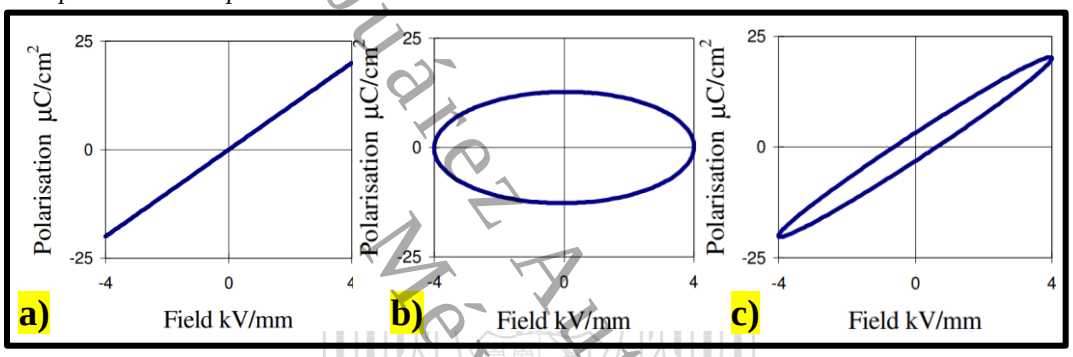
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.6.8 Histéresis ferroeléctrica

Podemos definir la histéresis ferroeléctrica como el comportamiento no lineal de la polarización en materiales ferroeléctricos cuando se les aplica un campo eléctrico alterno, este comportamiento se representa mediante un bucle de polarización-campo (P-E), que muestra cómo la polarización cambia con el campo aplicado, los puntos clave en este bucle, como el campo coercitivo (Ec), la polarización remanente (Pr) y la polarización de saturación (Ps), ayudan a caracterizar las propiedades del material ferroeléctrico, (P) se refiere a la polarización (medida en μC/cm²) y (E) se refiere al campo eléctrico aplicado al material (medido en kV/cm) (Stewart et al., 1999).

Figura 3.27

Comparación de respuestas de histéresis



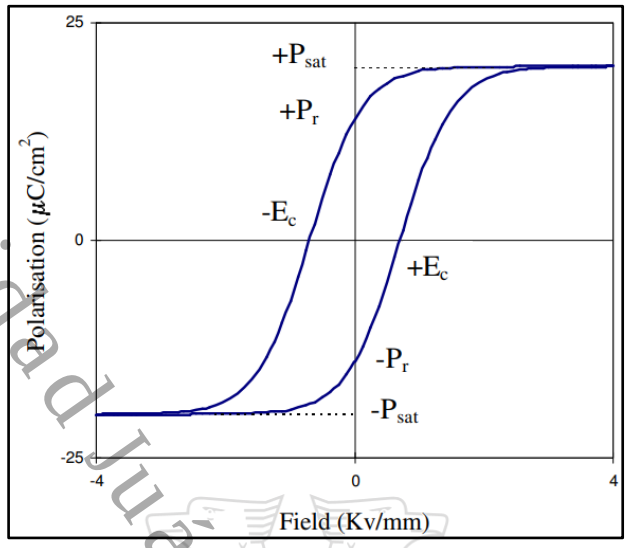
Nota. Se muestran diferentes respuestas a un campo eléctrico aplicado durante pruebas de histéresis a) Respuesta de un capacitor lineal ideal b) Respuesta de un resistor ideal c) Respuesta de un capacitor con fugas. *Adaptado de* Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis (p.1) por *M. Stewart & M.G. Cain, 1999, Manchester Materials Science Centre.*

Un ejemplo de comportamientos de gráficos P-E son los que se muestran en la **Figura 3.27** donde el gráfico a) muestra una línea recta que indica que la polarización (P) aumenta proporcionalmente con el campo eléctrico (E), esto refleja el comportamiento de un capacitor ideal sin pérdidas, el gráfico b) muestra una elipse, indicando que la corriente y el voltaje están en fase, esto significa que un resistor ideal disipa energía sin almacenarla, y el grafico c) indica pérdidas en el capacitor, mostrando que no toda la energía se almacena, sino que parte se pierde, esto se conoce como fugas de corriente (Stewart et al., 1999).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.28

Curva de histéresis característica de un material ferroeléctrico



Nota. Adaptado de Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis *(p.1) por M. Stewart & M.G. Cain, 1999,* Manchester Materials Science Centre.

La figura muestra un lazo de polarización-campo (P-E) de un material ferroeléctrico, donde se destacan varios puntos:

$+P_{sat}$ y $-P_{sat}$: representan la polarización de saturación, el valor inicial y máximo de polarización alcanzado.

$+P_r$ y $-P_r$: representan la polarización remanente, la polarización que queda después de remover el campo eléctrico.

$+E_c$ y $-E_c$: Campo coercitivo, el campo necesario para reducir la polarización a cero.

Si intentamos explicar los conceptos anteriores con relación a la **Figura 3.28**, sucede que, al aplicar un campo eléctrico desde cero, el material comienza a polarizarse, aumentando la polarización (P) de manera no lineal, al alcanzar un campo eléctrico alto, la polarización llega a un valor máximo, conocido como polarización de saturación (Psat), si se reduce el campo eléctrico a cero, el material retiene una polarización remanente (Pr), para reducir esta polarización a cero, se necesita aplicar un campo en la dirección opuesta, conocido como campo coercitivo (Ec). Al invertir el campo eléctrico y aumentar en la dirección opuesta, el material se polariza en la dirección contraria, mostrando un comportamiento de histéresis.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

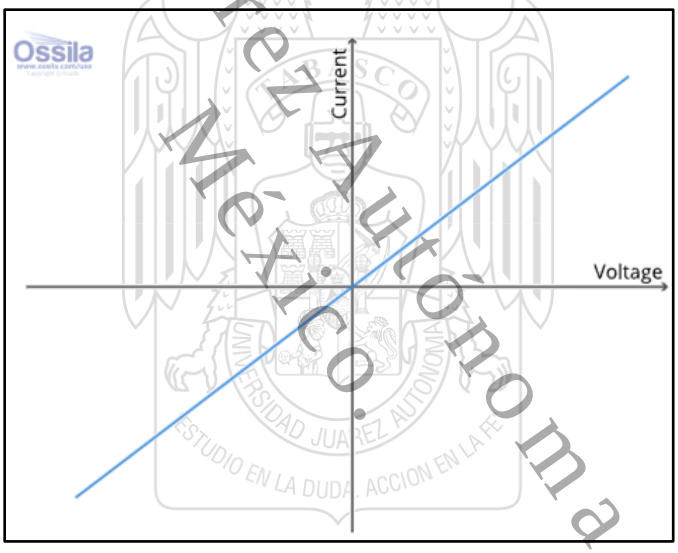
3.6.9 Efecto fotovoltaico (Curvas I-V)

El efecto fotovoltaico es el fenómeno por el cual ciertos materiales semiconductores generan una corriente eléctrica directa cuando son expuestos a la luz, este proceso ocurre cuando los fotones de la luz incidente transfieren su energía a los electrones del material semiconductor, liberándolos de sus átomos y permitiéndoles fluir como corriente eléctrica. Esta corriente se puede recolectar y utilizar como energía eléctrica, es importante mencionar que la eficiencia del efecto fotovoltaico depende de las propiedades del material semiconductor y de la intensidad de la luz que lo ilumina (Luque & Hegedus, 2003).

Existen diferentes efectos cuando se mide las curvas I-V a continuación se presentan:

Figura 3.29

Curva I-V de una resistencia ideal



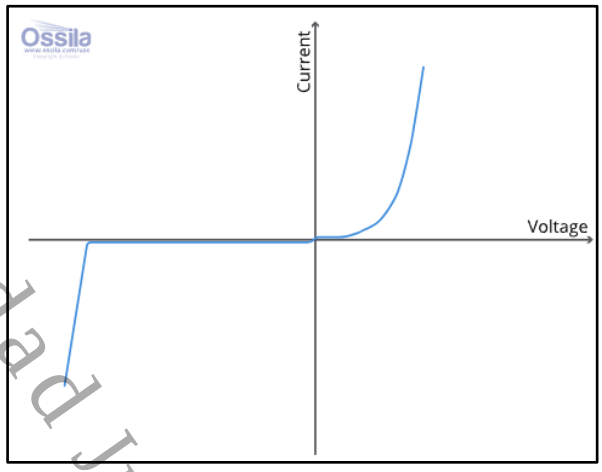
Adaptado de *I-V Curve Measurement[Fotografía]*, por *Ossila*, 2024, (https://lc.cx/VHAGkP)

Resistencia: Esta curva es una línea recta que intercepta el origen y atraviesa los cuadrantes I y III, caracterizando a la resistencia como un dispositivo pasivo es decir que, la corriente en cada voltaje es proporcional a la resistencia, siguiendo la ley de Ohm: I = V / R, por lo tanto, el gradiente de la línea es igual a 1 / R, lo que permite determinar la resistencia a partir de la curva I-V.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 3.30

Curva I-V de un diodo

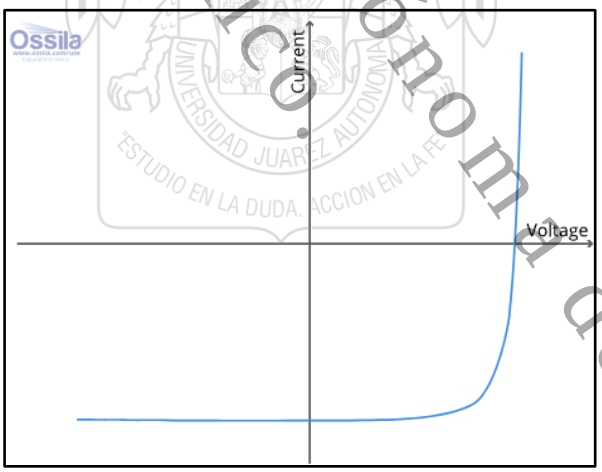


Adaptado de *I-V Curve Measurement[Fotografía]*, por *Ossila*, 2024, (https://lc.cx/VHAGkP)

Diodo: En la curva I-V, a voltajes positivos, la corriente aumenta exponencialmente, indicando un flujo libre de corriente, a voltajes negativos la corriente se mantiene casi en cero, excepto cuando se alcanza un "voltaje de ruptura" negativo, momento en que el diodo permite el flujo de corriente negativa.

Figura 3.31

Curva I-V de una celda solar



Adaptado de *I-V Curve Measurement[Fotografía]*, por *Ossila*, 2024, (https://lc.cx/VHAGkP)

La curva I-V de una celda solar muestra cómo la corriente y el voltaje varían en función de la luz, en la oscuridad, la celda se comporta como un diodo, pero al iluminarse, la curva se desplaza hacia abajo en el cuadrante IV, indicando que la celda produce energía utilizable.

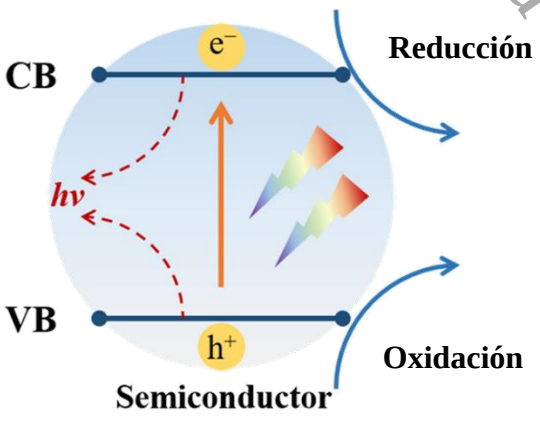
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.6.10 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso en el cual se utiliza la luz para impulsar reacciones químicas en la superficie de un semiconductor, este fenómeno ocurre cuando los fotones de luz, generalmente en el espectro visible o ultravioleta, excitan a los electrones en el material semiconductor, creando pares de electrones y huecos, estos portadores de carga pueden entonces participar en reacciones redox (reducción-oxidación) a lo largo de la superficie del semiconductor, promoviendo la conversión de reactivos en productos (Kisch, 2014).

Cuando materiales con propiedades fotocatalíticas son expuestos a la luz, pueden llevar a cabo reacciones químicas que permiten la degradación de diversos contaminantes la división del agua y la producción de hidrógeno, el proceso se basa en la capacidad de los semiconductores para iniciar reacciones redox bajo irradiación. Para que uno de estos materiales funcione eficazmente como fotocatalizador, debe tener un band gap (Eg) adecuado, el band gap es la diferencia de energía entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB), solo con un band gap apropiado pueden absorber fotones los cuales su energía sea igual o mayor que el band gap del semiconductor, cuando lo anterior ocurre los electrones en la banda de valencia se excitan y se mueven a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia, es importante mencionar que los electrones y huecos generados tienen potenciales químicos diferentes, lo que les permite participar en reacciones de reducción y oxidación, respectivamente (Xing et al., 2021).

Figura 3.32
Proceso de fotocatálisis en un semiconductor



Nota. En la imagen se ejemplifica el movimiento de electrones a la banda de conducción y la generación de huecos en la banda de valencia.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Para el caso de un reactor fotocatalítico como lo es el de esta investigación se pueden explicar algunos pasos del funcionamiento del proceso de evaluación de rendimiento fotocatalítico.

En el reactor fotocatalítico, se coloca una muestra que generalmente está sumergida en celdas que contienen un contaminante a tratar, el reactor está equipado con una fuente de luz que puede ser un tubo de luz ultravioleta (UV) o una matriz de diodos emisores de luz (LED) visible, esta luz es dirigida hacia la muestra de interés, la radiación absorbida por el material fotocatalítico inicia el proceso de fotocatálisis, por consiguiente, cuando el material fotocatalítico en la muestra es expuesto a la luz, este se activa haciendo que la luz energética (UV o visible) sea absorbida por el material fotocatalítico, lo que provoca la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, lo que estaría generando pares de electrones y huecos (e- y h+), por ultimo los electrones y huecos generados tienen diferentes potenciales químicos los huecos en la banda de valencia pueden reaccionar con moléculas de agua o especies presentes en la solución, en este caso el contaminantes de interés para producir radicales altamente reactivos, como los radicales hidroxilo (•OH), que son capaces de degradar contaminantes orgánicos, por el contrario los electrones en la banda de conducción pueden participar en reacciones reductivas, como la producción de hidrógeno si es parte del proceso (Stefanov et al., 2011).

Figura 3.33
Reactor fotocatalítico elaborado Cinvestav Querétaro

Nota. En la imagen se muestra el acomodo de celdas dentro del reactor fotocatalítico utilizado, con 8 muestras para el análisis de 2 experimentos de 4 horas respectivamente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

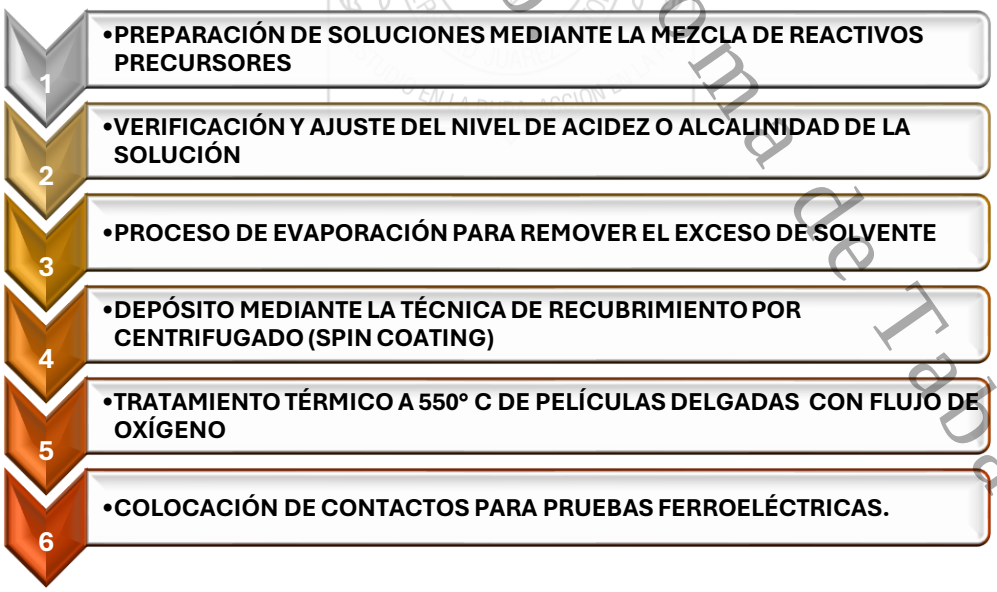
Capítulo 4. METODOLOGÍA

En este capítulo, se presenta detalladamente la metodología empleada para la síntesis del material cerámico KNN dopado con cobre, se describe el proceso de preparación del material utilizando el método de sol-gel, incluyendo los pasos específicos y las condiciones necesarias para la obtención del cerámico, de igual modo se describe el procedimiento para depositar el material en diversos sustratos mediante el método de spin coating, destacando los parámetros controlados durante este proceso para lograr películas delgadas lo más uniformes posible, por último se representa el tratamiento térmico correspondiente, haciendo énfasis en el flujo de oxígeno necesario para la sinterización y la formación de la estructura cerámica deseada, además, para proporcionar información completa, también se ofrece información sobre los reactivos, equipos y materiales usados en cada etapa del proceso.

4.1 Método experimental

Figura 4.1

Diagrama de flujo para la obtención de películas delgadas



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

4.2 Preparación y síntesis de películas delgadas

4.2.1 Limpieza de material de laboratorio

El proceso comienza con la limpieza del material de laboratorio usando un sonificador con una solución de agua desionizada-acetona en una relación de 4:1, por cada 4 partes de agua se agrega una parte de acetona, el sonificador emite ondas ultrasónicas de alta frecuencia que generan cavitación, creando burbujas que implosionan y producen microjets y ondas de choque, eliminando impurezas y residuos de las superficies, la acetona sirve como un agente de limpieza para eliminar posibles residuos de otros compuestos.

Figura 4.2
Equipo y reactivos para el lavado para sustratos

Nota. a) Sonificador con Control de Temperatura b) Jabón libre de residuos Alconox

El siguiente paso consiste en realizar un lavado con agua y un jabón libre de residuos ver **Figura 4.2 (b)** finalmente, los materiales se enjuagan con agua desionizada y se dejan secar al aire, evitando el uso de secadores o técnicas que puedan comprometer la limpieza, una alternativa segura es utilizar un horno de secado especial para material de laboratorio, con temperaturas entre 50 y 300 °C.

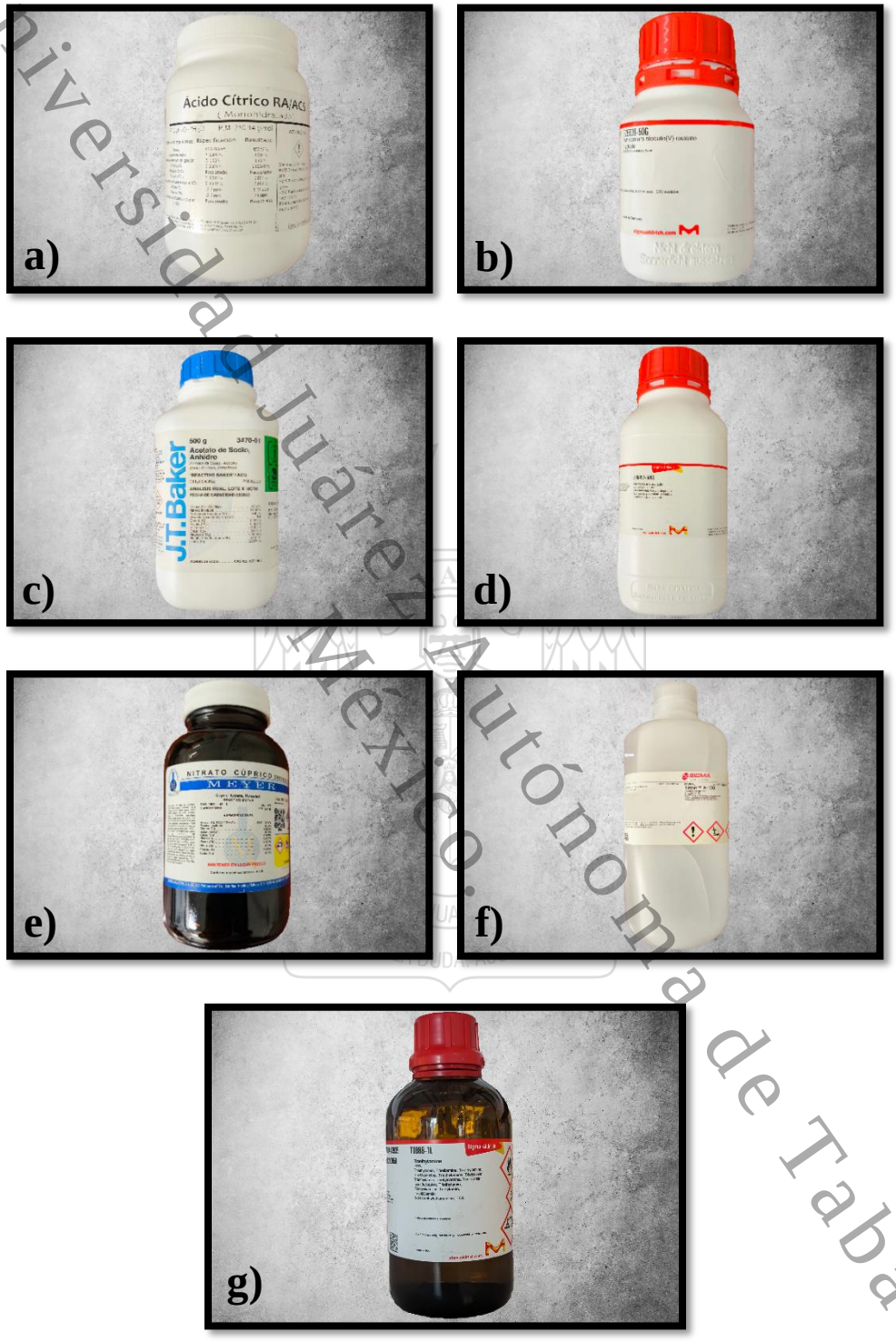
4.2.2 Preparación de reactivos y equipo de calibración

Para asegurar la precisión y reproducibilidad de los experimentos, es crucial que los reactivos precursores y solventes estén en condiciones óptimas de uso, además es fundamental manipular estos reactivos de forma segura para evitar accidentes y/o contaminaciones, los equipos que requieren calibración previa, como balanzas analíticas, micropipetas y potenciómetros de pH, deben calibrarse conforme a las instrucciones del manual de usuario.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Figura 4.3

Reactivos precursores para la producción de KNN-Cu

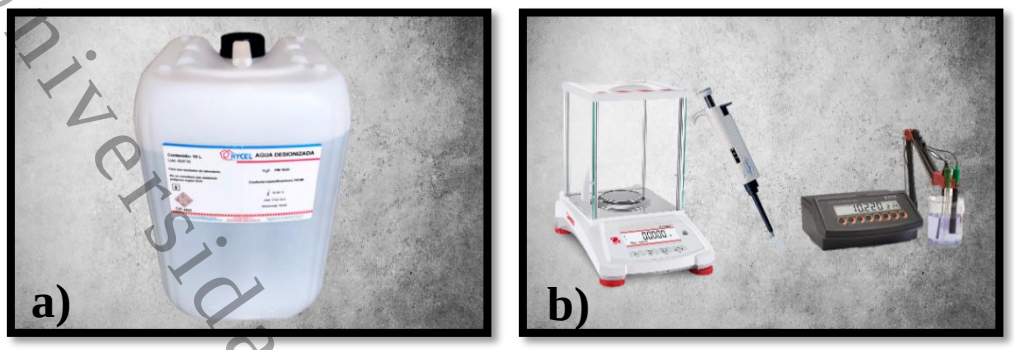


Nota. Identificación de reactivos a) a. cítrico b) oxalato niobato de amonio c) acetato de sodio d) acetato de potasio e) nitrato cúprico f) tritón x-100 g) trietilamina

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.4

Solvente precursor y equipos de medición



Nota. a) Agua desionizada como solvente b) Equipos de medición que requieren calibración

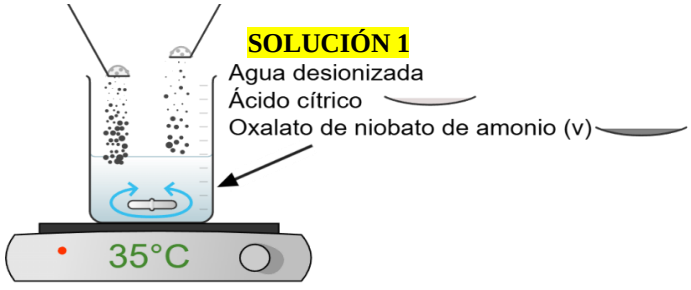
La correcta preparación y manejo de reactivos, así como la calibración adecuada de los equipos, son pasos esenciales para garantizar la calidad y la seguridad en los procesos de laboratorio, estos procedimientos no solo previenen errores experimentales, sino que también protegen al personal y aseguran resultados confiables y reproducibles, documentar cada paso no solo facilita la identificación y corrección de posibles errores, sino que también proporciona una base sólida para la repetición de experimentos y la validación de resultados.

4.2.3 Preparación solución sol-gel

En un vaso precipitado se vierten 15.6 ml de agua desionizada, éste se calienta durante 10 minutos a 35°C y agitación constante, posteriormente se agrega la cantidad de ácido cítrico y se deja en agitación constante durante 5 minutos o bien, hasta que la solución tome un color transparente, se agrega la cantidad correspondiente de oxalato niobato de amonio (v) y se deja en agitación durante 30 minutos a 35°c , de igual manera se debe observar una mezcla cuasitranspsarente.

Figura 4.5

Mezcla de reactivo precursor de Nb con a.cítrico



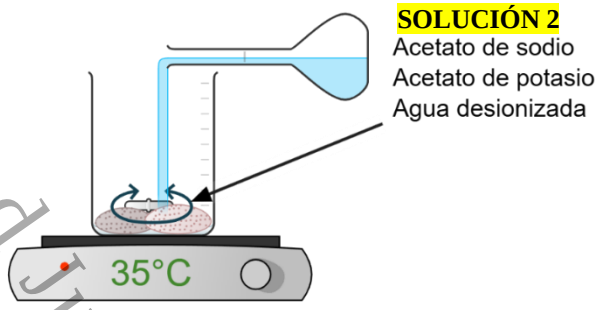
Nota. Preparación de la solución de ácido cítrico y O. Niobato de amonio (V) bajo agitación constante.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En un segundo vaso de precipitado se pesan las cantidades correspondientes de acetato de sodio y acetato de potasio y se agrega de manera precisa 7.8 ml de agua desionizada, la mezcla se pone en agitación constante a una temperatura de 35 °C durante 20 minutos.

Figura 4.6

Mezcla de reactivos precursores de Na y K

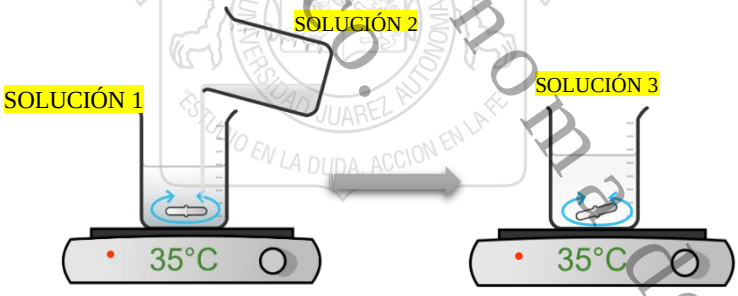


Nota. Preparación de solución de acetato de sodio y acetato de potasio bajo agitación.

Una vez completado el tiempo de agitación y calentamiento de las mezclas, mientras la solución #1 se encuentra en agitación añadir lentamente la solución #2, al hacer esta combinación, instantáneamente se notará turbidez en la solución, misma que desaparecerá segundos después de estar en agitación constante, es importante mencionar que se debe mantener esta agitación en todo momento.

Figura 4.7

Mezcla de solución 1 y 2



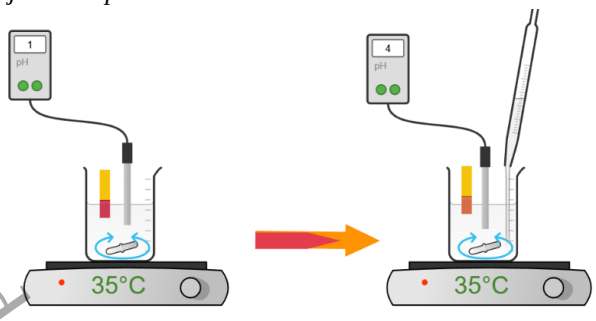
Nota. Adición de la solución #2 a la solución #1 bajo agitación constante a 35°C, en este punto la solución resultante contiene únicamente a los reactivos precursores que conformarían al KNN puro

Transcurridos 20 minutos de haber hecho la mezcla de las soluciones, se procede a controlar el pH de la solución, éste en principio se encuentra con un pH equivalente a 1, por lo tanto, con una pipeta graduada, usando mascarillas con filtros y campana de extracción, se agregan lentamente 3.5 ml de trietilamina, se deja agitar durante 20 minutos con lo cual el pH debe reducirse a un valor de 4.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.8

Ajuste del pH de la solución

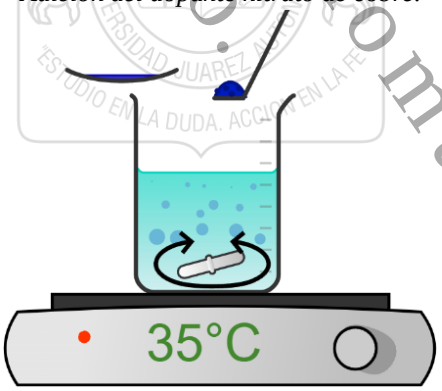


Nota. La imagen representa la medición y adición de trietilamina para alcanzar un pH de 4, bajo agitación lenta y Constante a 35°C

Este último paso es importante ya que el reactivo dopante tiende a reaccionar en medios altamente ácidos por lo que primero se hace el control del pH, para continuar con el método de sol-gel se agrega la cantidad correspondiente al dopaje que se necesita 0%,0.25%,0.5% y 1% respectivamente, el reactivo utilizado es nitrato de cobre, al ser agregado la solución debe cambiar su coloración transparente por una solución ligeramente azulada dependiendo de la cantidad del dopaje. Esta última se dejará en agitación durante 1 hora con una temperatura de 35°c esto con la finalidad de liberar los gases que puedan abandonar fácilmente la solución a bajas temperaturas.

Figura 4.9

Adición del dopante nitrato de cobre.



Nota. La imagen ilustra el proceso de dopaje con el precursor de Cu, la adición debe ser en cantidades precisas debido a la alta reactividad del cobre.

Una vez trascurrido este tiempo se aumentará la temperatura de la mezcla a 150°c y así se mantendrá en agitación durante 45 minutos, una vez transcurrido este tiempo sin dejar enfriar la solución se debe hacer un filtrado de la mezcla debido a que es posible que se observen filamentos

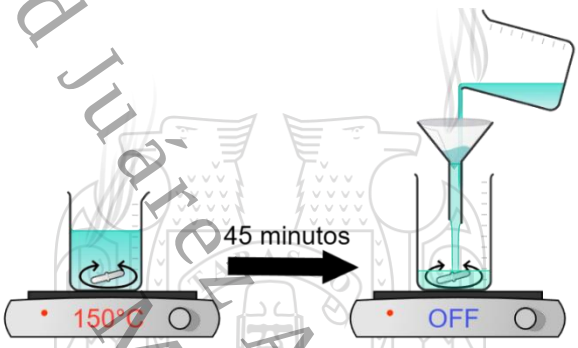
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México.

e impurezas que más adelante podrían afectar a el depósito por spin coating en los sustratos, es importante que no se deje enfriar la solución para hacer el lavado puesto que a temperaturas más bajas la solución suele ser más densa y difícil de filtrar.

Una vez filtrada la mezcla se obtendrá una solución homogénea con ligera viscosidad, por otra parte, dicha solución debe mantenerse siempre en agitación lenta y sin temperatura, lo anterior solo para asegurar la uniformidad en los sustratos al momento de hacer los depósitos.

Figura 4.10

Filtrado de solución

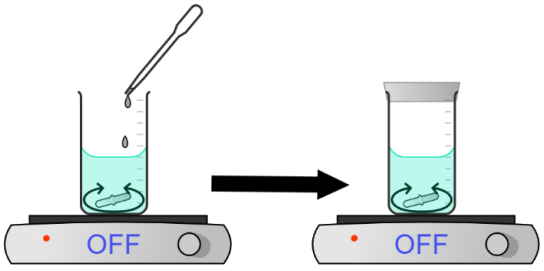


Nota. La imagen representa el filtrado después de 45 minutos de calentamiento en el proceso de condensación, esto con el propósito de eliminar impurezas presentes en el sistema.

Por último, después de haber filtrado la solución se agregan únicamente dos gotas pequeñas con una pipeta desechable de Tritón x-100 el cual es un tensoactivo que reduce la tensión superficial y ayudará a que nuestra solución se disperse correctamente en los sustratos, es importante mencionar que este último reactivo se agrega en concentraciones obligatoriamente bajas, debido a que si se excede su uso, se puede causar el efecto adverso , es decir que la solución sea imposible de depositar en los sustratos.

Figura 4.11

Ajuste de la viscosidad y adheribilidad de la solución

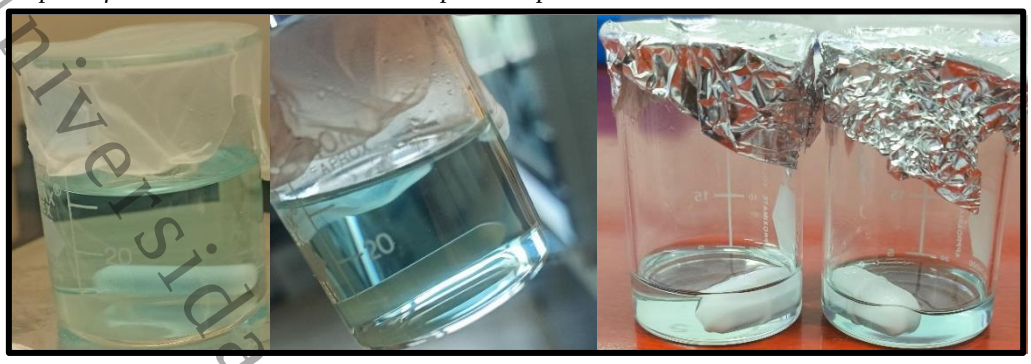


Nota. Adición de tritón x-100 para reducir la tensión superficial y facilitar la dispersión de la solución en los sustratos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.12

Aspecto final de las soluciones tras completar el proceso



Algunos datos importantes a considerar son los siguientes; el proceso se llevará a cabo en todo momento a 35 grados Celsius, comenzando con las soluciones de ácido cítrico y sodio, hasta 20 minutos después de la adición del cobre, transcurrido este tiempo, la temperatura se incrementará de 35 grados Celsius a 150 grados Celsius y se mantendrá así durante 45 minutos, “No se debe extender este tiempo, ni reducirlo; debe ser exactamente 45 minutos”, exceder el tiempo unos cuantos minutos podría causar una saturación del solvente principal y causar reacciones y/o precipitados.

La preparación de la solución sol-gel requiere una serie de pasos minuciosos que aseguren la pureza y la correcta composición de los reactivos, cada fase del proceso, desde la mezcla inicial, hasta el ajuste final con Tritón X-100, está diseñada para optimizar la homogeneidad y funcionalidad de la solución, es crucial destacar que cualquier alteración en los pasos del procedimiento o una limpieza inadecuada de los materiales de laboratorio puede tener efectos adversos significativos en la calidad de la solución y, por ende, en las películas delgadas resultantes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

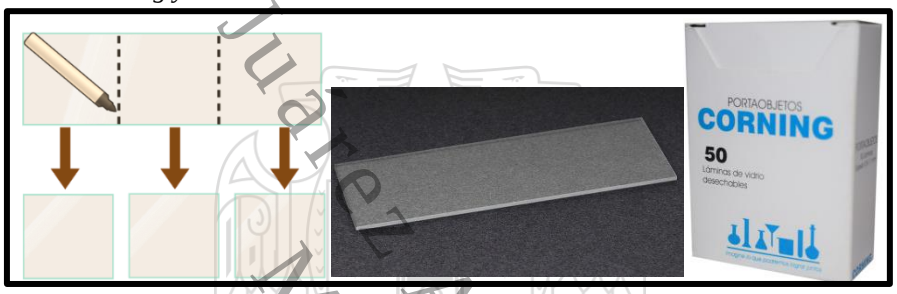
4.2.4 Depósito de películas por el método spin coating

4.2.4.1 preparación sustratos vidrio, Vidrio-ITO

La preparación de los sustratos es una fase crucial en la elaboración de las películas delgadas de KNN dopado con cobre, para este propósito, se utilizó vidrio Corning del catálogo 2947, con dimensiones de 2.5 x 7.5 cm., estos vidrios fueron cortados en tres partes iguales utilizando un cortador de vidrio convencional marca Truper, obteniendo láminas de vidrio de aproximadamente 2.5 cm por 2.5 cm.

Figura 4.13

Vidrio corning y corte de sustratos

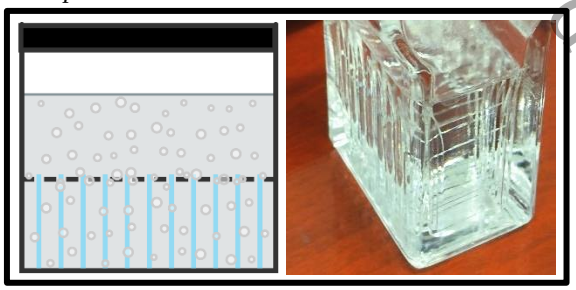


Nota. Ejemplificación de corte de sustratos y marca de sustratos utilizados

Una vez cortada la cantidad necesaria de láminas de vidrio, se colocan en una caja coplin previamente lavada conforme a las condiciones descritas anteriormente, en el recipiente se vierte una solución de agua desionizada con jabón Alconox de la marca Sigma Aldrich, este se encapsula con cinta plástica para evitar el paso de líquidos durante la fase posterior y continuación, se lleva a un sonificador donde permanece durante 50 minutos a una temperatura de 80°C.

Figura 4.14

Limpieza de sustratos en solución de alconox



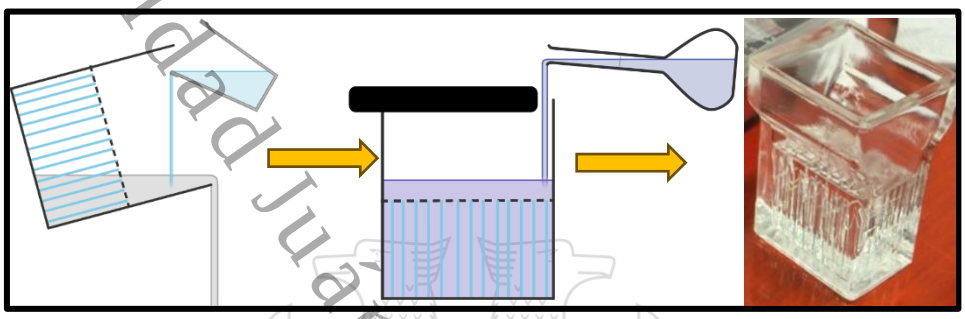
Transcurrido este tiempo, se retira la cinta plástica y se desecha la solución de agua y jabón, sin tocar las láminas de vidrio, se realiza un lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de jabón restante, posteriormente, se agrega una segunda solución de alcohol etílico y acetona en una

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

relación 1:1, nuevamente, se encapsula el recipiente y se lleva al sonificador por un tiempo de 50 minutos a una temperatura de 60°C, es importante considerar que, debido a la temperatura de ebullición de las soluciones de alcohol etílico y acetona, éstas se evaporan en cierto porcentaje, por lo tanto, es necesario compensar esta evaporación añadiendo un exceso de solución.

Figura 4.15

Proceso de limpieza de sustratos



Nota. La imagen ejemplifica el cambio de soluciones jabón a alcohol y de alcohol a acetona.

Después de este paso, se desechó la solución de limpieza y se realizó un lavado con agua desionizada para eliminar residuos de acetona y etanol, finalmente, el recipiente contenedor se llenó con alcohol etílico y se encapsuló nuevamente, se sometió a un sonificado de 30 minutos sin temperatura. Con el fin de evitar contaminaciones del ambiente los sustratos no sean retirados del recipiente hasta que se vayan a utilizar para algún depósito, este proceso asegura que los sustratos estén adecuadamente preparados y limpios para el depósito de las películas delgadas de KNN dopado con cobre, optimizando así la calidad y efectividad de las mismas.

4.2.4.2 Depósito de películas delgadas

Para el depósito de las películas delgadas de KNN dopado con cobre, se utilizó un equipo de spin coating modelo EZ4 de la marca Schwan Technology.

Las condiciones específicas de uso fueron las siguientes:

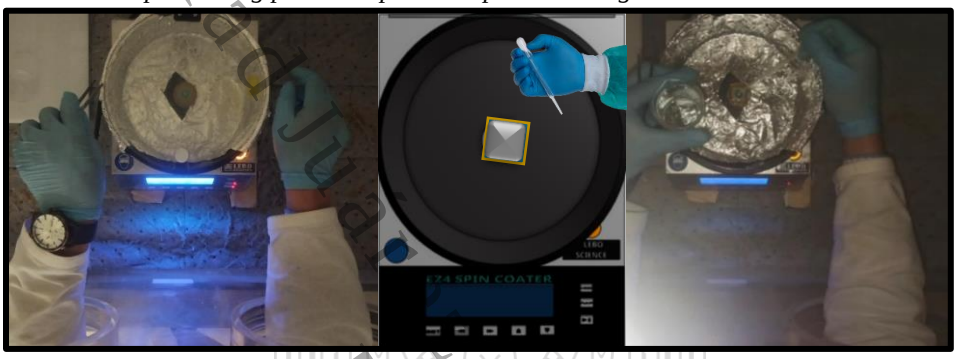
- Velocidad de rotación: 2100 rpm (revoluciones por minuto)
- Rampa de aceleración: 800 rpm
- Tiempo de rotación: 115 segundos

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

El proceso de spin coating comienza con la colocación de una pequeña cantidad de la solución de interés sobre el centro del sustrato, una vez realizado este paso se esperan 5 minutos a que la solución se adhiera al sustrato y posteriormente se inicia el programa la rotación, la fuerza centrífuga distribuye la solución uniformemente sobre la superficie, la velocidad de rotación, el tiempo y la rampa de aceleración controlan la uniformidad y el grosor de la película depositada.

Figura 4.16

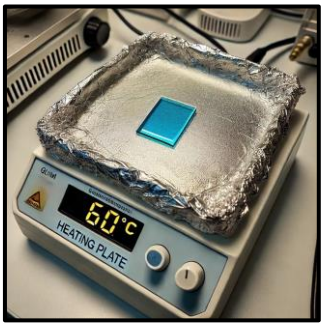
Proceso de spin coating para el depósito de películas delgadas



Al depositar las películas se deben considerar varios factores, como lo son, el depósito debe ser por goteo en forma de "x" y esperar que la solución se distribuya, si se hace de una forma distinta el material se dispersará mal. Debido a que estamos hablando de un sistema multicapa, cada una de estas se fija con un secado entre capa y capa, este secado se lleva a cabo en una parrilla de calentamiento a 60°C durante 30 minutos es importante que la temperatura no se eleve a niveles altos en ningún momento, puesto que el solvente principal es el agua, y aumentar la temperatura de manera agresiva significa que el solvente abandona la capa de material y deja huecos en la superficie del material.

Figura 4.17

Secado multicapas en parrilla de calentamiento



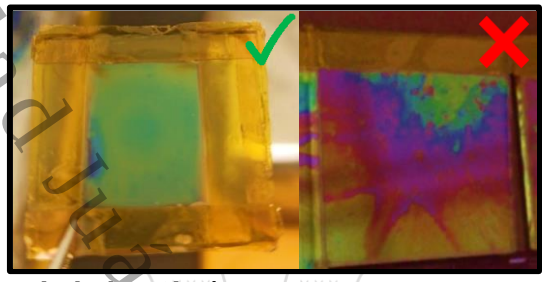
Nota. Proceso de secado de películas delgadas con una capa de aluminio para procurar la pureza del material

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Una vez transcurridos los 30 minutos, se retira el sustrato de la parrilla y se esperan 2 minutos para que este descienda su temperatura, para proceder al siguiente depósito. Es esencial que el proceso se lleve a cabo de manera específica, a continuación, se muestran imágenes de cómo el cambio en las condiciones de depósito puede causar que las películas no tengan uniformidad como se muestra en la **Figura 4.18**.

Figura 4.18

Impacto de las condiciones de depósito



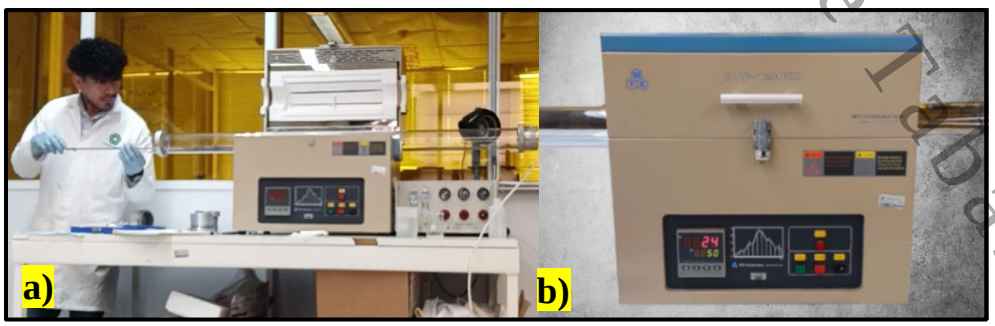
Nota. En la imagen se compara el resultado de un depósito correcto y uno incorrecto por el método de spin coating

4.2.5 Tratamiento térmico (sinterización)

Las películas se colocaron en un horno tubular con flujo de oxígeno, marca MTI Corporation, modelo OTF-1200X, el proceso de calentamiento se realizó con una rampa de 5°C por minuto, hasta una temperatura máxima de 550°c y varios escalones de temperatura intermedios, con el propósito de llevar a cabo etapas específicas de secado, pirolizado y sinterizado, la secuencia y las temperaturas específicas utilizadas durante el tratamiento térmico se muestran en la **Figura 4.20**, este método asegura que las películas delgadas de KNN dopado con cobre adquieran las características estructurales y funcionales deseadas, garantizando un rendimiento óptimo en sus aplicaciones.

Figura 4.19

Tratamiento térmico

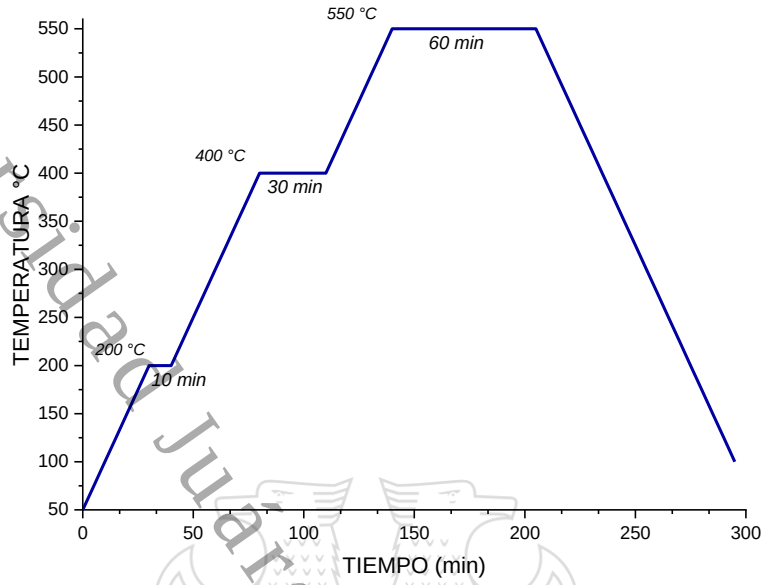


Nota. a) Preparación de películas de KNN-Cu en horno tubular b) Horno tubular OTF-1200X utilizado para el tratamiento térmico.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.20

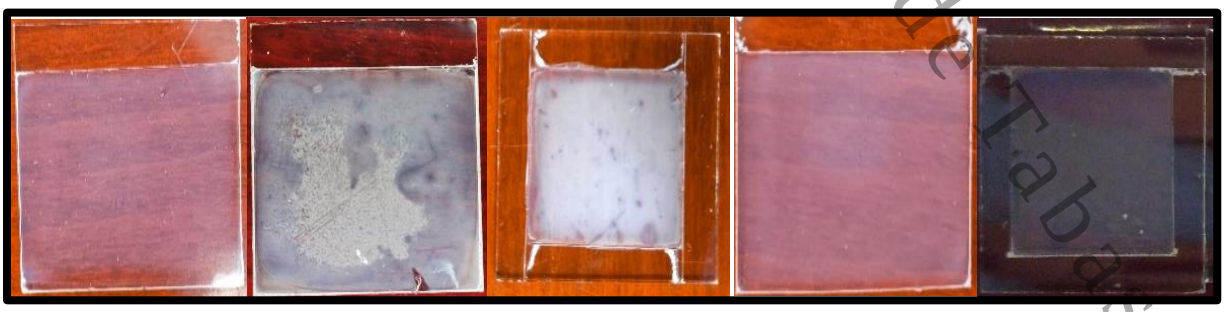
Rampa de calentamiento para la síntesis de KNN-Cu



Existen dos etapas en el proceso: una etapa de pirolisis y otra de sinterización las temperaturas para la pirolisis oscilan entre 300 y 480 grados Celsius, mientras que para la sinterización se utiliza una temperatura aproximada de 600 °C, en este caso, se optó por agregar una etapa adicional para evitar un aumento abrupto de la temperatura, por lo tanto, el primer escalón de temperatura se fijó en 200 °C para el secado, la segunda etapa en 400 °C para la pirolisis, y la sinterización se realizó a 550 °C, con esto se busca optimizar el proceso y evitar la creación de defectos en las películas debido a cambios de temperatura muy bruscos o tiempos excesivamente prolongados (L. Wang et al., 2010).

Figura 4.21

Películas de KNN-Cu



Nota. Películas sinterizadas en diferentes sustratos de vidrio y vidrio-ITO después del tratamiento térmico.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.2.6 Colocación de contactos

El depósito de contactos se lleva a cabo utilizando un equipo de evaporación térmica desarrollado internamente en CINVESTAV unidad Querétaro, para preparar las películas, se colocan máscaras que dejan expuesta únicamente la zona destinada a los contactos, posteriormente el equipo se somete a condiciones de vacío y una vez alcanzado el vacío adecuado, se activa una resistencia que funde el oro, permitiendo su evaporación y subsecuente depósito sobre las áreas expuestas de las películas, este procedimiento asegura un control preciso del depósito de los contactos, garantizando la calidad y funcionalidad del material resultante.

Figura 4.22
Colocación de contactos

Nota. a) Equipo de depósito de contactos por evaporación térmica b) Sustrato con máscaras para deposición de contactos de oro c) Película terminada con contactos de oro depositados.

La evaporación térmica es una técnica de depósito de películas delgadas en la que un material sólido se calienta hasta su punto de evaporación bajo condiciones de alto vacío, las moléculas evaporadas viajan desde el recipiente contenedor hasta un sustrato, donde se condensan y forman una película delgada, además de su uso en la deposición de películas delgadas, la evaporación térmica es esencial para la creación de contactos metálicos en otros materiales (Vaynzof, 2020), con el uso de máscaras, es posible definir áreas específicas del sustrato donde se desea depositar contactos metálicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.3 Condiciones y equipos de caracterización

4.3.1 Microscopía óptica

Las muestras fueron analizadas en un microscopio compuesto vertical marca Olympus, modelo BH2, utilizando lentes de 10x, 20x, 40x y 60x, este microscopio cuenta con iluminación halógena de luz amarilla Köhler, lo que garantiza una distribución uniforme y controlable de la luz sobre las muestras, el sistema también permite la integración con cámaras CCD para la captura de imágenes digitales de alta resolución, lo que es útil para la documentación y análisis posterior.

Figura 4.23

Microscopio compuesto BH2.

4.3.2 Microscopía de fuerza atómica y Microscopía de fuerza piezoeléctrica

En esta investigación, se utilizó un equipo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) Veeco Dimension 3100 con instrumentación externa para realizar análisis de rugosidad y topografía de las muestras, las mediciones se llevaron a cabo en escalas de 2, 3 ,5 y 10 micras, el equipo AFM se operó en modo de contacto y modo de escaneo, utilizando configuraciones de escaneo que permitieron obtener imágenes precisas y datos de rugosidad de las superficies, los parámetros de operación incluyeron una una amplitud de escaneo de 2-10 µm.

Figura 4.24

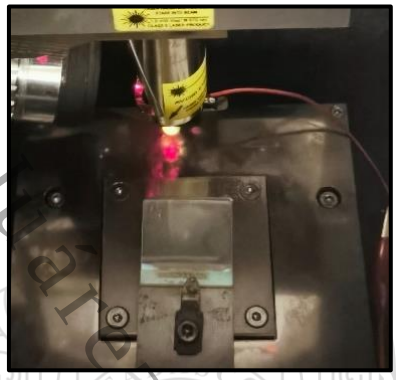
Vista general del equipo de microscopía de fuerza atómica (AFM)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Del mismo modo, el equipo AFM cuenta con instrumentación externa que permite realizar Microscopía de Fuerza Piezoeléctrica (PFM). Las mediciones PFM se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: una frecuencia de 220 kHz, una amplitud pico a pico de 1 V y un voltaje de ±7.5 V para la polarización de las películas. El sistema de detección del equipo facilita una caracterización detallada de los dominios ferroeléctricos en los materiales estudiados.

Figura 4.25

Montaje de muestra para (PFM)



4.3.3 Espectroscopia Raman

Se utilizó un equipo de espectroscopía Raman HORIBA, modelo LabRAM HR Evolution, para realizar mediciones precisas y detalladas, durante el análisis se empleó un láser de excitación con una longitud de onda de 633 nm, conocida como "luz roja" para la excitación de las vibraciones moleculares en las muestras. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando varios objetivos del microscopio óptico integrado, que permitieron seleccionar y enfocar áreas específicas de las muestras con alta precisión, por último, el sistema de espectroscopía incluye un sistema de lentes intercambiables, que facilitó el análisis detallado en diferentes escalas de magnificación, desde áreas amplias hasta zonas microscópicas de interés.

Figura 4.26

Equipo horiba labram hr evolution y montaje de películas delgadas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

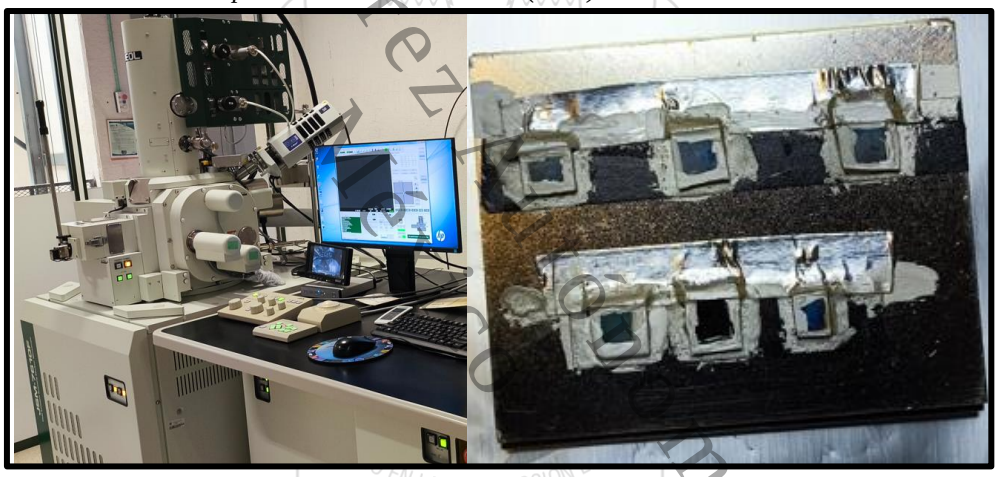
4.3.4 Espectroscopía de dispersión de energía

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un sistema acoplado de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para obtener imágenes de alta resolución y realizar análisis composicionales detallados de las muestras, Aunque este no es el caso, el detector EDS puede incluir una ventana de berilio que permite el paso de los rayos X hacia el detector mientras bloquea otras partículas no deseadas, en conjunto, este sistema SEM-EDS es esencial en laboratorios de investigación en diversas disciplinas.

Es importante mencionar que la técnica EDS se beneficiará de la capacidad del detector para diferenciar entre energías similares mediante el análisis de múltiples líneas espectrales (Kα, Kβ, Lα, etc.), lo que garantiza una identificación precisa de los elementos.

Figura 4.27

Sistema de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



Nota. Equipo JSM-7610F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope y preparación de muestras de muestras de KNN-Cu

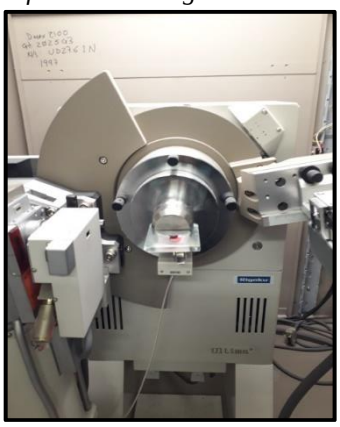
4.3.5 Difracción de rayos x

La caracterización DRX, fue realizada en un difractómetro Rigaku SamrtLab ver **Figura 4.28** con un blanco de Cu (λ= 1.5406 Å), con un análisis cualitativo (Identificación fases cristalinas, los patrones de difracción se obtuvieron en el intervalo de $15° \leq 2\theta \leq 80°$, con un ángulo de incidencia de 0.2 y tiempo de paso de 0.02s, por último, la identificación de fases cristalinas se realizó por medio del software JADE 6®.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Figura 4.28

Difractómetro Rigaku SamrtLab



Nota. Difractómetro Rigaku SmartLab para análisis de la estructura cristalina del material

Diferentes muestras de KNN puro y KNN con distintas concentraciones de cobre fueron analizadas, el estudio nos permitió comprender mejor el material de interés y su comportamiento a diferentes concentraciones de dopaje, además nos sirve como referencia para determinar si se consolida la fase deseada o si aparecen fases secundarias en el sistema, ayudándonos a conocer el comportamiento estructural del KNN dopado con cobre.

4.3.6 Reflexión/trasmisión

La **Figura 4.29** corresponde a el equipo usado para medir el espesor de las películas por reflectancia y transmitancia, que de igual modo con estos últimos se logró calcular el bang gap del material, siendo este un equipo DUV-NIR Reflection and Transmission Spectrophotometry Filmtek 3000, el espectrofotómetro combinado de transmisión y reflexión FilmTek™ 3000 proporciona una medición de transmisión y reflexión eficiente y precisa de películas sin patrón depositadas sobre sustratos transparentes.

Figura 4.29

Equipo de medición de reflexión/trasmisión

Nota. a) FilmTek 3000 para Transmitancia y Reflectancia de Películas Delgadas b) Lámparas de Deuterio y Halógenas utilizadas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

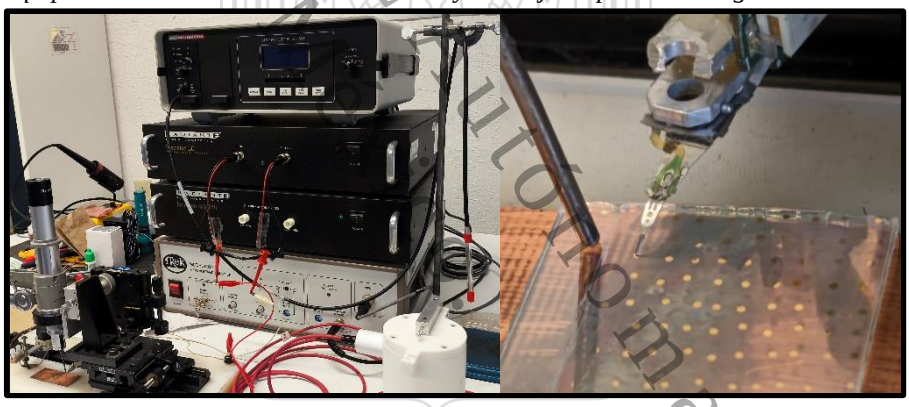
4.3.7 Histéresis ferroeléctrica

El análisis de las películas delgadas se realizó utilizando un equipo Precision LC Ferroelectric Tester de Radiant Technologies Inc, este equipo está diseñado para medir propiedades ferroeléctricas, las películas se montan en una placa donde se coloca una punta en los contactos de la película y otra en el escalón de ITO (óxido de indio y estaño), la corriente se aplica en el escalón de ITO, mientras que en el contacto se permite analizar el comportamiento del material bajo condiciones controladas desde la interfaz.

Es importante tener en cuenta que este análisis abarca zonas extensas de la película, dado que la corriente debe viajar desde el contacto hasta la superficie escalonada de ITO, en su trayecto, la corriente puede encontrar defectos que podrían afectar las mediciones, por esta razón, se realizaron mediciones en diferentes contactos de oro para minimizar el margen de error asociado con posibles defectos en los contactos de oro.

Figura 4.30

Equipo Precision LC Ferroelectric Tester y montaje de películas delgadas



Nota. Tester ferroelectrico Precision LC para caracterización de propiedades ferroelectricas en películas delgadas.

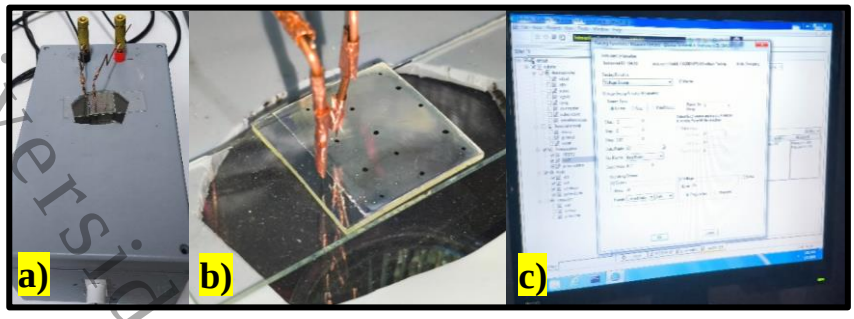
4.3.8 Efecto fotovoltaico (curvas I-V)

Para esta caracterización se analizaron las películas de KNN utilizando un equipo desarrollado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro, este equipo permite medir curvas I-V de manera precisa y cuantificable, las pruebas se realizaron en un rango de -2 voltios a +2 voltios, bajo diferentes condiciones de iluminación: oscuridad, iluminación UV, iluminación en el espectro visible y una combinación de UV y visible, las películas fueron evaluadas bajo diferentes polarizaciones que en secciones posteriores se especifican.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Figura 4.31

Medición de curvas corriente vs voltaje



Nota. a) Equipo para medición de curvas I-V b) montaje de películas durante la medición de Películas de KNN-Cu c) interfaz del Software de medición.

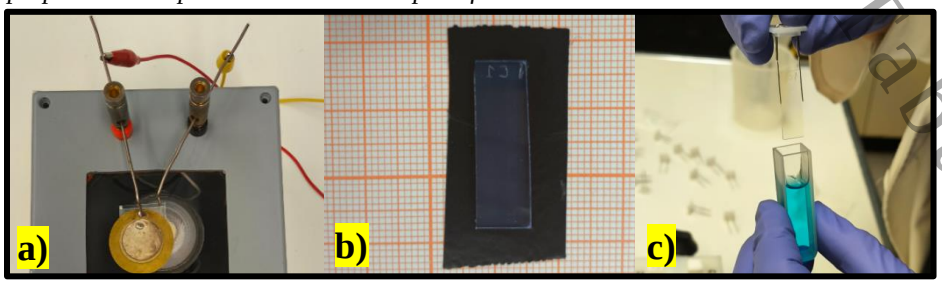
La **Figura 4.31** en el inciso a) muestra el dispositivo de medición donde las películas delgadas se encuentran conectadas mediante terminales eléctricas para la adquisición de datos, en b) se ofrece un primer plano de las conexiones y la disposición de las películas en el dispositivo destacando la precisión en el montaje necesario para asegurar mediciones exactas y finalmente en c) se presenta la interfaz del software el cual es crucial para interpretar los datos obtenidos y evaluar las propiedades eléctricas de las películas de KNN-Cu_x.

4.3.8.1 Fotocatálisis en películas de KNN dopadas con cobre

Para esta caracterización, se utilizaron películas de KNN dopadas con cobre, previamente polarizadas con una carga negativa a un voltaje de 6.35 voltios durante 10 minutos, las muestras se cortaron en tamaños aproximados de 2.5 cm x 0.8 cm, se emplearon celdas de cuarzo llenadas con 3 ml de la solución de azul de metileno de concentración conocida y posteriormente las películas polarizadas y cortadas se colocaron en las celdas de modo que quedaran completamente inmersas en la solución de azul de metileno.

Figura 4.32

preparación de películas de KNN-Cu para fotocatálisis



Nota. a) Polarización de películas de KNN-Cu b) Muestra de película de KNN-Cu cortada c) Inmersión de película de KNN-Cu en solución de azul de metileno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de KNN dopadas con cobre fue evaluada mediante la degradación del azul de metileno (AM) en una disolución acuosa con una concentración inicial de 2.5×10^{-5} molar, para esto, se utilizó un reactor fotocatalítico equipado con una lámpara germicida (GL) de 15 W y una longitud de onda máxima de 256 nm (Osram, modelo G1578), la lámpara está situada en el centro del reactor, a una distancia aproximada de 5 cm de los contenedores de celda, considerando las características de la lámpara, se estima que la superficie de las películas de KNN-Cu es irradiada con una intensidad promedio de 1.8 mW/cm².

Figura 4.33

Preparación de azul de metileno y de reactor fotocatalítico

Nota. a) Preparación de solución de AM b) Celdas de cuarzo con solución de Azul de metileno c) Reactor Fotocatalítico con lámpara germicida y muestras de KNN-Cu en celdas de cuarzo.

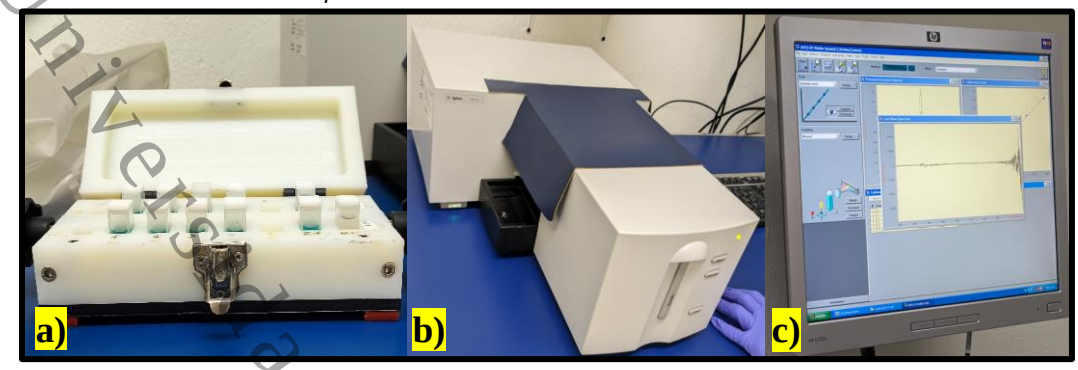
El tiempo de irradiación se varió entre 1 y 4 horas, en incrementos de 1 hora, es decir, se prepararon 4 películas del mismo sistema, por ejemplo, KNN-Cu1%, cada muestra fue retirada del reactor fotocatalítico en intervalos de una hora: la primera muestra se retiró a la hora 1, la segunda a la hora 2, la tercera a la hora 3 y la cuarta a la hora 4. Con el fin de evitar la degradación por fotólisis del azul de metileno, inmediatamente se obtuvieron los espectros de absorbancia correspondientes utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453.

La concentración residual de azul de metileno en las celdas se determinó a partir del cálculo de las áreas integradas de los espectros de absorbancia para los diferentes tiempos de irradiación, estas áreas se calcularon en un intervalo de 400 a 800 nm, siguiendo la ley de Beer-Lambert.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4.34

Evaluación de rendimiento fotocatalítico



Nota. a) Celdas con películas de KNN-Cu después de irradiación b) Espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 c) Análisis de espectros de absorbancia en el Espectrofotómetro UV-Vis

Este enfoque metodológico asegura que cada etapa del proceso de caracterización fuera ejecutada con precisión, proporcionando una base sólida para el análisis de la actividad fotocatalítica de las películas de KNN-Cu. La combinación de condiciones controladas de irradiación y técnicas de medición precisas, permiten una evaluación detallada del comportamiento fotocatalítico bajo diferentes tiempos de exposición a la luz UV.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 5. Resultados

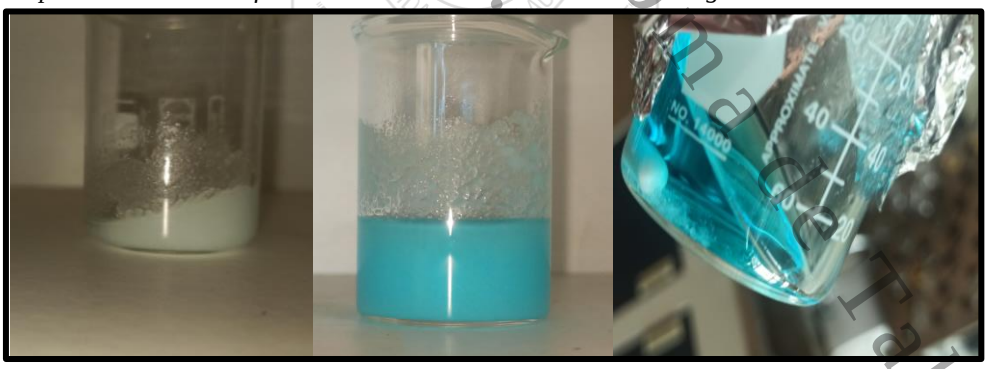
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diversas caracterizaciones realizadas, así como los resultados empíricos y observacionales en el desarrollo de las películas delgadas de KNN-Cu, el objetivo principal es analizar en profundidad las propiedades ferroeléctricas del sistema dopado, pero aún más importante, evaluar las propiedades fotocatalíticas tanto en ausencia de dopante como a la máxima concentración experimental de este.

5.1 Control de variables experimentales

El control de variables como la temperatura, el pH, el tiempo de condensación, la precisión en el gramaje de los reactivos, son cruciales para asegurar la calidad y reproducibilidad de las películas delgadas de KNN-Cu, hacer cambios en estas variables pueden afectar significativamente las propiedades finales de las películas, incluyendo su adherencia, homogeneidad e incluso la creación de fases secundarias. A continuación, se presentan imágenes donde no se controlaron adecuadamente estas variables, demostrando la importancia de mantener condiciones experimentales estrictas.

Figura 5.1

Impacto del control deficiente de variables en las soluciones sol-gel



Nota. A)Tiempo excesivo de condensación b) Control inadecuado de volúmenes de disolución c) Precipitados debido a un pH incorrecto

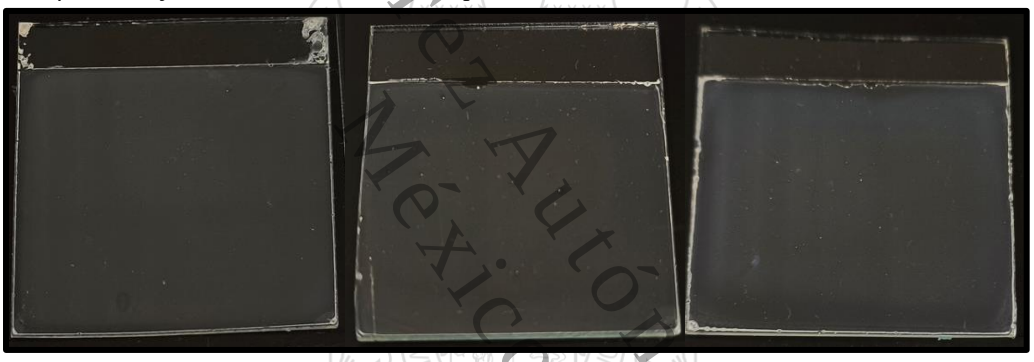
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.2 Uniformidad y adherencia de películas delgadas de KNN-Cu

Las películas delgadas obtenidas muestran diversos grados de uniformidad dependiendo del sustrato utilizado, para las películas depositadas sobre vidrio, se observa una menor adherencia al sustrato, pero presentan una buena homogeneidad superficial, en contraste, las películas depositadas sobre sustratos de vidrio con una capa de ITO exhiben una considerable falta de homogeneidad. sin embargo, estas películas muestran una mejor adherencia al sustrato, lo cual se traduce en un mayor espesor y una rugosidad aumentada, estos resultados indican que el tipo de sustrato influye significativamente en las propiedades morfológicas y de adherencia de las películas delgadas, afectando su calidad y posiblemente la funcionalidad potencial en aplicaciones fotocatalíticas.

Figura 5.2

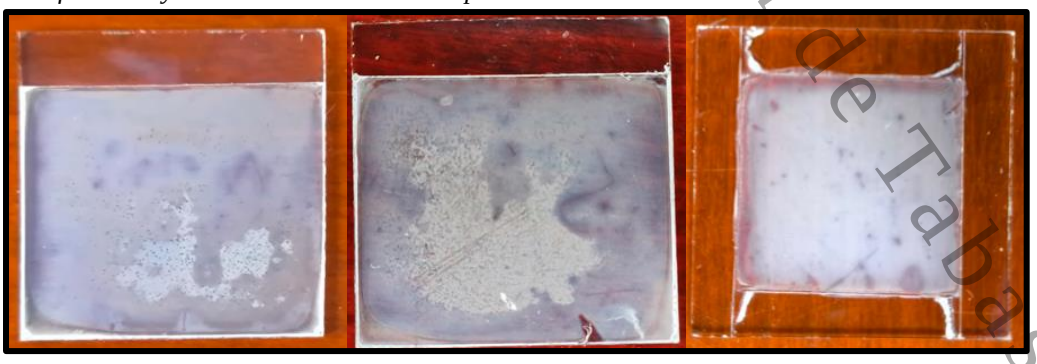
Uniformidad y adherencia de KNN-Cu depositadas sobre vidrio



Nota. La imagen representa una evaluación visual de la uniformidad y adherencia de capas del KNN-Cu sobre vidrio

Figura 5.3

Uniformidad y adherencia de KNN-Cu depositadas sobre vidrio -ITO



Nota. La imagen representa una evaluación visual de la uniformidad y adherencia de capas del KNN-Cu sobre vidrio-ITO

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

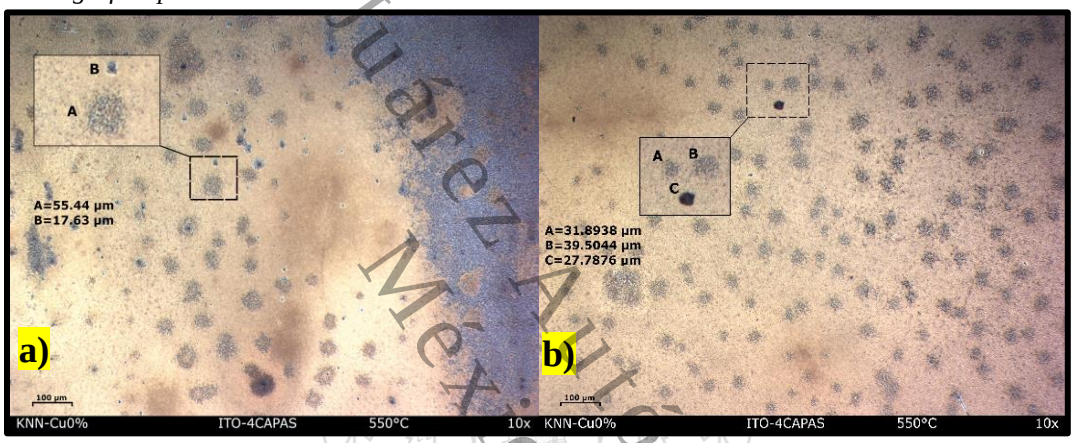
5.3 Microscopía óptica

La microscopía óptica que se muestra corresponde a aumentos de 10x y 60x, las imágenes presentadas corresponden a las películas depositadas sobre sustratos de vidrio-ITO debido a que estas películas se relacionan directamente con la determinación de las propiedades ferroeléctricas del material, además, la capa de ITO permite la polarización de las películas a través de un escalón, facilitando así la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas.

5.3.1 Sistema de KNN sin dopaje

Figura 5.4

Micrografía óptica KNN-Cu0% 10x



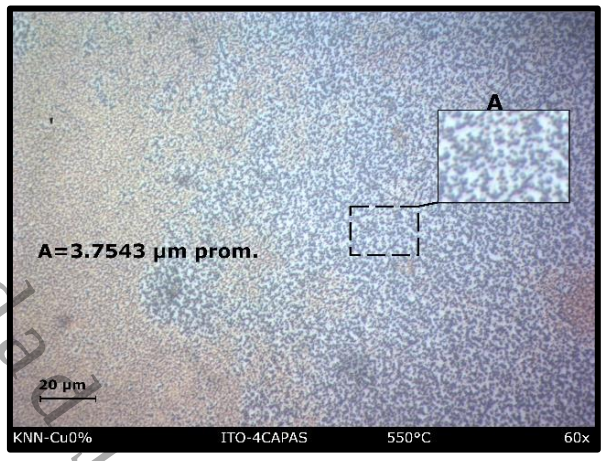
Nota. a) Micrografía KNN-Cu0% a 550°C zona no homogénea (10x) b) Micrografía KNN-Cu0% a 550°C zona homogénea (10x)

En la **Figura 5.4a** se muestran las películas de KNN sin dopaje, en estas se evidencia una falta de uniformidad en las películas, se observan zonas diferenciadas en homogeneidad con pequeños puntos que actúan como sitios de nucleación y/o defectos, estos defectos pueden haberse originado debido a una distribución inadecuada durante el depósito de las películas, o durante el tratamiento térmico, los tamaños promedio de estos defectos se encuentran en un rango de 17.63 µm a 55.44 µm, por otro lado, en la **Figura 5.4b** se hizo un cambio de objetivo a una zona más uniforme, sin embargo, sigue mostrando la presencia de defectos similares, esta observación sugiere que, a pesar de las variaciones a lo largo de la película, los defectos persisten en diferentes áreas lo que subraya la importancia de optimizar las condiciones de depósito y tratamiento térmico para mejorar la calidad de las películas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.5

Micrografía KNN-Cu0% 60x



Nota. Micrografía KNN-Cu0% a 550°C 60x con medición de granos distribuidos en la película.

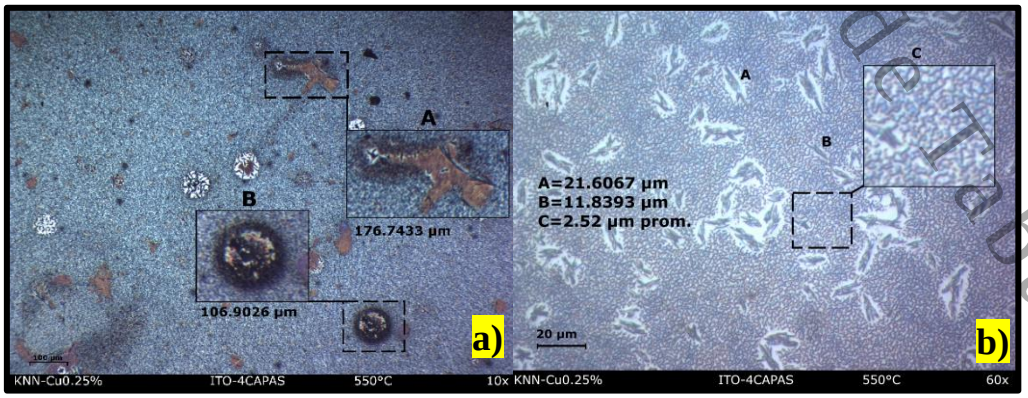
En la **Figura 5.5** se observa una imagen obtenida con un aumento de 60x, se midieron los granos observables, encontrando un tamaño promedio de aproximadamente 3.7543 µm, estos granos al ser examinados con otras técnicas microscópicas, podrían ser el resultado de aglomerados, sin embargo, éstos se observan en diferentes zonas de la película, lo que sugiere heterogeneidad a lo largo de la superficie.

5.3.2 Sistema de KNN con 0.25% de cobre

Para las películas de KNN con un dopaje del 0.25%, se seleccionaron zonas con una alta cantidad de defectos, ya que es necesario evaluar si los tamaños de los defectos aumentan o disminuyen debido al dopaje u otros factores.

Figura 5.6

Micrografía óptica KNN-Cu0.25% 10x y 60x



Nota. a) Micrografía KNN-Cu 0.25% defectos y aglomeraciones (10X) b) Micrografía KNN-Cu 0.25% aglomerados en Material (60x).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

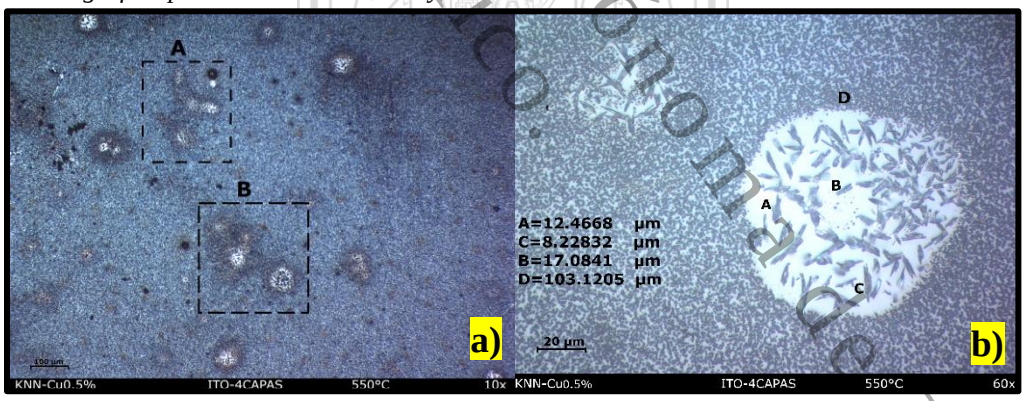
En la **Figura 5.6a** nos centraremos en el punto B, el cual presenta un cambio de tonalidades que indica una variación en el espesor o altura, lo que sugiere un proceso de aglomeración o nucleación. La aglomeración se refiere a la agrupación de partículas pequeñas en puntos específicos para formar estructuras más grandes, este fenómeno puede ser el resultado de la nucleación seguida de un crecimiento de partículas que se unen y se adhieren entre sí (Levy, 2015). Por otra parte, en el punto A se observa una falta de material en esa zona, lo que podría deberse a una mala preparación del sustrato o a un defecto en las capas del mismo.

En la **Figura 5.6b** se observan los puntos A y B, los cuales parecen ser conjuntos de aglomerados que siguen un patrón definido en distintas zonas de la película, en contraste, el punto C forma parte de una región más uniforme, la presencia de una morfología tan diversa puede causar problemas al evaluar las propiedades futuras de la película, por ejemplo, en el caso de las caracterizaciones ferroeléctricas, donde a menudo se requiere que un flujo de corriente recorra un área determinada, este tipo de superficie podría causar fugas de corriente en el material.

5.3.3 Sistema de KNN con 0.5% de cobre

Figura 5.7

Micrografía óptica KNN-Cu0.5% 10x y 60x



Nota. a) Micrografía KNN-Cu0.5% con mayor uniformidad (10x) b) Micrografía KNN-Cu0.5% con defectos posibles en ausencia de material (60x).

En el caso de las películas con un dopaje del 0.5%, se observa una reducción significativa de los defectos a nivel superficial, predominando las zonas uniformes, por ejemplo, en la **Figura 5.7a**, los recuadros punteados A y B muestran el tipo de defecto predominante en la película, caracterizados por tonalidades con mayor o menor intensidad de color en comparación con el resto

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

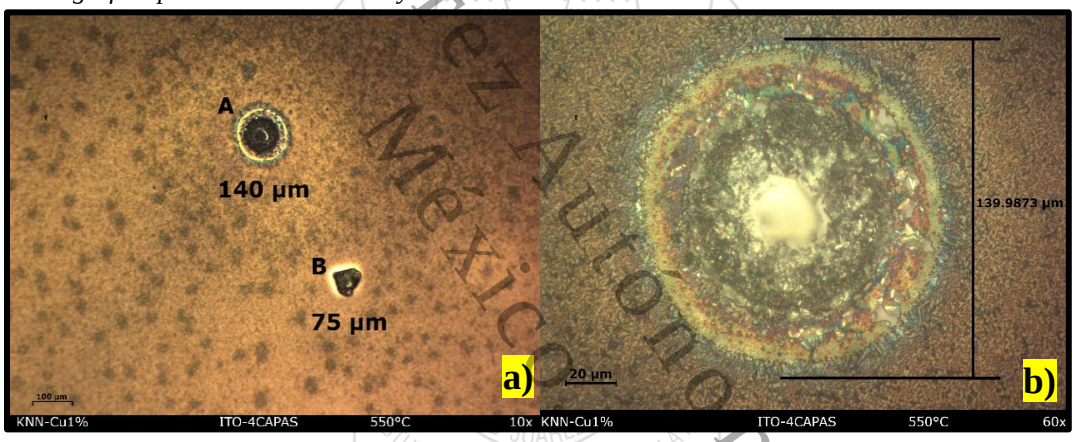
del área analizada, esto podría indicar que durante el depósito multicapa, la capa principal no recibió material en esos puntos, y como resultado, las capas posteriores no cubrieron la película de manera uniforme.

En la **Figura 5.7b** utilizando un objetivo de 60x, se observa con mayor detalle estos puntos y se confirma que dentro de ellos no hay la misma cantidad de material que en el resto de la zona analizada, además, se nota la persistencia de granos aglomerados con tamaños aproximados de entre 8 y 17 micras, sin embargo, podemos concluir que al considerar un dopaje del 0.5% de cobre, las películas depositadas sobre ITO presentan una mejor uniformidad en comparación con las de menor porcentaje de dopaje.

5.3.4 Sistema de KNN con 1% de cobre

Figura 5.8

Micrografía óptica KNN-Cu1% 10x y 60x



Nota. a) Nucleaciones localizadas en películas de KNN-Cu 1% (10x) b) Detalle ampliado de nucleaciones en películas de KNN-Cu 1% (60x)

En la **Figura 5.8a** se observa que la mayoría de la zona analizada presenta una uniformidad considerable, aunque no es totalmente homogénea, la mejora es notable, sin embargo, se identifican los puntos A y B, que parecen ser nucleaciones localizadas de tamaños considerables, con 140 micras y 75 micras respectivamente. En la **Figura 5.8b**, que muestra un aumento de la zona de la figura anterior, las observaciones se centran principalmente en las variaciones de tonalidades , estas variaciones podrían corresponder nuevamente a la diferencia en la altura entre la superficie y el aglomerado, la segunda opción es más preocupante pero menos probable, ya que indicaría la presencia de zonas con fases adicionales no deseadas en las películas delgadas, lo cual podría afectar negativamente las propiedades intrínsecas del material.

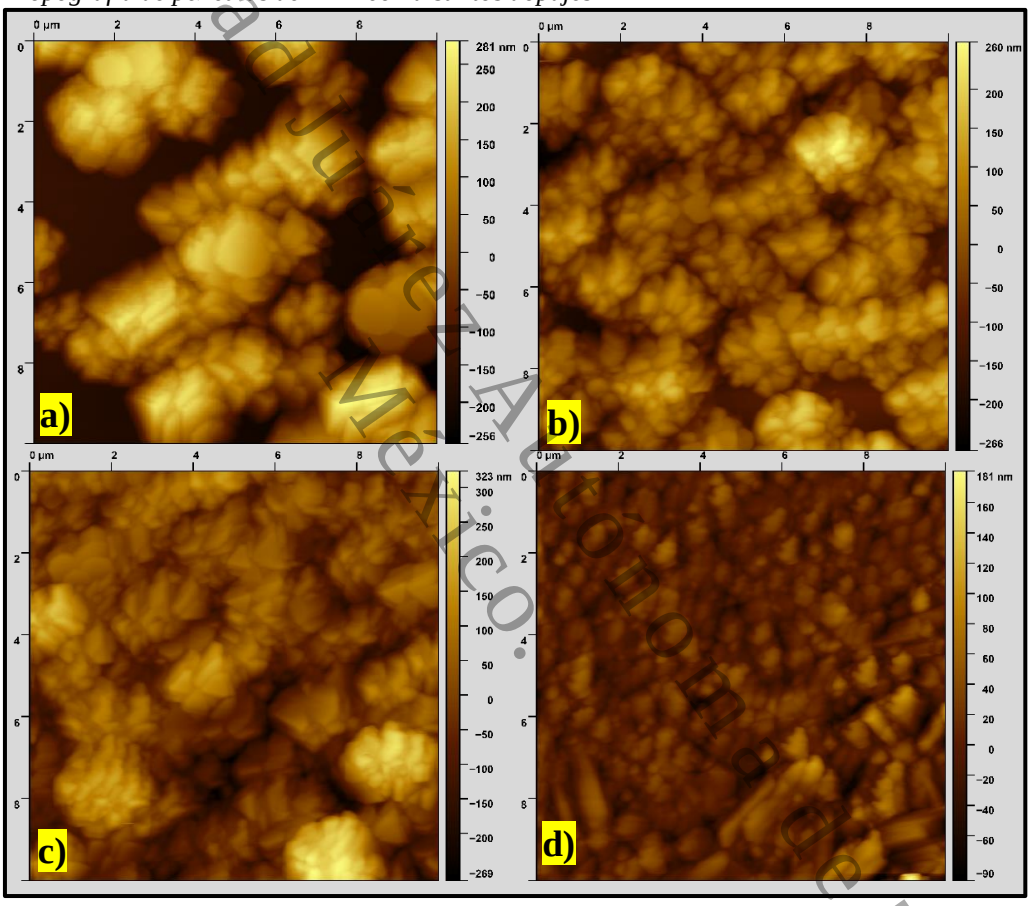
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

5.4 Microscopía de fuerza atómica

Las imágenes presentadas corresponden a la topografía de películas delgadas de KNN dopadas con cobre en diferentes concentraciones: 0%, 0.25%, 0.5% y 1%, todas las imágenes fueron capturadas recubriendo un área de 10 µm x 10 µm, a excepción de la **Figura 5.10** que pertenece a una captura de 4 µm x 4 µm. A continuación, se detallan las observaciones y análisis relevantes basados en estas imágenes.

Figura 5.9

Topografía de películas de KNN con distintos dopajes



Nota. Topografía de películas de KNN con distintos dopajes, a) 0% b) 0.25% c) 0.5% d) 1% que sugieren un aumento en la densidad de granos con mayor concentración de dopante.

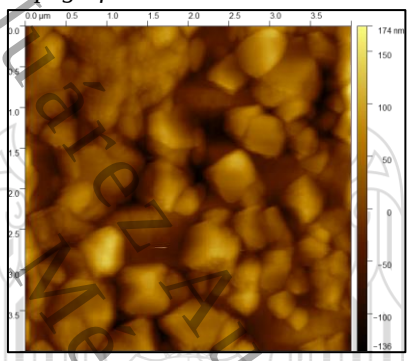
Una de las principales observaciones sugiere que a medida que aumenta la concentración de dopante, se incrementa la densidad de granos en las películas, las **Figuras 5.9a y 5.9b** muestran las topografías correspondientes del KNN puro y del KNN dopado con cobre al 0.25% respectivamente, en estas imágenes se puede observar un aumento significativo en el número de granos presentes, este incremento en la densidad es más evidente a mayores concentraciones de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

dopaje como se muestra en la **Figura 5.9c y 5.9d**, lo anterior sugiere una mejor densificación del material con mayores concentraciones de cobre, este fenómeno podría deberse a la expansión o contracción de la celda unitaria, que afecta el crecimiento de los granos durante el proceso de depósito y sinterización (Rubio-Marcos et al., 2010), además, se observa la presencia de lo que parecen ser multicapas o aglomerados de granos, lo que es congruente con las aglomeraciones observadas en la microscopía óptica, esto indica que los granos no se distribuyen uniformemente, sino que tienden a formar capas superpuestas, estas estructuras pueden influir en las propiedades mecánicas y eléctricas de las películas.

Figura 5.10

Topografía KNN-Cu1%



Nota. La imagen evidencia una posible estructura cristalina en un campo de 4 µm x µm

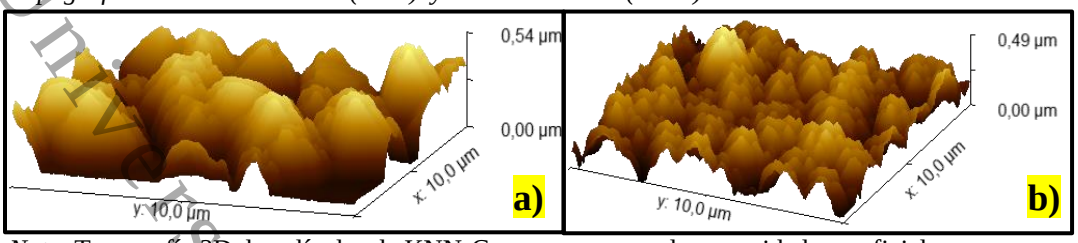
En la **Figura 5.10** se pueden identificar estructuras que se asemejan a pequeños cubos, lo cual es indicativo de una posible forma de estructura cristalina definida, esto es un hallazgo positivo ya que se espera una estructura cristalina tetragonal en el sistema KNN dopado con cobre, lo que podría mejorar las propiedades ferroeléctricas del material (Rubio-Marcos et al., 2010, p. 93). La colorimetría de las imágenes sugiere que la rugosidad de la superficie varía entre 100 nm y 310 nm, esta rugosidad puede ser beneficiosa para aplicaciones fotocatalíticas, ya que una mayor área superficial puede aumentar la eficiencia de las reacciones al proporcionar más sitios activos para la interacción con los reactivos (W. Li et al., 2015).

La rugosidad de las películas de KNN es un factor crucial, especialmente dependiendo de los objetivos específicos para los que se requieran, en este caso, dado que el principal interés es evaluar las propiedades fotocatalíticas, una mayor rugosidad puede resultar beneficiosa, lo anterior se debe a que una superficie rugosa incrementa el número de sitios activos disponibles, facilitando el contacto de la solución contaminante con el catalizador. A continuación, se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica, cubriendo un área de 10 µm x 10 µm.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.11

Topografía 3D de KNN-Cu 0% (izda.) y KNN-Cu 0.25% (dcha.)

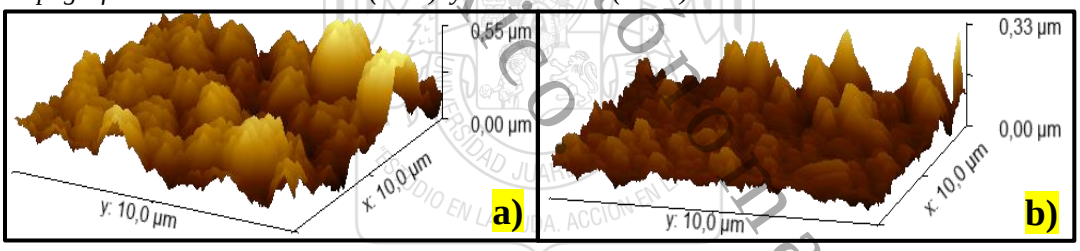


Nota. Topografía 3D de películas de KNN-Cu que muestran alta rugosidad superficial.

La **Figura 5.11a y 5.11b** muestran la topografía de las películas de KNN sin dopar y con 0.25% de dopaje de cobre, en estas se observan que la rugosidad superficial es considerablemente alta, alcanzando aproximadamente de entre 0.49 y 0.54 micras (490-540 nanómetros), este valor contrasta significativamente con las rugosidades reportadas en la literatura para películas delgadas similares, que oscilan entre 7.4 nm y 51.5 nm (Bruncková et al., 2012), es importante considerar que nuestras películas están compuestas por cuatro capas de una solución medianamente viscosa, lo cual podría contribuir a esta pronunciada rugosidad, asimismo, la formación de aglomerados y el tipo de sustratos usados son variables que puede jugar un papel importante en estos resultados.

Figura 5.12

Topografía 3D de KNN-Cu 0.5% (izda.) y KNN-Cu 1% (dcha.)



Nota. Topografías 3D de KNN-Cu al 0.5% y 1% variabilidad en la rugosidad sin una tendencia clara con el aumento del dopante.

Considerando las **Figuras 5.11 y 5.12** no se observa una relación clara o un factor que indique una continuidad al aumentar la concentración del dopante con la disminución o aumento de la rugosidad, lo que sugiere que esta variabilidad podría estar más relacionada con el número de capas aplicadas en las películas y con el método de depósito, así como con los parámetros utilizados en este proceso, además, considerando la **Figura 5.9**, la colorimetría indica diferencias de altura en las zonas, lo que evidencia que es posible que las zonas medidas con alta rugosidad solo reflejen una zona más elevada que el resto de la superficie, sin que esto implique que dicha rugosidad sea representativa de toda la película.

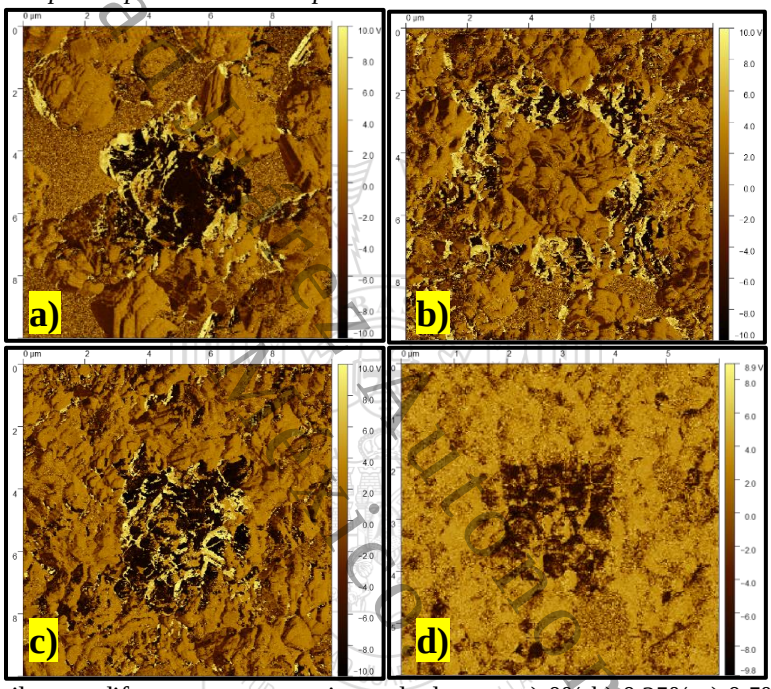
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

5.5 Microscopía de fuerza piezoeléctrica

Las muestras fueron polarizadas inicialmente en un área de 5 µm x 5 µm utilizando un voltaje de +7.5 V durante un tiempo de polarización de 8 minutos aproximadamente, posteriormente, se aplicó una polarización inversa en un área de 3 µm x 3 µm con un voltaje de -7.5 V, durante la caracterización, se emplearon parámetros adicionales para asegurar la precisión de las mediciones: una frecuencia de 220 kHz y una amplitud pico a pico de 1 V.

Figura 5.13

Respuesta piezoeléctrica de películas de KNN-Cu



Nota. En la imagen se ilustran diferentes concentraciones de dopante a) 0% b) 0.25% c) 0.5% d) 1% que muestran una respuesta positiva general y evidencia de reorganización de dominios con la polarización.

En la **Figura 5.13** se evidencia que todas las muestras analizadas obtuvieron una respuesta piezoeléctrica positiva, este resultado es alentador y sugiere que las películas delgadas pueden tener propiedades ferroeléctricas. Aunque no se observa un patrón o seguimiento claro en la **Figura 5.13a**, esto cambia en la **Figuras 5.13b, c y d**, donde la forma de la superficie polarizada es más evidente, este fenómeno sugiere que los dominios pueden ser reorganizados mediante la polarización de las películas.

Esta capacidad de polarización podría ser una ventaja adicional para las aplicaciones fotocatalíticas, ya que permite evaluar el rendimiento de las películas según su polarización positiva o negativa (M. A. Khan et al., 2016).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

5.6 Difracción de rayos X (DRX)

En esta sección, se presentan y analizan los resultados de los espectros de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para las películas de KNN puras y dopadas con cobre.

Las condiciones experimentales fueron:

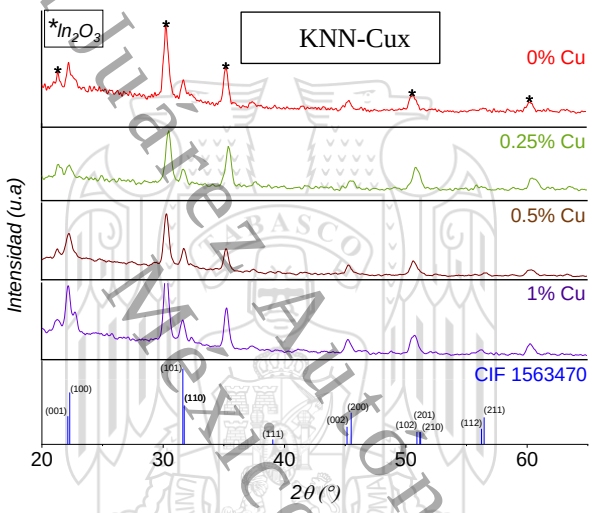
Voltaje: 30 kV - **Corriente**: 20 mA

Radiación: Cu Kα - **Paso de Escaneo**: 0.02°

Rango de Escaneo: 20° a 80° - **Tiempo por Paso**: 1 segundo

Figura 5.14

Difractogramas de Rayos X de Muestras de KNN-Cux



Nota. En el difractograma se muestra la variación en la estructura cristalina del KNN con diferentes concentraciones de cobre.

En la **Figura 5.14** se presentan los difractogramas de rayos X (DRX) obtenidos para las diferentes películas de KNN dopadas con cobre en concentraciones de 0%, 0.25%, 0.5% y 1%, además, se incluye el archivo CIF (Crystallographic Information File) utilizado para identificar la fase obtenida. Los difractogramas de las diferentes muestras son muy similares entre sí, lo cual es un buen indicador de que la misma fase cristalina está presente en cada una de las películas, lo que sugiere una consistencia en el proceso de dopaje y síntesis, manteniendo la estructura cristalina del KNN con diferentes concentraciones de cobre.

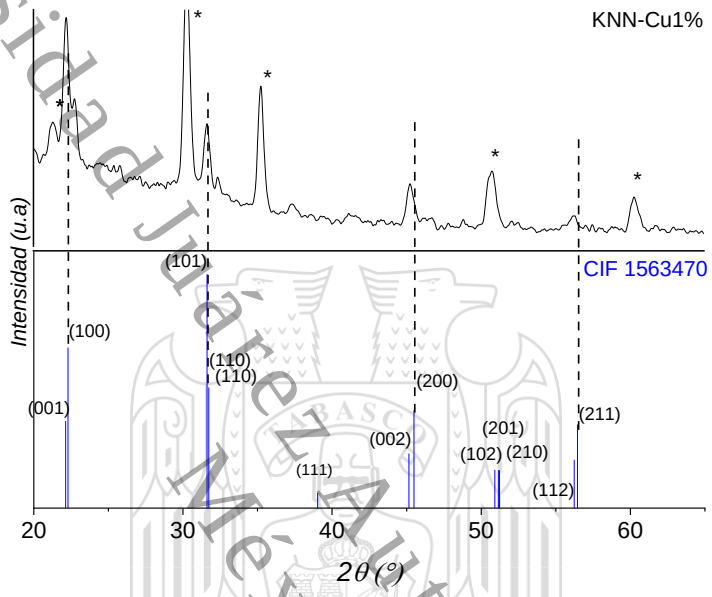
La comparación con el CIF 1563470 confirma que la fase principal presente en las películas corresponde al KNN con una estructura tetragonal y una estequiometría de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, esta concordancia valida los cálculos preliminares realizados sobre la estequiometría del material.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Se observan picos adicionales que no corresponden al KNN y que se han identificado como picos del óxido de indio (In_2O_3), marcado con un asterisco (*), estos picos corresponden al sustrato utilizado en el depósito de las películas, lo cual es una observación esperada y no interfiere con la identificación de la fase principal de KNN.

Figura 5.15

Desplazamiento de picos en la DRX de KNN con 1% de cobre



Si bien se confirmó que las fases identificadas pertenecen efectivamente al KNN, es crucial examinar el efecto del dopaje en la estructura cristalina, en la **Figura 5.15**, se observan líneas punteadas que evidencian un ligero desplazamiento del patrón de difracción obtenido en comparación con el CIF proporcionado para la fase de KNN.

Desplazamiento de picos en el DRX

Un desplazamiento hacia la izquierda en un difractograma de rayos X (DRX) indica una disminución en los ángulos de difracción (2θ), sugiriendo un aumento en el tamaño de la celda unitaria. Es importante mencionar que el tamaño del radio iónico de un elemento puede variar, esto se debe principalmente a dos factores: la carga del ion y su entorno de coordinación, la carga del ion afecta su radio porque los iones con mayor carga positiva atraen los electrones más fuertemente hacia el núcleo, lo que reduce el tamaño del ion, por otro lado, el entorno de coordinación, es decir, el número de ligandos (átomos, iones o moléculas) que rodean al ion, también influye en el radio iónico, un ion en un entorno de coordinación más alto (con más

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ligandos) tiende a tener un radio iónico mayor debido a la repulsión adicional entre los ligandos que rodean al ion central (Whittaker & Muntus, 1970).

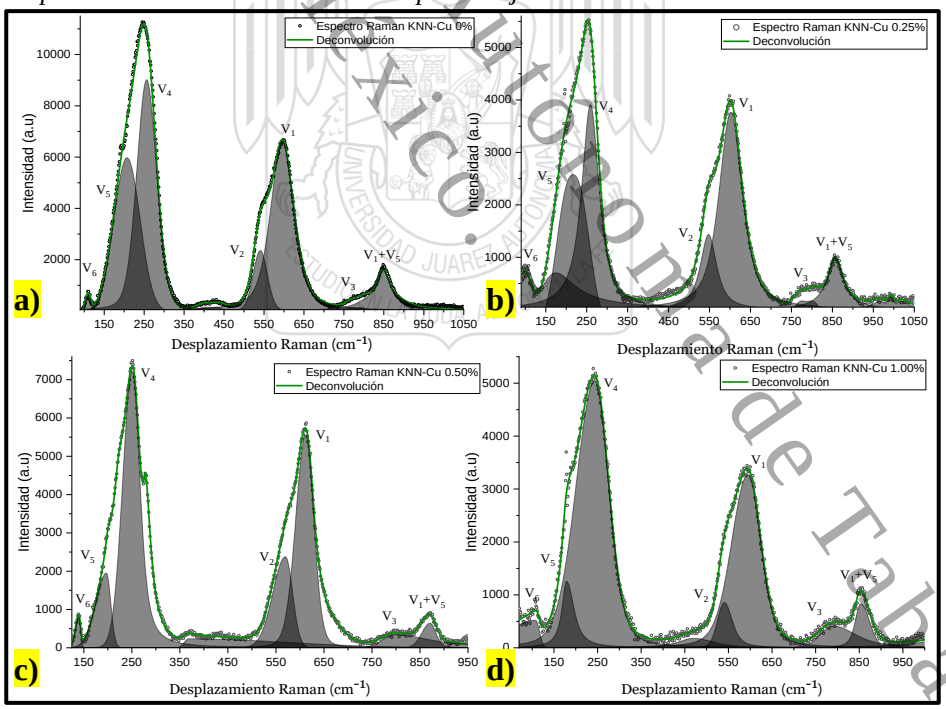
Por lo tanto, el crecimiento de la celda es justificable ya que, en un entorno octaédrico, como es común en estructuras cristalinas con celdas tetragonales, el radio iónico del cobre es mayor que el del niobio siendo estos Cu^{2+} (Cobre): 0.73 Å y Nb^{5+} (Niobio): 0.64 Å.

5.7 Espectroscopia Raman

Las películas obtenidas variando la concentración de cobre en el sol-gel de KNN fueron estudiadas mediante espectroscopia Raman, las cuatro variantes de concentración fueron evaluadas bajo las condiciones descritas en la **sección 4.3.3**, en la **Figura 5.16** se presentan los espectros Raman obtenidos utilizando la línea roja (λ=632.8 nm), los espectros muestran una clara similitud entre ellos, con varias bandas características e identificables del KNN.

Figura 5.16

Espectros Raman de KNN a distintos porcentajes de Cu



Nota. Espectros Raman de KNN con distintos porcentajes de Cu a) 0% b) 0.25% c) 0.5%, mostrando la presencia de fases deseadas y modos vibracionales característicos del sistema KNN

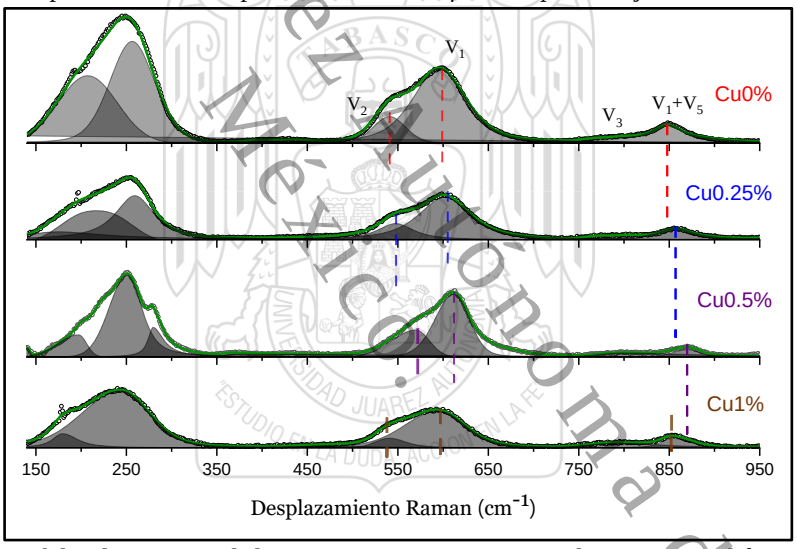
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Este resultado es positivo, puesto que indica que la fase deseada se obtuvo con éxito en todas las películas, estos resultados son consistentes con lo reportado por (Ahn et al., 2010), donde los picos característicos del sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ coinciden con los obtenidos en este estudio.

Los términos v2, v1, v3, y v1+v5 en el contexto de espectros Raman se refieren a modos vibracionales específicos de los octaedros NbO_6 en las estructuras de perovskita como el KNN, estos se pueden clasificar en dos categorías principales: modos de estiramiento (stretching modes) y modos de flexión (bending modes), estos modos vibracionales ayudan a identificar y caracterizar las propiedades estructurales y composicionales de los materiales, las variaciones en las posiciones de los picos y sus intensidades pueden proporcionar información sobre las distorsiones estructurales, la presencia de defectos y la composición química de las muestras (Pavan et al., 2024).

Figura 5.17

Desplazamiento de espectros Raman a diferentes porcentajes de cobre



Nota. La imagen muestra el desplazamiento de los picos en espectros Raman de KNN-Cu a diferentes concentraciones de cobre, y sugiriendo posibles cambios estructurales.

En la **Figura 5.17** se muestra la comparación de los picos en los diferentes espectros Raman obtenidos, al observarlos conjuntamente, es posible identificar variaciones en la intensidad y el ensanchamiento, sin embargo, nos enfocaremos en los desplazamientos de estos picos, en los espectros correspondientes a v2,v1 y v1+v5, las líneas punteadas permiten comparar los desplazamientos con respecto al aumento en la concentración de cobre.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los resultados muestran un comportamiento complejo en el desplazamiento de los picos de estiramiento (v2, v1 y v1+v5v), inicialmente se observa un corrimiento hacia frecuencias más altas con concentraciones de 0.25% y 0.5% de Cu, sin embargo, a una concentración de 1% de Cu, el pico se desplaza hacia una frecuencia más baja, lo que sugiere un cambio significativo en la estructura o la posible aparición de fases secundarias, esta última hipótesis puede descartarse debido a los análisis DRX presentados en la **sección 5.6**, por lo tanto, este cambio de comportamiento podría deberse a una contracción o expansión de la celda o bien a defectos estructurales generados en la misma, como pueden ser vacancias de oxígeno.

Tabla 5.1

Valores de desplazamiento de las bandas v2,v1 y (v1+v5)

Desplazamiento Raman cm^{-1}			
DOPAJE %	V2	V1	V1+V5
KNN	541	596	849
KNN-$Cu_{0.25\%}$	548	601	856
KNN-$Cu_{0.5\%}$	571	613	871
KNN-$Cu_{1\%}$	538	592	847

Nota. La tabla refleja los efectos del dopaje en los diversos modos vibracionales del KNN-Cu

En la **Tabla 5.1** se presentan los valores más altos correspondientes a los desplazamientos de cada banda en el espectro Raman de las diferentes muestras, los espectros Raman muestran modos vibracionales característicos de la fase perovskita, estos desplazamientos en los modos Raman se deben en parte al peso atómico de los dopantes, la sustitución de átomos más ligeros incrementa las constantes de fuerza y puede aumentar el desorden estructural, mientras que la sustitución por átomos más pesados tiende a reducir las constantes de fuerza (Montero-Tavera et al., 2020).

Ambos factores, tanto el aumento en las constantes de fuerza como el incremento del desorden estructural, pueden contribuir positivamente a la eficiencia fotocatalítica del material.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.8 Espectroscopía de dispersión de energía

A continuación, se muestran los resultados de las muestras estudiadas mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), la caracterización mediante EDS se realizó con el objetivo de identificar y cuantificar la presencia de los elementos potasio (K), sodio (Na), niobio (Nb), oxígeno (O) y cobre (Cu) en las películas delgadas depositadas sobre sustratos, sin embargo, es importante destacar que los sustratos utilizados en este estudio, contienen intrínsecamente elementos como aluminio, sodio, silicio, calcio, indio y magnesio lo cual presenta un desafío para la interpretación de los resultados, este hecho introduce una dificultad adicional para diferenciar entre los elementos presentes en las películas delgadas y aquellos provenientes del sustrato.

Tabla 5.2
Composición del sustrato

	Tipo I Clase A Peso%	Tipo I Clase B Peso%
Componentes principales aproximados:		
SiO_2	**81**	**73**
B_2O_3	**13**	**10**
Al_2O_3	**2**	**7**
BaO	**Ver abajo**	**0-2**
CaO	**Ver abajo**	**1**
Na_2O	**4**	**6**
K_2O	**Ver abajo**	**1**
Máximo de componentes traza		
As_2O_2 plus Sb_2O_3	**0.005**	**0.1**
PbO	**0.1**	**0.1**
MgO	**0.1**	**0.3**
ZnO	**0.1**	**0.1**
CaO	**0.1**	**Ver arriba**
K_2O	**0.75A**	**Ver arriba**
Máximo de otros componentes traza	**0.2**	**1.0**

Nota. La tabla muestra la composición del sustrato según el proveedor observando la presencia de diferentes óxidos.

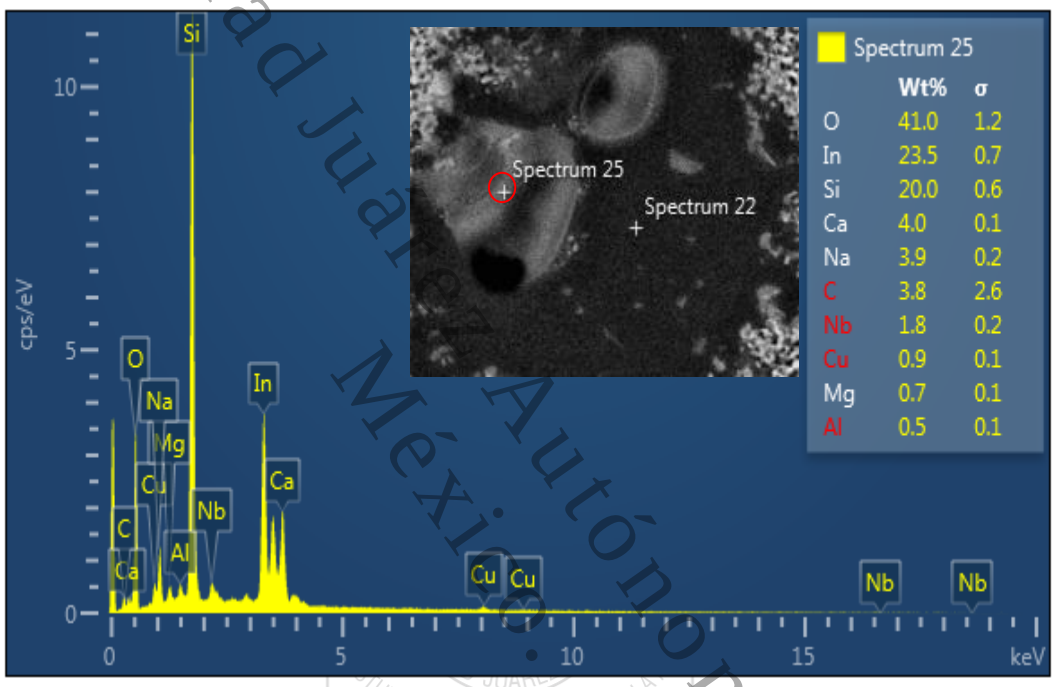
A pesar de esta limitación, los análisis proporcionaron información valiosa, en particular se lograron identificar los picos correspondientes al cobre, potasio y niobio, lo cual es un indicativo de la presencia de estos elementos en las películas depositadas, para mitigar la influencia del sustrato en los resultados, se consideraron únicamente las muestras con una concentración más alta de dopante de cobre siendo éstas las películas con el 1% de cobre.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En el análisis EDS mostrado ver **Figura 5.18**, podemos observar la presencia de varios elementos de interés, entre los cuales se encuentran el dopante y componentes principales del sistema KNN, en particular se logra detectar la presencia de cobre, niobio, sodio y oxígeno, además, se identifica la presencia de silicio, aluminio, calcio, magnesio e indio que se atribuye principalmente al sustrato de vidrio utilizado para el depósito de las películas delgadas.

Figura 5.18

Análisis EDS de películas delgadas de KNN-Cu



Nota. En la imagen se confirma visualmente la integración del dopante y la interferencia de picos en el espectro EDS.

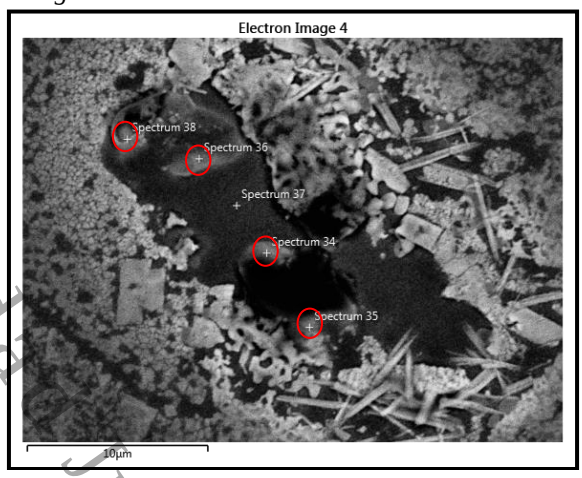
El cobre, aunque en un rango menor, es claramente identificable, lo que confirma su integración en la estructura del material, de igual modo a pesar de estar presente en una menor proporción, la detección de niobio es significativa para validar la composición esperada del KNN, la presencia del dopante es especialmente relevante, ya que nos proporciona evidencia solida sobre la incorporación exitosa del dopante en la película delgada, lo cual es crucial para los estudios fotocatalíticos.

Es importante entender otro fenómeno que ocurre en el análisis EDS, si dos elementos tienen energías de rayos X características muy cercanas, sus picos en el espectro EDS pueden superponerse, esto se llama interferencia o solapamiento de picos (Goldstein et al., 2003, p. 374).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.19

Imágenes de zonas medidas en el análisis EDS



A continuación, se presenta una tabla con los datos obtenidos en los puntos señalados en la **Figura 5.19**, y otras zonas adicionales.

Tabla 5.3

Composición elemental mediante EDS en porcentaje masa

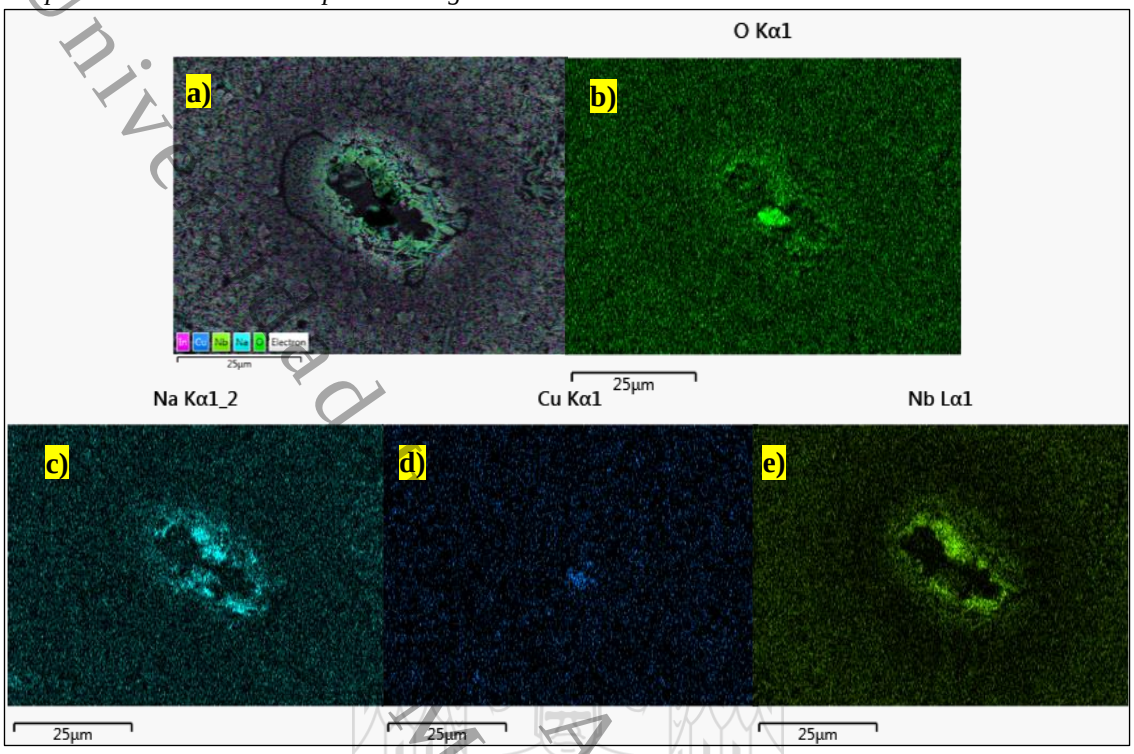
ELEMENTO	zona 6	zona 7	zona 8	zona 25	zona 34	zona 35	zona 36	zona 38
C	0.00	0.00	0.00	3.77	0.93	0.00	2.77	2.01
O	53.82	52.78	51.72	41.00	46.58	28.87	42.25	31.54
Na	11.07	11.02	10.76	3.86	4.45	5.91	3.95	4.40
Mg	2.58	2.34	2.44	0.69	0.58	0.53	0.78	0.78
Al	0.28	0.31	0.26	0.50	0.38	0.75	0.61	0.72
Si	26.33	27.52	28.32	20.04	19.30	21.63	19.43	23.26
K	0.32	0.27	0.30					
Ca	3.18	3.68	3.97	3.97	3.07	5.43	3.65	4.92
Cu				0.86	2.06	1.26	0.73	0.62
Nb	2.42	2.08	2.22	1.77	2.09	4.37	2.22	3.65
In				23.53	20.56	31.25	23.61	28.09

En la **Tabla 5.3** se presentan las cantidades en % masa de varias zonas analizadas mediante EDS, las zonas 6, 7 y 8 pertenecen a películas depositadas sobre vidrio, donde la ausencia de óxido de indio favorece la visibilidad del potasio, el resto de las zonas medidas corresponden a depósitos en sustrato de vidrio-ITO. Esta tabla nos permite confirmar exitosamente la presencia de todos los elementos de interés, incluyendo potasio, sodio, niobio, oxígeno y, especialmente, cobre.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.20

Mapeo EDS de elementos en película delgada de KNN-Cu



Nota. a) área seleccionada de mapeo b) distribución de oxígeno c) distribución de sodio d) distribución de cobre e) distribución de niobio.

Los resultados del mapeo ver **Figura 5.20** son coherentes con los datos obtenidos en el análisis cuantitativo de EDS, confirmando la incorporación de los elementos dopantes y la composición esperada del KNN, además, subrayan la efectividad del proceso de síntesis y dopado, mostrando una distribución homogénea de los elementos clave, lo cual es crucial para las propiedades fotocatalíticas y estructurales del material, se proporciona una validación visual de los elementos de interés en las películas de KNN dopadas.

Universidad Autónoma de Tabasco. México

5.9 Reflexión/trasmisión y cálculos de band gap

A continuación, se presentan los resultados del ajuste realizado con el programa Film Wizard para diferentes muestras en sustratos de vidrio, como se mencionó en la **sección 5.2**, estas películas muestran una mayor uniformidad, lo que nos proporciona un panorama más amplio sobre la homogeneidad del material, además se realiza el cálculo del band gap para compararlo con lo reportado en la literatura respecto al KNN puro.

Tabla 5.4

Espesores y rugosidades calculados para películas de KNN-Cu

MUESTRA	ESPESOR CALCULADO (nm)	RUGOSIDAD CALCULADA (nm)
KNN	103.41	0.98
$KNNCu_{0.25\%}$	105.79	13.07
$KNNCu_{0.5\%}$	136.02	18.43
$KNNCu_{1\%}$	81.34	16.9

Nota. El aumento del cobre al 1% reduce el espesor y la rugosidad de las películas, indicando una distribución más uniforme del material.

Los resultados presentados en la **Tabla 5.4** indican que, a medida que aumenta la concentración de cobre, tanto el espesor como la rugosidad de las películas incrementan, sin embargo, en la concentración del 1% de cobre ambos parámetros disminuyen notablemente, incluso por debajo de los valores observados en el KNN puro, una posible explicación para este comportamiento podría ser la densificación y distribución del material sobre el sustrato de vidrio, al observar la **Figura 5.9(d)**, se nota una mejor distribución del material, lo que sugiere que un fenómeno similar podría estar ocurriendo en los depósitos sobre vidrio, esta distribución más uniforme del material podría conducir a la formación de películas más delgadas y con menor rugosidad.

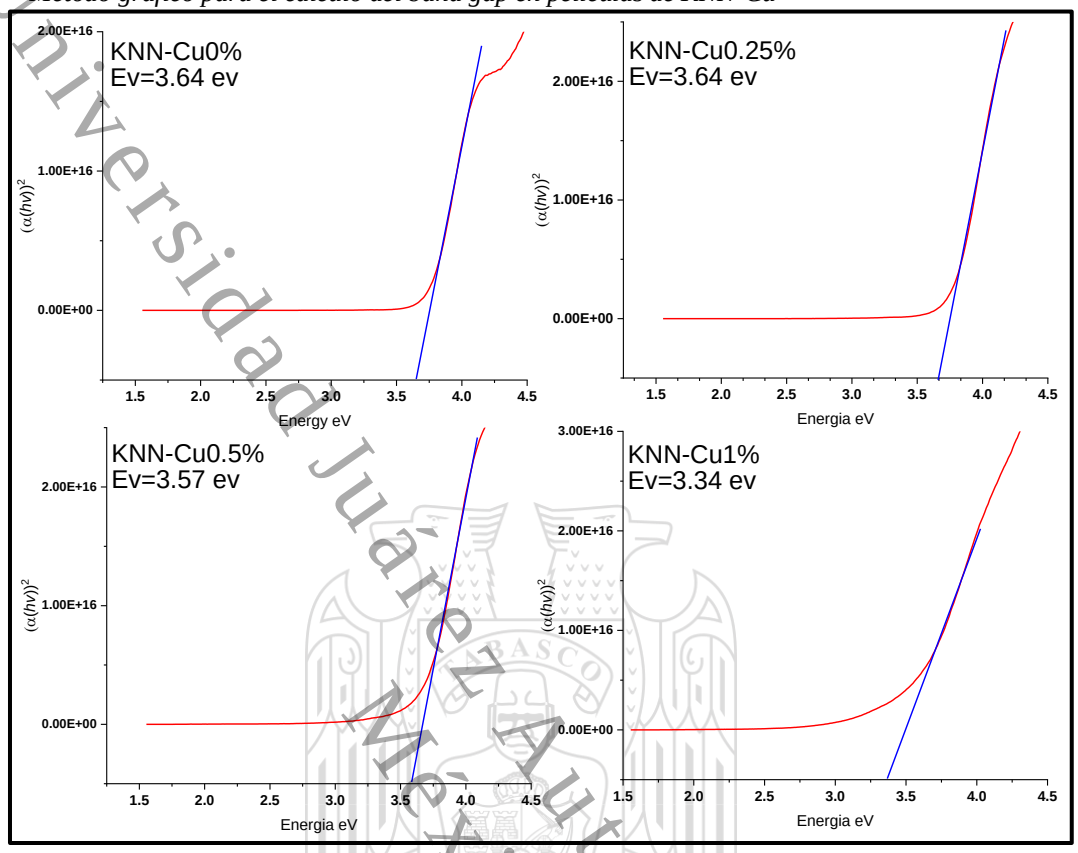
5.9.1 Cálculos del band gap

El cálculo del band gap, o ancho de banda prohibida, se realizó mediante el método de Tauc utilizando los datos de reflectancia y transmitancia obtenidos con el equipo Film Tek 3000, se estimó el band gap para las películas depositadas en sustratos de vidrio, analizando tanto el KNN puro como las concentraciones respectivas de cobre (0.25%, 0.5%, 1%), los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Figura 5.21

Método grafico para el cálculo del band gap en películas de KNN-Cu



Nota. En la imagen se muestra el band gap calculado a través del método tauc para diferentes películas de KNN-Cu.

En la **Figura 5.21** se muestra que a medida que aumentamos la concentración de cobre, el band gap disminuye, desde un rango de 3.64 eV a 3.34 eV, esto es particularmente relevante dado que en el estudio de (Y. Sun et al., 2018) se reporta un band gap de 3.5 eV para el KNN puro, lo cual es similar a los resultados obtenidos en nuestra investigación. Estos hallazgos confirman que se obtuvo el material KNN y además se comprueba que el dopaje con cobre efectivamente reduce el ancho de banda prohibida. Es importante destacar que, aunque la concentración más alta utilizada en nuestra investigación es del 1%, ésta representa una fracción muy pequeña en comparación con el contenido de niobio, esto sugiere que sería valioso investigar concentraciones de cobre mayores para evaluar una posible disminución adicional del band gap, asimismo, se observa que en las primeras concentraciones de 0.25% y 0.5% de cobre, el cambio en la energía de banda no es muy notable, sin embargo, al aumentar la concentración a 1%, se produce una disminución significativa, este comportamiento nos demuestra que hay un cambio estructural importante en la película a esta concentración de dopaje, lo cual hacer mejorar sus propiedades.

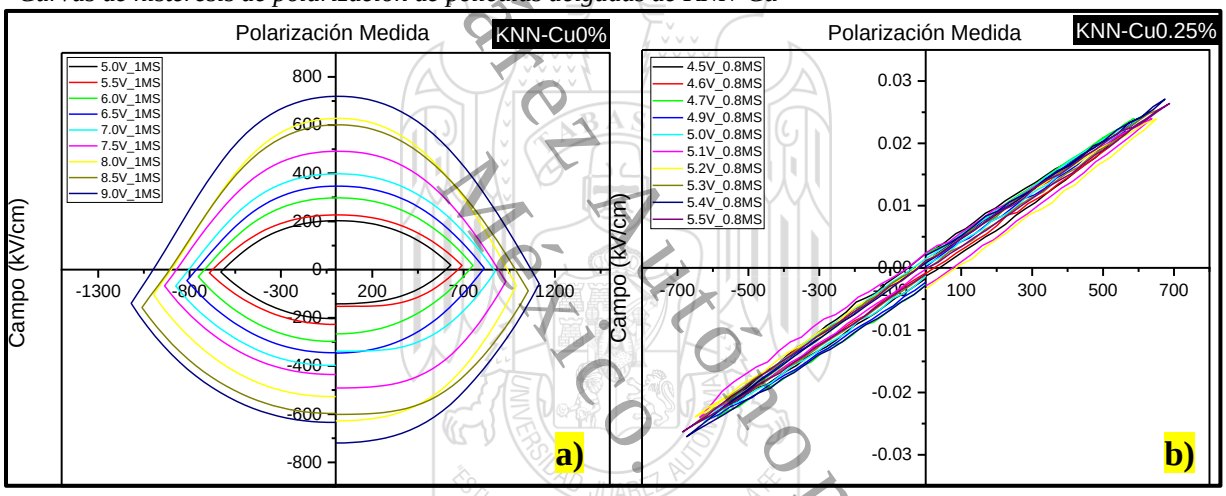
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

5.10 Histéresis ferroeléctrica

En esta sección, se presentan y analizan las curvas de histéresis obtenidas para las películas delgadas de KNN dopadas con cobre, las mediciones se realizaron aplicando voltajes con variaciones de 0.1 V en el rango de 4.5 V a 5.5 V y con variaciones de 5 V en el rango de 5.0 V a 9.V con diferentes intervalos de tiempo (1 ms y 0.8 ms, respectivamente), para asegurar un buen contacto eléctrico, se utilizaron contactos de oro en las películas delgadas de KNN, este enfoque experimental nos permite evaluar cómo las diferentes concentraciones de cobre influyen en las propiedades eléctricas del material, especialmente en términos de su comportamiento de histéresis.

Figura 5.22

Curvas de histéresis de polarización de películas delgadas de KNN-Cu



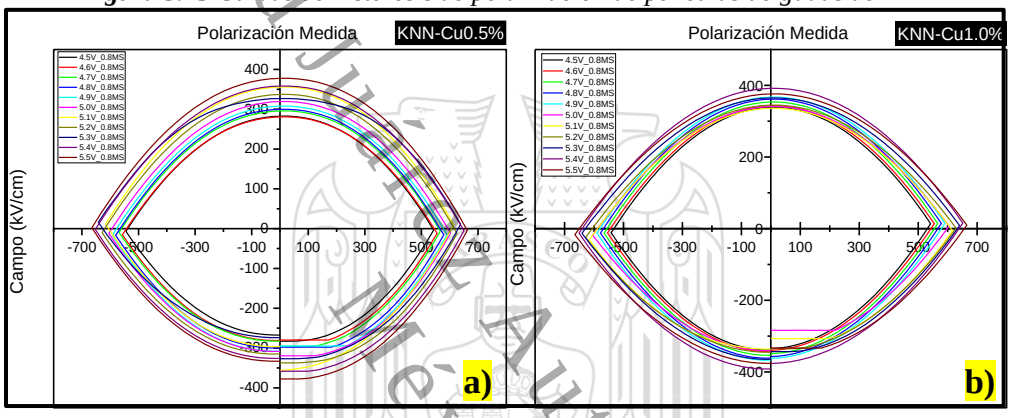
Nota. Resultados de histéresis ferroeléctrica para dos concentraciones de Cu: a) 0% y b) 0.25%.

En la **Figura 5.22** se observa el comportamiento de las películas de KNN sin dopaje de cobre (Cu0%) bajo variaciones de voltaje de 6.0V a 9.0V con un tiempo de 1 ms, las curvas obtenidas presentan un lazo característico de histéresis, pero muestran un comportamiento anómalo que sugiere una fuga de corriente eléctrica significativa, este fenómeno puede atribuirse a los múltiples defectos presentes en las películas delgadas, debido a la presencia de estos defectos pueden verse afectadas negativamente las propiedades ferroeléctricas esperadas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Por otra parte en la **Figura 5.22 b)** se muestran las curvas de histéresis para las películas de KNN con una concentración de cobre del 25%, aplicando voltajes de 4.5V a 5.5V con un tiempo de 0.8 ms, las curvas presentan un comportamiento lineal que es característico de un resistor, en lugar de mostrar un lazo de histéresis, este resultado indica un comportamiento resistivo, lo que sugiere que la estructura del material puede estar dominada por un alto grado de conductividad y baja polarización, cabe destacar que ésta no es una medición puntal, por lo que los resultados, fácilmente pueden verse afectados por las anomalías en la película.

Figura 5.23 *Curvas de histéresis de polarización de películas delgadas de KNN*



Nota. Resultados de histéresis ferroeléctrica para dos concentraciones de Cu: a) 0.5% y b) 1.0%.

En la **Figura 5.23a y 5.23b** se observan efectos similares a los presentados en la **Figura 5.22a**, mostrando un comportamiento predominante de fugas de corriente, este fenómeno puede ser atribuido a una serie de factores y circunstancias que han sido identificados a lo largo de esta investigación, los resultados sugieren que la presencia de áreas sin material, aglomerados, nucleaciones y defectos en el sustrato son responsables de las fugas observadas, estos defectos estructurales impiden que el campo aplicado oriente los dominios ferroeléctricos, resultando en una fuga de corriente a través de los imperfecciones, que presentan menor resistencia eléctrica (Zheng et al., 1997).

Es importante destacar que el análisis de películas delgadas es particularmente complejo debido a la necesidad de una distribución cuasi perfecta del material para obtener resultados más precisos y evitar las limitaciones de los análisis globales, se recomienda el uso de métodos más específicos como la microscopía de fuerza piezoeléctrica (PFM), este método permite analizar zonas específicas del material en lugar de proporcionar un análisis global.

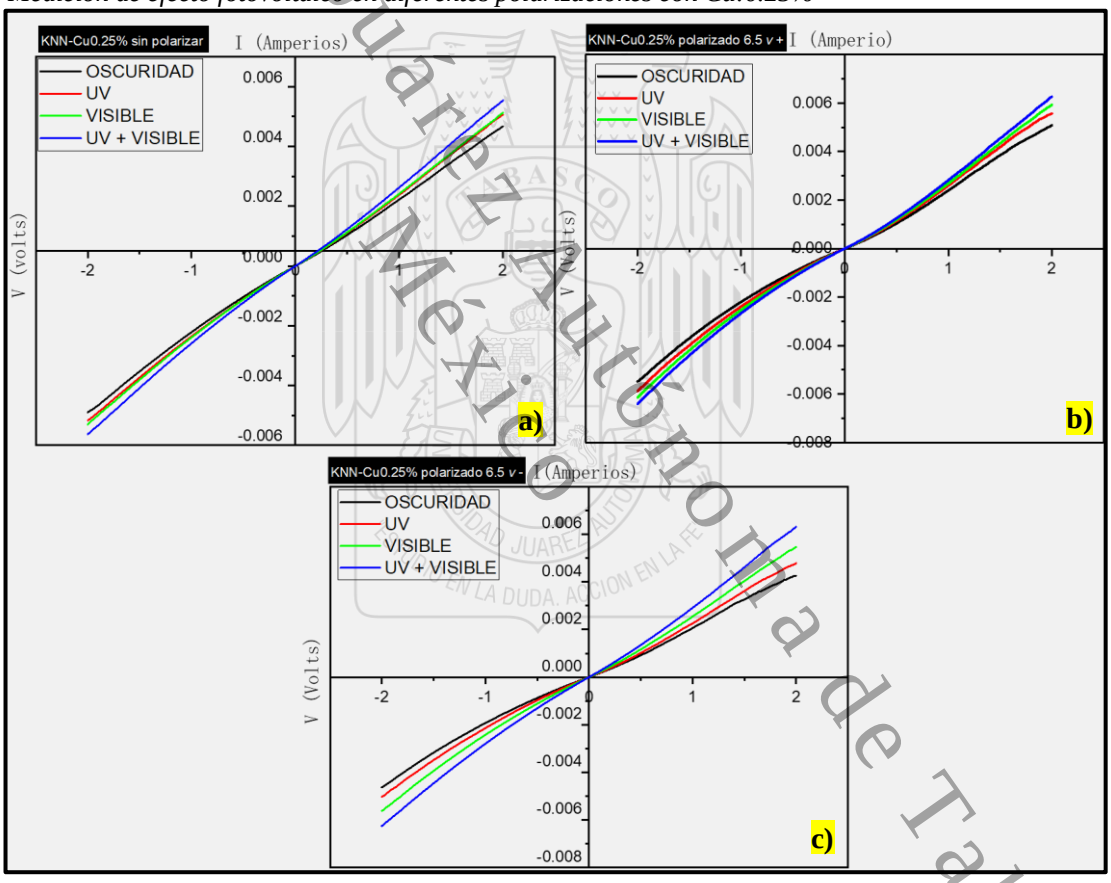
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.11 Efecto fotovoltaico (Curvas I-V)

Para esta caracterización, se realizaron diferentes pruebas únicamente con las películas que incluyen un dopaje de cobre, para mayor practicidad del experimento primero se midieron las películas en su estado neutro, luego se aplicó una polarización positiva de aproximadamente +6.5 volts durante 10 minutos y finalmente, se aplicó una polarización negativa de -6.5 volts durante 20 minutos (10 minutos para alcanzar la neutralidad y 10 para polarizar negativamente), las mediciones se realizaron bajo las condiciones descritas en la **sección 4.3.8**.

Figura 5.24

Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:0.25%



Nota. Medición del efecto fotovoltaico en diferentes iluminaciones y polarizaciones en películas de KNN-Cu0.25%

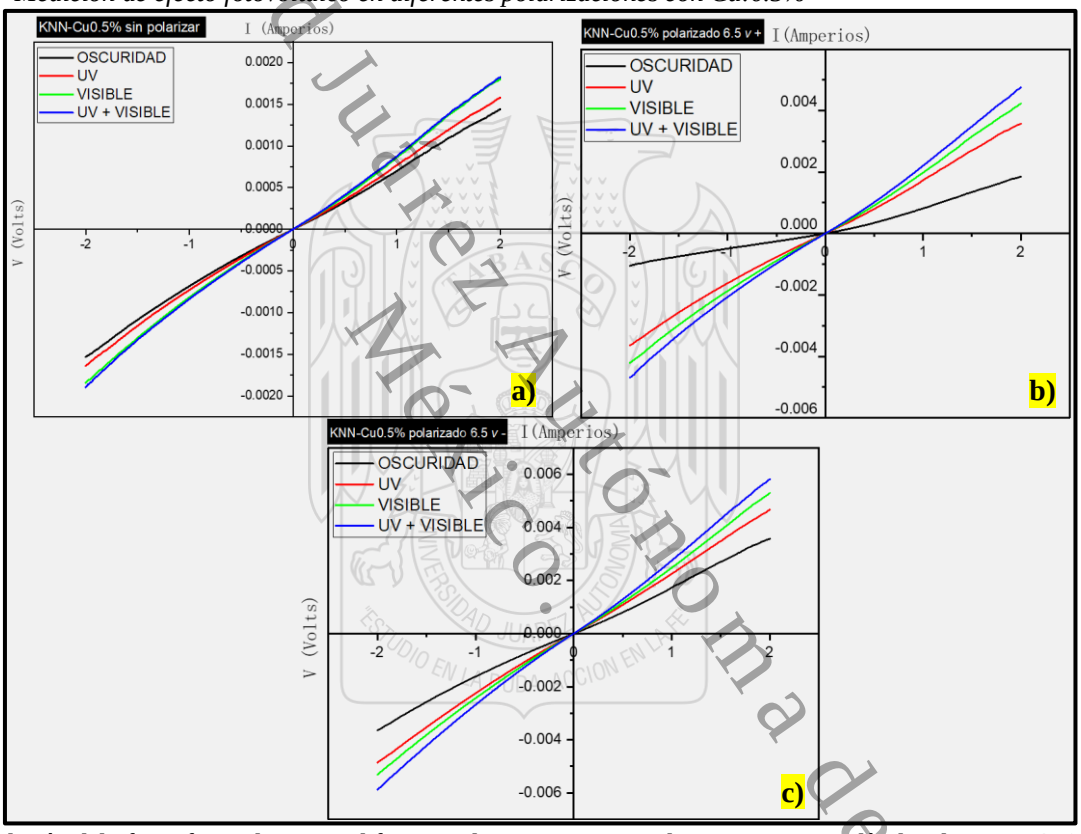
En la **Figura 5.24a** se muestra la respuesta de corriente-voltaje (I-V) de una muestra de KNN-Cu0.25% sin polarizar y bajo diferentes condiciones de iluminación, la curva en oscuridad tiene una pequeña pendiente, indicando baja corriente sin luz, bajo luz UV la corriente aumenta como lo muestra la curva roja, por otra parte la curva verde para luz visible es similar, indicando

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

generación de corriente también bajo esta luz, por último la curva azul, que combina UV y visible, muestra la mayor pendiente, evidenciando la máxima generación de corriente con ambas fuentes de luz, es importante destacar que las curvas están desplazadas hacia abajo en el eje de corriente (I), esto sugiere la presencia de una corriente de desplazamiento, que puede deberse a la polarización espontánea del propio material, la acumulación de cargas atrapadas o una corriente de fuga asociada con defectos en el material.

Figura 5.25

Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:0.5%



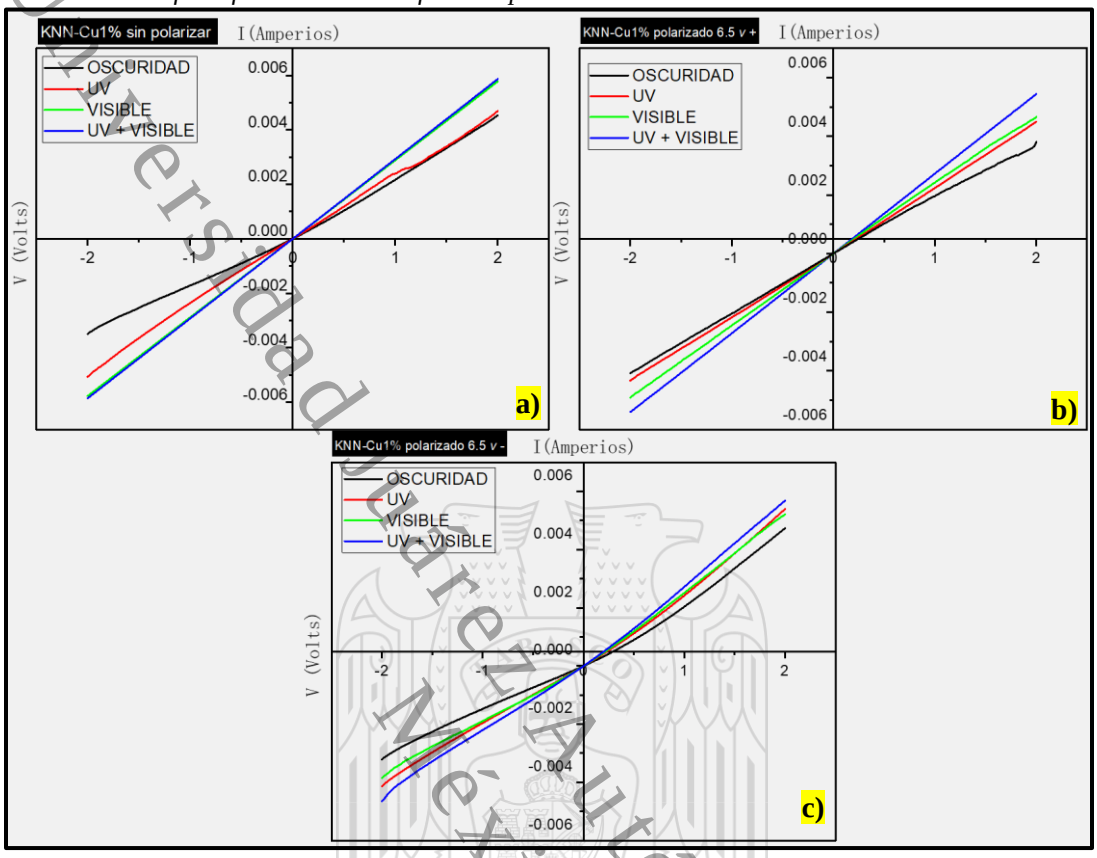
Nota. Medición del efecto fotovoltaico en diferentes iluminaciones y polarizaciones en películas de KNN-Cu0.5%

En la **Figura 5.25a-b-c** no se observa ninguna corriente de desplazamiento, sin embargo, todas las películas muestran generación de corriente bajo diferentes condiciones de iluminación, en la **Figura 5.25a**, la respuesta a la iluminación visible y la combinación de UV + visible son prácticamente iguales, lo que podría sugerir una posible generación máxima alcanzada bajo iluminación UV.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.26

Medición de efecto fotovoltaico en diferentes polarizaciones con Cu:1%



Nota. Medición del efecto fotovoltaico en diferentes iluminaciones y polarizaciones en películas de KNN-Cu:1%

Para las pruebas realizadas a las películas de KNN con un 1% de cobre, el comportamiento observado es similar al de las muestras anteriores, lo cual es positivo ya que el efecto fotovoltaico proporciona información sobre características estructurales como la calidad del cristal, la presencia de defectos y la efectividad del dopaje, sin embargo, en la **Figura 5.26b y 5.26c**, nuevamente se observa un desplazamiento en la corriente bajo polarización negativa y positiva, esto es beneficioso ya que indica una posible polarización remanente, confirmando la presencia de propiedades ferroeléctricas en el material, este desplazamiento representa que el material tiene una polarización espontánea que no se observa en la película neutra, entonces dicha polarización espontanea posiblemente se debe a la alineación de los dipolos bajo polarización externa, que no ocurre en ausencia de un campo polarizante.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tabla 5.5

Corriente generada para diferentes concentraciones de Cu (Amperios)

DOPAJE	POLARIZACIÓN ±	POLARIZACIÓN +	POLARIZACIÓN -
KNN-$Cu_{0.25\%}$	0.005487	0.006272	0.006313
KNN-$Cu_{0.5\%}$	0.001824	0.004754	0.005817
KNN-$Cu_{01\%}$	0.00587	0.005447	0.005685

Nota. Corriente generada para diferentes concentraciones de Cu bajo diversas condiciones de polarización.

La **Tabla 5.5** muestra los valores más altos obtenidos de corriente para cada película bajo diferentes condiciones de polarización, las películas con 0.25% y 1% de cobre muestran corrientes máximas relativamente altas y consistentes en diferentes condiciones de polarización, esto puede interpretarse sugiriendo que dichas películas tienen una mejor respuesta fotovoltaica, posiblemente debido a una optimización en la distribución del cobre dentro de la red cristalina y una menor presencia de defectos.

Por otro lado la muestra con 0.5% de cobre se observa con una mayor variabilidad en las mediciones, esta variabilidad puede ser referida a la influencia de defectos que podrían afectar negativamente el comportamiento fotovoltaico además se observa que bajo condiciones de polarización positiva y negativa la corriente generada es mayor en comparación con la polarización neutra, esto indica que la polarización aplicada tiene un efecto positivo en la generación de corriente en las películas delgadas de KNN-Cu, por lo tanto la polarización positiva y negativa parece facilitar un mejor alineamiento o movilidad de los portadores de carga lo que mejora la eficiencia del proceso fotovoltaico.

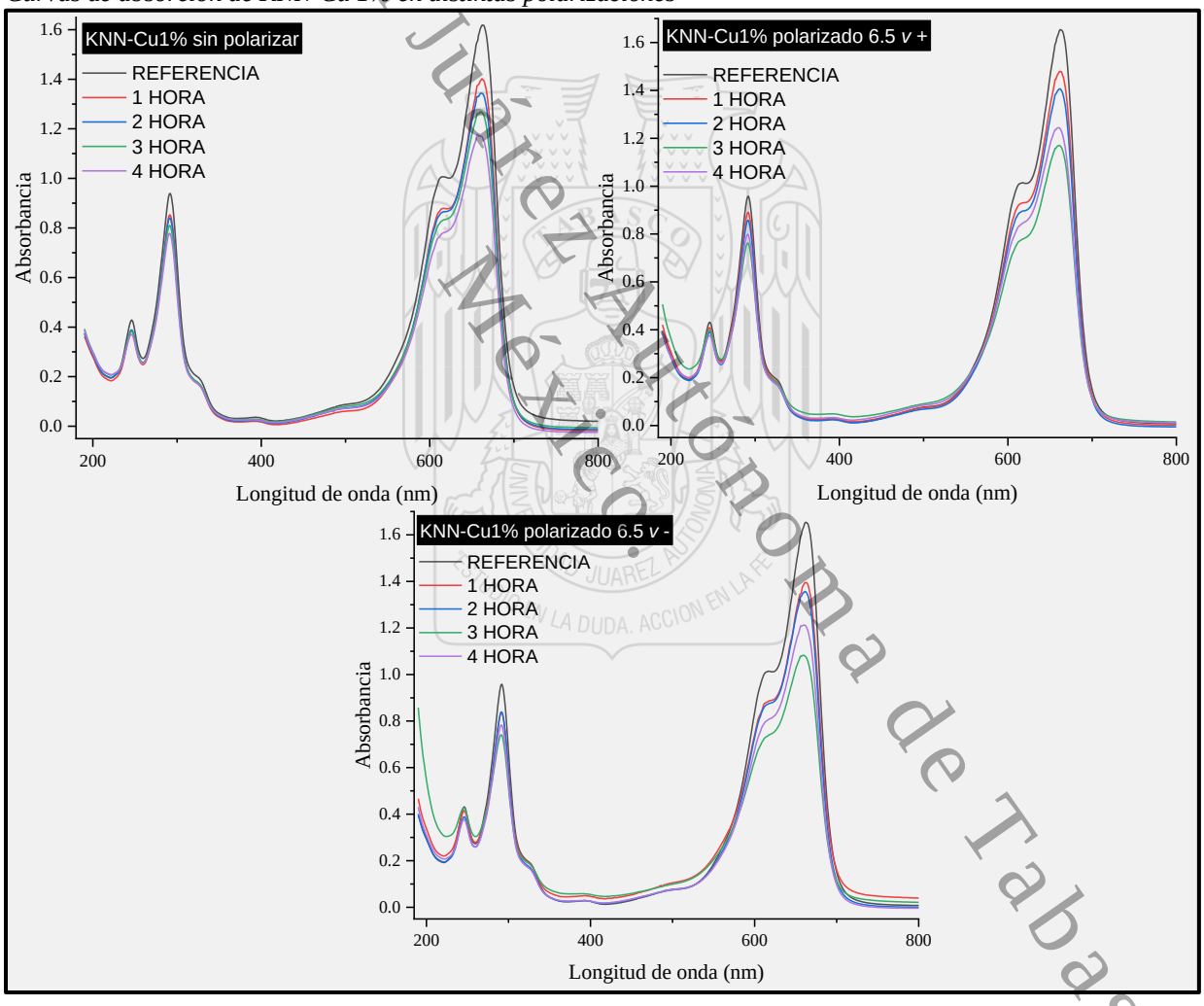
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.12 Actividad fotocatalítica

Inicialmente se analizaron las películas con la concentración más alta de cobre, es decir, las películas delgadas de KNN-Cu1% o bien $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.99}Cu_{0.01}O_{2.99}$ estas se evaluaron en estado polarizado y sin polarizar, se consideró esta configuración debido a la necesidad de optimizar el proceso, ya que es fundamental identificar cuál de estas películas proporciona un mejor rendimiento para poder partir de estos resultados, estos se muestran en la **Figura 2.27**.

Figura 5.27

Curvas de absorción de KNN-Cu 1% en distintas polarizaciones



Nota. Espectros de absorción de películas de KNN-Cu 1% sin polarizar y polarizadas, mostrando una disminución en la absorción del azul de metileno con el tiempo de irradiación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los espectros de absorción de las películas de KNN-Cu 1% en diferentes estados de polarización se presentan en las **Figuras 5.27**, se observa que conforme aumenta el tiempo de irradiación, el área bajo las curvas disminuye, evidenciando el efecto de degradación del azul de metileno, sin embargo, se observa que en las películas con polarización positiva y negativa, ocurre un fenómeno en el cual la absorción disminuye más en la hora 3 que en la hora 4, lo que podría indicar que las películas alcanzan su máximo rendimiento en el tiempo 3, esta hipótesis fue descartada al considerar las áreas de las películas, exponiendo que el efecto descrito está relacionado con el tamaño de las muestras, a continuación, se presentan los datos relativos a los tamaños de área superficial de contacto y su rendimiento real, considerando dicha área superficial.

Tabla 5.6

Rendimiento fotocatalítico en muestras de KNN-Cu1%

CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.3695*10^{-5}$ **KNN-Cu1%±**	60	2.052	0.000020441	1.58577E-06
	120	2.081	0.000019568	1.98318E-06
	180	1.825	0.000018398	2.90247E-06
	240	1.99	0.000016899	3.41508E-06
CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.4176*10^{-5}$ **KNN-Cu1%+**	60	1.881	0.000021591	1.37427E-06
	120	1.932	0.000020455	1.92598E-06
	180	2.046	0.000016966	3.52395E-06
	240	1.761	0.000017947	3.53719E-06
CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.4176*10^{-5}$ **KNN-Cu1%-**	60	2.147	0.000020396	1.7606E-06
	120	2.283	0.000019724	1.95007E-06
	180	2.255	0.000015605	3.80089E-06
	240	1.741	0.000017533	3.81562E-06

Nota. Se muestran los valores obtenidos de rendimiento fotocatalítico para películas con un dopaje de Cu al 1% en diferentes condiciones de polarización.

En la **Tabla 5.6** se observa que el rendimiento fotocatalítico de todas las películas aumenta con el tiempo de irradiación, siguiendo un comportamiento favorable, sin embargo, el rendimiento máximo se alcanzó con las películas con polarización negativa**,** por esta razón, las siguientes muestras analizadas para las demás concentraciones se prepararon con una polarización negativa.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

En la siguiente tabla se muestra el progreso de los rendimientos fotocatalíticos con respectos al tiempo de irradiación de los cuatro experimentos con polarización negativa, además se muestra el porcentaje de degradación efectivo para cada hora.

Tabla 5.7

Rendimiento fotocatalítico para KNN-Cu con concentraciones variables

CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.4678*10^{-5}$	60	1.935	0.000022653	1.04651E-06
	120	1.795	0.000021963	1.51253E-06
	180	1.927	0.000020062	2.39543E-06
	240	1.904	0.000019916	2.50105E-06
CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.3695*10^{-5}$	60	1.826	0.000020974	1.49014E-06
	120	1.722	0.000019606	2.37456E-06
	180	1.85	0.00001734	3.43514E-06
	240	1.834	0.000017371	3.4482E-06
CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.4678*10^{-5}$	60	1.945	0.00002137	1.70077E-06
	120	1.85	0.000021014	1.98054E-06
	180	1.695	0.000019074	3.30619E-06
	240	1.95	1.79158E-05	3.46779E-06
CONCENTRACIÓN INICIAL mol/L	TIEMPO DE IRRADIACIÓN min.	ÁREA DE LA PELÍCULA cm^2	CONCENTRACIÓN MEDIDA mol/L	RENDIMIENTO FOTO CATALÍTICO (mol/L) /cm^2
$2.4176*10^{-5}$	60	2.147	0.000020396	1.7606E-06
	120	2.283	0.000019724	1.95007E-06
	180	2.255	0.000015605	3.80089E-06
	240	1.741	0.000017533	3.81562E-06

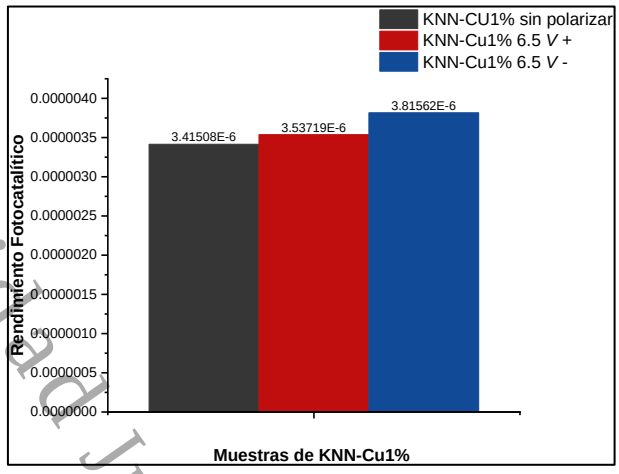
Nota. La tabla sugiere un aumento del rendimiento fotocatalítico a medida que se aumenta el porcentaje de dopante

Es relevante observar el comportamiento del rendimiento fotocatalítico, al incrementar la concentración de dopante de cobre, se registra un aumento significativo desde 2.50105×10^{-6}(mol/L)/cm² en el KNN puro hasta 3.81562×10^{-6}(mol/L)/cm² en el KNN-$Cu_{1\%}$, estos resultados indican una mejora en el rendimiento fotocatalítico con mayores concentraciones de dopante.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 5.28

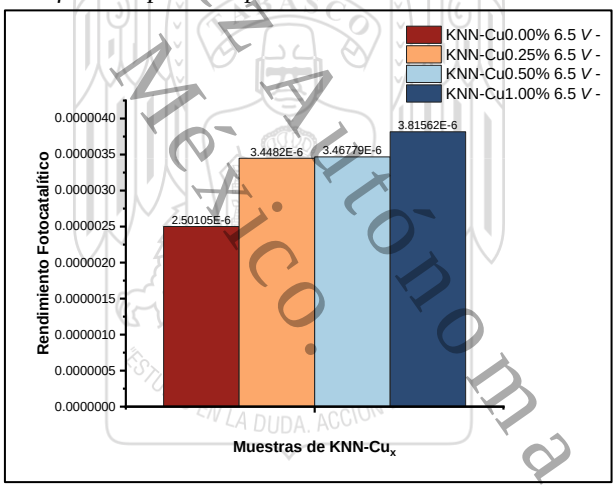
Gráfico comparativo del rendimiento fotocatalítico



Nota. El grafico muestra la comparación de los diferentes rendimientos fotocatalíticos alcanzados para las películas delgadas de KNN-Cu1% a diferente polarización.

Figura 5.29

Gráfico comparativo para concentraciones variables



Nota. El grafico muestra la comparación de los diferentes rendimientos fotocatalíticos alcanzados para las películas delgadas de todas las concentraciones analizadas de KNN-Cu a polarización negativa constante.

Las **Figuras 5.28 y 5.29** ilustran de manera gráfica los resultados obtenidos en las **Tablas 5.6 y 5.7**, para la comparación del rendimiento fotocatalítico de las distintas películas analizadas, la **Figura 5.28** muestra los resultados de la evaluación de películas únicamente con un 1% de cobre, en esta figura se observa que la película con polarización negativa exhibe el mayor rendimiento fotocatalítico, por lo tanto se asume que la polarización negativa en el material puede ser beneficiosa para la degradación del contaminante azul de metileno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Por otro lado, la **Figura 5.29** presenta los resultados obtenidos al analizar diferentes concentraciones de dopante, manteniendo constante la polarización negativa, los datos muestran que el rendimiento fotocatalítico aumenta proporcionalmente con la concentración de dopante, en particular, las películas de KNN-Cu1% con polarización negativa alcanzan el mayor rendimiento fotocatalítico, evidenciando la eficacia de esta configuración en el proceso de degradación.

En la **Tabla 5.8** se presenta el porcentaje de degradación máximo para cada película con diferentes dopajes de cobre.

Tabla 5.8

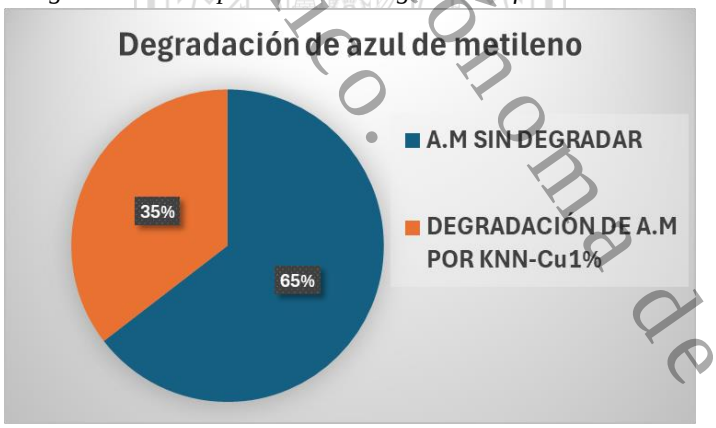
Degradación de A.M para diferentes películas delgadas de KNN-Cu

FOTOCATALIZADOR	DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO %
KNN	19.26
KNN-$Cu_{0.25\%}$	26.82
KNN-$Cu_{0.5\%}$	27.40
KNN-$Cu_{1\%}$	35.45

Nota. En la tabla se muestra los porcentajes máximos alcanzados en cada análisis fotocatalítico para las diferentes concentraciones de cobre en el material cerámico.

Figura 5.30

Diagrama circular porcentual de degradación fotocatalítica



Nota. En el diagrama se muestra la relación porcentual de A.M (Azul de metileno) degrado y sin degradar.

En la **Figura 5.30** se muestra un gráfico comparativo de la degradación máxima alcanzada para el material cerámico dopado con cobre, alcanzando un 35.45% de degradación del azul de metileno, lo que indica un aumento en el rendimiento, de acuerdo con lo mostrado en la **Tabla 5.8** donde el material cerámico sin dopar obtuvo un máximo porcentaje de degradación de 19.26% .

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.12.1 Cálculos cinéticos

Para los cálculos cinéticos se utilizó el método de regresión no lineal, este método se considera adecuado para modelar relaciones complejas entre variables y permite ajustar curvas a datos experimentales cuando las relaciones entre las variables no son lineales como lo es este caso, este enfoque nos ayudó a calcular el orden de la reacción (n) y la constante cinética (k), así como a determinar la velocidad de la reacción para las diferentes muestras evaluadas, a continuación se muestra la relaciones calculadas.

Tabla 5.9

Comportamiento cinético de películas de KNN-Cu

FOTOCATALIZADOR	ORDEN DE REACCIÓN (n)	CONSTANTE CINÉTICA (k) $\frac{L^{n-1}}{mol^{n-1} * min}$	VELOCIDAD DE REACCIÓN $\frac{mol}{min}$
KNN	1.402011241	0.083317392	2.16E-08
KNN-$Cu_{0.25\%}$	1.355414626	0.079353468	2.80E-08
KNN-$Cu_{0.5\%}$	1.420562496	0.137742791	2.72E-08
KNN-Cu1%	0.80123157	0.000267336	3.76E-08

Nota. Se muestra el comportamiento cinético, orden de reacción, valor de constante cinética y velocidad de reacción de la degradación se azul de metileno con películas delgadas de KNN dopadas con cobre.

En la **Tabla 5.14** podemos observar el comportamiento cinético de las diferentes películas de KNN con distintas concentraciones de cobre como dopante, se presentan los valores del orden de reacción, la constante cinética y la velocidad de reacción para cada muestra, con un 1% de cobre, el orden de reacción disminuye a 0.801, indicando una dependencia menor de la concentración del reactivo, la constante cinética es significativamente menor que en las otras muestras, pero la velocidad de reacción es la más alta de todas, alcanzando un valor de 3.76×10^{-8} mol/min, esto sugiere que a mayor concentración de cobre, aunque la cinética se reduce, la eficiencia del proceso de degradación mejora sustancialmente.

En resumen, el dopaje con cobre influye notablemente en la cinética y eficiencia de la degradación del azul de metileno, las muestras con 0.25% y 1% de cobre muestran mejoras significativas en la velocidad de reacción, lo cual también es prometedor para aplicaciones fotocatalíticas mejoradas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5.13 Discusión de resultados

Síntesis y homogeneidad de las películas

La investigación reveló una metodología eficiente para sintetizar películas delgadas de KNN dopadas con cobre mediante el método sol-gel este enfoque no solo es económico sino también viable para estudios detallados de las propiedades del material, aunque no se lograron películas completamente homogéneas en todos los sustratos la observación de alta rugosidad en los sustratos de vidrio-ITO mejoró el área de contacto con el contaminante orgánico lo que resultó en un mejor rendimiento fotocatalítico, por lo tanto se sugiere que la homogeneidad de las películas depende en gran medida del tipo de sustrato utilizado.

Efecto del dopaje con cobre en las propiedades estructurales y ferroeléctricas

El dopaje con cobre mejoró significativamente la densificación de las películas especialmente a concentraciones más altas con un incremento la cantidad de granos a 1% de cobre, esto se confirma mediante la topografía AFM, la confirmación de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman respalda la hipótesis de que el dopaje con cobre induce una expansión de la celda cristalina como se esperaba según el radio iónico del cobre

Band gap y efecto fotocatalítico

La reducción del band gap de 3.64 eV a 3.34 eV con el dopaje del 1% de cobre es buena y refleja la mejora en la capacidad fotocatalítica de las películas, los resultados de la fotocatálisis muestran que el dopaje con cobre aumenta la degradación del azul de metileno con la mayor eficiencia observada en las películas dopadas al 1% esto sugiere que concentraciones mayores de cobre podrían ser aún más prometedoras.

Desempeño en histéresis ferroeléctrica y efecto fotovoltaico

A pesar de la presencia de defectos en las películas y las áreas grandes de medición se logró observar una respuesta piezoeléctrica local y un efecto fotovoltaico en las películas, sin embargo las fugas de corriente y la falta de polarización remanente nos dice que se necesitan mejoras en la calidad de las películas para obtener resultados más consistentes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

En resumen los resultados obtenidos en esta investigación confirman que el dopaje con cobre mejora las propiedades ferroeléctricas y fotocatalíticas del KNN la concentración óptima de 1% de cobre no solo optimiza la eficiencia en la degradación fotocatalítica sino también ofrece un rendimiento superior en comparación con concentraciones menores, esto responde positivamente a la pregunta de investigación, indicando que el dopaje con cobre es una estrategia efectiva para mejorar las propiedades del KNN en la degradación de contaminantes orgánicos.

La investigación proporciona una base sólida para estudios futuros y sugiere que explorar concentraciones mayores de cobre podría ser beneficioso, además los resultados subrayan la importancia de optimizar el proceso de síntesis y caracterización para mejorar la homogeneidad y reducir defectos lo cual es crucial para aplicaciones prácticas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 6. Conclusiones

6.1 Películas delgadas de KNN dopadas con cobre

- Se encontró una nueva ruta para la síntesis de KNN dopado con diferentes concentraciones de cobre (KNN-Cu0.25%, KNN-Cu0.5%, KNN-Cu1%) mediante el método sol-gel, utilizando reactivos económicos y viables, esto permite un estudio detallado de las propiedades del material, diferenciándose de los métodos convencionales que pueden ser más costosos.
- Aunque no se obtuvieron películas completamente homogéneas, se lograron películas con alta rugosidad en los sustratos de vidrio-ITO, mejorando el área de contacto con el contaminante orgánico y el rendimiento, las películas en sustratos de vidrio fueron muy uniformes, sugiriendo que la homogeneidad depende del tipo de sustrato.
- A pesar de los defectos observados, las películas mostraron buena densificación, el dopaje con cobre mejora la densificación, con mayor orden y cantidad de granos en concentraciones más altas, obteniendo mejores resultados con el 1% de cobre.
- La topografía obtenida mediante AFM mostró granos con aparente estructura tetragonal, confirmada posteriormente.
- En la microscopía de fuerza piezoeléctrica, todas las películas presentaron respuesta piezoeléctrica local y grabado de dominios ferroeléctricos en áreas del orden de 5 μm^2 mostrando la presencia de dominios ferroeléctricos y conmutación de la polarización mediante la aplicación de un campo externo.
- La difracción de rayos X confirmó la fase del KNN y sus variantes dopadas con cobre, mostrando un desplazamiento mínimo que indica una expansión de la celda, consistente con el radio iónico del cobre sustituyendo a los átomos de niobio. Se confirmó una estructura tetragonal mediante el CIF 1563470.
- La espectroscopía Raman confirmó que la sustitución de átomos más ligeros incrementa las constantes de fuerza y aumenta el desorden estructural, mientras que átomos más pesados tienden a reducir las constantes de fuerza, confirmando la expansión de la celda cristalina del KNN dopado con cobre.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

- La espectroscopía de energía dispersa EDS permitió confirmar la presencia de todos los elementos de interés en la estructura, a pesar de la influencia del sustrato, logrando confirmar la adición de cobre en el KNN.
- El band gap se redujo considerablemente de 3.64 eV a 3.34 eV, esto fue confirmado mediante mediciones de reflexión y transmisión, indicando que el dopaje reduce la brecha de energía prohibida (Eg), el menor band gap se obtuvo con la mayor concentración de cobre 1%.
- Los resultados de la histéresis ferroeléctrica no fueron tan buenos debido a las áreas grandes de medición y los defectos en las películas, propiciando fugas de corriente, impidiendo obtener polarización remanente.
- Se observó un efecto de foto-respuesta en todas las películas, incrementando la corriente al ser expuestas a diferentes tipos de iluminación, las películas con 1% de cobre mostraron efecto fotovoltaico, sugiriendo la influencia de polarización remanente.
- En la fotocatálisis, todas las películas dopadas mostraron una degradación superior al KNN puro, indicando que el dopaje con cobre mejora las propiedades fotocatalíticas, las películas polarizadas negativamente a 6.5 V por 10 minutos tuvieron mejor respuesta que las películas sin polarizar o polarizadas positivamente. Las películas con 1% de cobre lograron degradar hasta un 35% del azul de metileno, sugiriendo que mayores dopajes podrían ser prometedores.
- Los cálculos cinéticos muestran que, aunque el KNN con 1% de cobre reduce su orden de reacción, su velocidad de reacción aumenta, haciéndolo un material altamente viable.
- Todas las películas obtuvieron buenos rendimientos, con variaciones en diferentes caracterizaciones, sin embargo, as películas con 1% de cobre superaron considerablemente a las demás, siendo la concentración más viable hasta el momento.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

6.2 Trabajos a futuro

- Investigar el uso de diferentes tipos de sustratos para observar la posible mejora en la uniformidad y adhesión del material dopado, comparando el desempeño fotocatalítico y piezoeléctrico en cada caso.
- Incrementar la concentración de cobre en el KNN y estudiar su efecto en el band gap, la estructura cristalina y las propiedades fotocatalíticas para determinar la concentración óptima de dopante.
- Explorar diferentes condiciones de tratamiento térmico durante la síntesis del material, incluyendo variaciones en la temperatura, el tiempo de sinterización y la atmósfera de procesamiento, para optimizar la densificación y las propiedades estructurales.
- Utilizar técnicas avanzadas de caracterización, como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), para obtener una comprensión más detallada de la estructura y composición del material dopado.
- Probar con otros elementos dopantes, además del cobre, para evaluar sus efectos en las propiedades electrónicas, fotocatalíticas y piezoeléctricas del KNN, y comparar su efectividad con la del cobre.
- Ajustar los parámetros del proceso sol-gel, como la concentración de precursores, el pH de la solución y la velocidad de spin coating, para mejorar la calidad y reproducibilidad de las películas.
- Investigar cómo interactúan diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos con las películas de KNN dopado, evaluando la eficiencia de degradación y los mecanismos de acción fotocatalítica.
- Implementar el KNN dopado en dispositivos fotovoltaicos y medir su eficiencia bajo diferentes condiciones de iluminación, buscando optimizar su diseño para aplicaciones en energía renovable.
- Desarrollar y probar dispositivos que aprovechen las propiedades fotocatalítica y piezoeléctricas del KNN dopado, como sensores, actuadores o dispositivos de almacenamiento de energía.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Referencias

Ahmadpoor, F., & Sharma, P. (2015). Flexoelectricity in two-dimensional crystalline and biological membranes. *Nanoscale*, *7*(40), 16555–16570. https://doi.org/10.1039/C5NR04722F

Ahn, C. W., Hwang, H.-I., Lee, K. S., Jin, B. M., Park, S., Park, G., Yoon, D., Cheong, H., Lee, H. J., & Kim, I. W. (2010). Raman Spectra Study of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ferroelectric Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*(9R), 095801. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.095801

Akkerman, Q. A., & Manna, L. (2020). What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters*, *5*(2), 604–610. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00039

Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, *12*(2), 205. https://doi.org/10.3390/min12020205

Aspnes, D. E. (1982). Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, *89*(3), 249–262. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90590-9

Bachiller Soria, L. (2021, noviembre 16). El impacto de la industria textil sobre el agua. *IAGUA*. https://www.iagua.es/blogs/laura-bachiller-soria/impacto-industria-textil-agua-1

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Balke, N., Schenk, T., Stolichnov, I., & Gruverman, A. (2019). Piezoresponse Force Microscopy (PFM). En *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices* (pp. 291–316). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00014-0

Behzadifard, Z., Shariatinia, Z., & Jourshabani, M. (2018). Novel visible light driven CuO/SmFeO3 nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activities for degradation of organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids, 262*, 533–548. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.126

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.

Bruncková, H., Medvecký, Ľ., & Hvizdoš, P. (2012). Effect of substrate on phase formation and surface morphology of sol-gel lead-free KNbO3, NaNbO3, and K0.5Na0.5NbO3 thin films. *Chemical Papers, 66*(8). https://doi.org/10.2478/s11696-012-0190-y

Chen, Z., D'Alfonso, A. J., Weyland, M., Taplin, D. J., Allen, L. J., & Findlay, S. D. (2015). Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy, 157*, 21–26. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.05.010

Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray diffraction* (3. ed., new internat. ed). Pearson Education.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepp, Z. (2016). The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, *3*(2), 91–112. https://doi.org/10.1039/C5MH00260E

Ding, W., Lu, J., Tang, X., Kou, L., & Liu, L. (2023). Ferroelectric Materials and Their Applications in Activation of Small Molecules. *ACS Omega*, *8*(7), 6164–6174. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06828

Dong, S., Guo, F., Long, W., Li, X., Fang, P., Dai, Z., & Xi, Z. (2020). Enhanced piezoelectric and electric field induced stain response in Bi0.5Na0.5TiO3Ba(Zr0.055Ti0.945)O3 ceramics modified by (K0.5Na0.5)NbO3. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(16), 13979–13986. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03957-9

Emslie, A. G., Bonner, F. T., & Peck, L. G. (1958). Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics*, *29*(5), 858–862. https://doi.org/10.1063/1.1723300

Eom, Min Sik, Kim, Sudeok, 서성혁, & Han, Min Su. (2012). Quencher-free Oligonucleotide-based Fluorescent Probe for Pb^{2+} Ions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *33*(1), 316–318. https://doi.org/10.5012/BKCS.2012.33.1.316

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Grosso, D., Boissière, C., & Faustini, M. (2015). Thin Film Deposition Techniques. En D. Levy & M. Zayat (Eds.), *The Sol-Gel Handbook* (1a ed., pp. 277–316). Wiley. https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch09

Gruverman, A., Auciello, O., & Tokumoto, H. (1998). IMAGING AND CONTROL OF DOMAIN STRUCTURES IN FERROELECTRIC THIN FILMS VIA SCANNING FORCE MICROSCOPY. *Annual Review of Materials Science*, *28*(1), 101–123. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.101

Guo, R., Liu, M., Xing, Y., Bai, T., Zhao, C., Huang, H., & Zhang, H. (2023)Piezoelectrically enhanced photocatalysis of KxNa1−xNbO3 (KNN) microstructures for efficient water purification. *Nanoscale*, *15*(15), 6920–6933. https://doi.org/10.1039/D2NR07311K

Güthner, P., & Dransfeld, K. (1992). Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, *61*(9), 1137–1139. https://doi.org/10.1063/1.107693

Guyonnet, J. (2014). *Ferroelectric Domain Walls: Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force Microscopy*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05750-7

Hafner, J. H., Cheung, C.-L., Woolley, A. T., & Lieber, C. M. (2001). Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, *77*(1), 73–110. https://doi.org/10.1016/S0079-6107(01)00011-6

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Ii, S. (2012). Nanoscale Chemical Analysis in Various Interfaces with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. En S. K. Sharma (Ed.), *X-Ray Spectroscopy*. InTech. https://doi.org/10.5772/31645

Isari, A. A., Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S., & Kakavandi, B. (2018). Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO2 anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO2/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. *Applied Surface Science*, *462*, 549–564. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.133

Ishida, K. (2021). Creation of ultra-flexible organic piezoelectric film for in vivo power generation. *Impact*, *2021*(1), 36–38. https://doi.org/10.21820/23987073.2021.1.36

I-V Curve Measurement | Diode, Solar Cell & Resistor IV Curves. (s/f). Ossila. Recuperado el 14 de julio de 2024, de https://www.ossila.com/pages/iv-curves-measurement

Kengo Moribayashi. (2012). *The Interaction of High Brightness X-Rays with Clusters or Bio-Molecules*. INTECH Open Access Publisher.

Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, *14*(2), Article 2. https://doi.org/10.3390/w14020242

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Khan, M. A., Nadeem, M. A., & Idriss, H. (2016). Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. *Surface Science Reports*, *71*(1), 1–31. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.001

Kisch, H. (Ed.). (2014). *Semiconductor Photocatalysis* (1a ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9783527673315

Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8th ed). Wiley.

Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(3), 2522–2565. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5

Korbel, S. (2012). *Atomistic modeling of Cu doping in the lead-free ferroelectric potassium sodium niobate*. Universit at Freiburg im Breisgau.

Kroutvar, M., Ducommun, Y., Heiss, D., Bichler, M., Schuh, D., Abstreiter, G., & Finley, J. J. (2004). Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots. *Nature*, *432*(7013), 81–84. https://doi.org/10.1038/nature03008

Lee, M.-K., Kim, B.-H., & Lee, G.-J. (2023). Lead-Free Piezoelectric Acceleration Sensor Built Using a (K,Na)NbO3 Bulk Ceramic Modified by Bi-Based Perovskites. *Sensors*, *23*(2), 1029. https://doi.org/10.3390/s23021029

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Levy, D. (Ed.). (2015). *The Sol-Gel handbook: Synthesis, characterization, and applications.* Wiley-VCH.

Li, W., Yue, J., Hua, F., Feng, C., Bu, Y., & Chen, Z. (2015). Enhanced visible light photocatalytic property of red phosphorus via surface roughening. *Materials Research Bulletin*, *70*, 13–19. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.009

Li, Y., Li, J., Yang, W., & Wang, X. (2020). Implementation of ferroelectric materials in photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale Horizons*, *5*(8), 1174–1187. https://doi.org/10.1039/d0nh00219d

Ling, S. J., Sanny, J., & Moebs, W. (2016). *University physics* (1a ed., Vol. 3). OpenStax College, Rice University.

Liu, J., & Pantelides, S. T. (2018). Mechanisms of Pyroelectricity in Three- and Two-Dimensional Materials. *Physical Review Letters*, *120*(20), 207602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.207602

Lun, M., Zhou, X., Hu, S., Hong, Y., Wang, B., Yao, A., Li, W., Chu, B., He, Q., Cheng, J., & Wang, Y. (2021). Ferroelectric K0.5Na0.5NbO3 catalysts for dye wastewater degradation. *Ceramics International*, *47*(20), 28797–28805. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.040

Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. J. Wiley & sons.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Macleod, H. A. (2001). *Thin-film optical filters* (3rd ed). Institute of Physics Pub.

Meyerhofer, D. (1978). Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, *49*(7), 3993–3997. https://doi.org/10.1063/1.325357

Montero-Tavera, C., Durruthy-Rodríguez, M. D., Cortés-Vega, F. D., & Yañez-Limón, J. M. (2020). Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the K0.5Na0.5NbO3 system doped with Li+, La3+, and Ti4+. *Journal of Advanced Ceramics*, *9*(3), 329–338. https://doi.org/10.1007/s40145-020-0372-y

Murphy, D. B., & Davidson, M. W. (2013). *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging* (2nd ed). Wiley-Blackwell.

Obregón, S., & Rodríguez-González, V. (2022). Photocatalytic TiO2 thin films and coatings prepared by sol–gel processing: A brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *102*(1), 125–141. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5

Pavan, M., V, R., & Barron, A. (2024). *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. https://chem.libretexts.org/@go/page/182370

Phan, G., Viet, H. Q., & Dai Vuong, L. (2018). Low-temperature sintering of 0.96(K0.5Na0.5)NbO3-0.04LiNbO3 lead-free piezoelectric ceramics modified with CuO. *International Journal of Materials Research*, *109*, 1071–1076. https://doi.org/10.3139/146.111706

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Pierret, R. F. (2006a). *Semiconductor device fundamentals*. Pearson.

Qiao, L., Li, G., Tao, H., Wu, J., Xu, Z., & Li, F. (2020). Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free piezoelectric ceramic. *Ceramics International*, *46*(5), 5641–5644. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.009

Reynoso-Soto, E. A., Pérez-Sicairos, S., Reyes-Cruzaley, A. P., Castro-Riquelme, C. L., Félix-Navarro, R. M., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Núñez, G., & Lin-Ho, S. W. (2017). Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene Using Nanocrystalline TiO2 Photocatalyst Doped with Zn Ions. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *57*(4). https://doi.org/10.29356/jmcs.v57i4.193

Rubio-Marcos, F., Marchet, P., Merle-Méjean, T., & Fernandez, J. F. (2010). Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, *123*(1), 91–97. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.065

Ryu, J., Choi, J.-J., Hahn, B.-D., Park, D.-S., Yoon, W.-H., & Kim, K.-H. (2007). Fabrication and ferroelectric properties of highly dense lead-free piezoelectric (K0.5Na0.5)NbO3 thick films by aerosol deposition. *Applied Physics Letters*, *90*(15), 152901. https://doi.org/10.1063/1.2720751

Sahu, D. R. (Ed.). (2021). *Multifunctional Ferroelectric Materials*. IntechOpen.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Sanderson, J. (2020). Fundamentals of Microscopy. *Current Protocols in Mouse Biology*, *10*(2), e76. https://doi.org/10.1002/cpmo.76

Sando, D., Yang, Y., Paillard, C., Dkhil, B., Bellaiche, L., & Nagarajan, V. (2018). Epitaxial ferroelectric oxide thin films for optical applications. *Applied Physics Reviews*, *5*(4), 041108. https://doi.org/10.1063/1.5046559

Sang, Y., Liu, H., & Umar, A. (2015). Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. *ChemCatChem*, *7*(4), 559–573. https://doi.org/10.1002/cctc.201402812

Santos, N. C., & Castanho, M. A. R. B. (2004). An overview of the biophysical applications of atomic force microscopy. *Biophysical Chemistry*, *107*(2), 133–149. https://doi.org/10.1016/j.bpc.2003.09.001

Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. En M. M. Khan, D. Pradhan, & Y. Sohn (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 19–40). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2

Senes, N., Iacomini, A., Domingo, N., Enzo, S., Mulas, G., Cuesta-Lopez, S., & Garroni, S. (2018). Local Piezoelectric Behavior of Potassium Sodium Niobate Prepared by a Facile Synthesis via Water Soluble Precursors. *Physica Status Solidi (a)*, *215*(16), 1700921. https://doi.org/10.1002/pssa.201700921

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Simonov, A., & Goodwin, A. L. (2020). Designing disorder into crystalline materials. *Nature Reviews Chemistry*, *4*(12), 657–673. https://doi.org/10.1038/s41570-020-00228-3

Stefanov, B. I., Kaneva, N. V., Puma, G. L., & Dushkin, C. D. (2011). Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin films: Case of methylene blue degradation on TiO2 and nickel modified TiO2 under UV and visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *382*(1–3), 219–225. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.026

Stewart, M., Cain, M. G., & Hall, D. A. (1999). *Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*.

Sun, H., Liu, J., Wang, X., Zhang, Q., Hao, X., & An, S. (2017). (K,Na)NbO_3 ferroelectrics: A new class of solid-state photochromic materials with reversible luminescence switching behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, *5*(35), 9080–9087. https://doi.org/10.1039/C7TC03076B

Sun, Y., Guo, F., Lu, Q., & Zhao, S. (2018). Improved ferroelectric photovoltaic effect in Mn-doped lead-free K0.5Na0.5NbO3 films. *Ceramics International*, *44*(12), 13994–13998. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.250

Suryanarayana, C. & Norton, M. Grant. (2014). *X-ray Diffraction A Practical Approach*. Springer Verlag.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Talanov, M. V., Shilkina, L. A., Kisel', O. Yu., Bogdan, A. S., & Reznichenko, L. A. (2017). Formation of the structure and piezoelectric and dielectric properties of NaNbO3−KNbO3−CuNb2O6 solid solutions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, *81*(3), 345–347. https://doi.org/10.3103/S1062873817030352

Tan, W. K., Muto, H., Kawamura, G., Lockman, Z., & Matsuda, A. (2021). Nanomaterial Fabrication through the Modification of Sol–Gel Derived Coatings. *Nanomaterials*, *11*(1), Article 1. https://doi.org/10.3390/nano11010181

Téllez-Rojo, M. M., Bautista-Arredondo, L. F., Trejo-Valdivia, B., Cantoral, A., Estrada-Sánchez, D., Kraiem, R., Pantic, I., Rosa-Parra, A., Gómez-Acosta, L. M., Romero-Martínez, M., Cuevas-Nasu, L., Shamah-Levy, T., Fuller, R., & Tamayo-Ortiz, M. (2019). Reporte nacional de niveles de plomo en sangre y uso de barro vidriado en población infantil vulnerable. *Salud Pública de México*, *61*(6, nov-dic), Article 6, nov-dic. https://doi.org/10.21149/10555

Vaynzof, Y. (2020). The Future of Perovskite Photovoltaics—Thermal Evaporation or Solution Processing? *Advanced Energy Materials*, *10*(48), 2003073. https://doi.org/10.1002/aenm.202003073

Wang, K., & Li, J.-F. (2012). (K, Na)NbO3-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics*, *1*(1), 24–37. https://doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Wang, L., Ren, W., Yao, K., Goh, P. C., Shi, P., Wu, X., & Yao, X. (2010). Effect of Pyrolysis Temperature on $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Thick Films Derived from Polyvinylpyrrolidone-Modified Chemical Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, *93*(11), 3686–3690. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03965.x

Whittaker, E. J. W., & Muntus, R. (1970). Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *34*(9), 945–956. https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90077-3

Woolley, A. T., Cheung, C. L., Hafner, J. H., & Lieber, C. M. (2000). Structural biology with carbon nanotube AFM probes. *Chemistry & Biology*, *7*(11), R193–R204. https://doi.org/10.1016/S1074-5521(00)00037-5

Xing, Y., Cheng, J., Li, H., Lin, D., Wang, Y., Wu, H., & Pan, W. (2021). Electrospun Ceramic Nanofibers for Photocatalysis. *Nanomaterials*, *11*(12), 3221. https://doi.org/10.3390/nano11123221

Yan, X., Ren, W., Wu, X., Shi, P., & Yao, X. (2010). Lead-free (K, Na)NbO3 ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, *508*(1), 129–132. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.025

Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials*, *1*(12), 6657–6693. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Ye, Z., Kong, L., Chen, F., Chen, Z., Lin, Y., & Liu, C. (2018). A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes. *Optik, 164*, 345–354. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.030

Yun, Z., Aslam, A., Kanwal, S., Saeed, S., & Razzaque, A. (2023). Physio-chemical properties of HCP(U) and HEX(U) crystal structure lattice via eccentricity dependent chemical invariants. *Molecular Physics, 121*(13), e2202267. https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2202267

Zhang, H.-Y., Tang, Y.-Y., Shi, P.-P., & Xiong, R.-G. (2019). Toward the Targeted Design of Molecular Ferroelectrics: Modifying Molecular Symmetries and Homochirality. *Accounts of Chemical Research*, *52*(7), 1928–1938. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00677

Zhang, Y. J., Ideue, T., Onga, M., Qin, F., Suzuki, R., Zak, A., Tenne, R., Smet, J. H., & Iwasa, Y. (2019). Enhanced intrinsic photovoltaic effect in tungsten disulfide nanotubes. *Nature*, *570*(7761), 349–353. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1303-3

Zheng, L., Lin, C., Xu, H., Zou, S., & Masanori, O. (1997). Leakage behavior and distortion of the hysteresis loop in ferroelectric thin films. *Science in China Series E: Technological Sciences*, *40*(2), 126–134. https://doi.org/10.1007/BF02916944

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANEXOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Anexo 1. Alojamiento de la tesis en el repositorio Institucional

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis	APLICACIÓN DE PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DE KNN DOPADAS CON Cu EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.
Autor de la Tesis:	Luis Daniel García Peralta
ORCID:	https://orcid.org/0009-0004-6931-2720
Resumen de la Tesis:	Este estudio investiga la influencia del dopaje con cobre (Cu) en películas delgadas del sistema cerámico $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) sobre su rendimiento en la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, el objetivo principal es evaluar cómo diferentes concentraciones de Cu (0.25%, 0.5%, 1%) afectan las propiedades ferroeléctricas y fotocatalíticas de las películas, preparadas mediante el método sol-gel y depositadas por spin coating. La metodología incluyó la síntesis de KNN puro y dopado, seguido de una caracterización detallada usando difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), caracterización de curvas de histéresis, espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados revelaron que el dopaje con Cu mejora significativamente la densificación y la estructura cristalina de KNN, la concentración óptima de Cu fue del 1%, mostrando un band gap reducido y una degradación del azul de metileno de hasta el 35%, estos resultados sugieren que el dopaje con Cu optimiza las propiedades fotocatalíticas y ferroeléctricas del KNN, ofreciendo un enfoque prometedor para la degradación de contaminantes orgánicos en aplicaciones ambientales.
Palabras claves de la Tesis:	Dopaje con cobre en KNN, degradación fotocatalítica de azul de metileno, propiedades ferroeléctricas de KNN dopado, método sol-gel en cerámicas KNN, band Gap reducido en KNN.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Repositorio.

Referencias citadas:

Ahmadpoor, F., & Sharma, P. (2015). Flexoelectricity in two-dimensional crystalline and biological membranes. *Nanoscale*, *7*(40), 16555–16570. https://doi.org/10.1039/C5NR04722F

Ahn, C. W., Hwang, H.-I., Lee, K. S., Jin, B. M., Park, S., Park, G., Yoon, D., Cheong, H., Lee, H. J., & Kim, I. W. (2010). Raman Spectra Study of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ferroelectric Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*(9R), 095801. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.095801

Akkerman, Q. A., & Manna, L. (2020). What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters*, *5*(2), 604–610. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00039

Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, *12*(2), 205. https://doi.org/10.3390/min12020205

Aspnes, D. E. (1982). Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, *89*(3), 249–262. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90590-9

Bachiller Soria, L. (2021, noviembre 16). El impacto de la industria textil sobre el agua. *IAGUA*. https://www.iagua.es/blogs/laura-bachiller-soria/impacto-industria-textil-agua-1

Balke, N., Schenk, T., Stolichnov, I., & Gruverman, A. (2019). Piezoresponse Force Microscopy (PFM). En *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices* (pp. 291–316). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00014-0

Behzadifard, Z., Shariatinia, Z., & Jourshabani, M. (2018). Novel visible light driven CuO/SmFeO3 nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activities for degradation of organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, *262*, 533–548. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.126

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.

Bruncková, H., Medvecký, Ľ., & Hvizdoš, P. (2012). Effect of substrate on phase formation and surface morphology of sol-gel lead-free KNbO3, NaNbO3, and K0.5Na0.5NbO3 thin films. *Chemical Papers*, *66*(8). https://doi.org/10.2478/s11696-012-0190-y

Chen, Z., D'Alfonso, A. J., Weyland, M., Taplin, D. J., Allen, L. J., & Findlay, S. D. (2015). Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, *157*, 21–26. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.05.010

Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray diffraction* (3. ed., new internat. ed). Pearson Education.

Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepp, Z. (2016). The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, *3*(2), 91–112. https://doi.org/10.1039/C5MH00260E

Ding, W., Lu, J., Tang, X., Kou, L., & Liu, L. (2023). Ferroelectric Materials and Their Applications in Activation of Small Molecules. *ACS Omega*, *8*(7), 6164–6174. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06828

Dong, S., Guo, F., Long, W., Li, X., Fang, P., Dai, Z., & Xi, Z. (2020). Enhanced piezoelectric and electric field induced stain response in Bi0.5Na0.5TiO3Ba(Zr0.055Ti0.945)O3 ceramics modified by (K0.5Na0.5)NbO3. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(16), 13979–13986. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03957-9

Emslie, A. G., Bonner, F. T., & Peck, L. G. (1958). Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics*, *29*(5), 858–862. https://doi.org/10.1063/1.1723300

Eom, Min Sik, Kim, Sudeok, 서성혁, & Han, Min Su. (2012). Quencher-free Oligonucleotide-based Fluorescent Probe for Pb^{2+} Ions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *33*(1), 316–318. https://doi.org/10.5012/BKCS.2012.33.1.316

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9

Grosso, D., Boissière, C., & Faustini, M. (2015). Thin Film Deposition Techniques. En D. Levy & M. Zayat (Eds.), *The Sol-Gel Handbook* (1a ed., pp. 277–316). Wiley. https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch09

Gruverman, A., Auciello, O., & Tokumoto, H. (1998). IMAGING AND CONTROL OF DOMAIN STRUCTURES IN FERROELECTRIC THIN FILMS VIA SCANNING FORCE MICROSCOPY. *Annual Review of Materials Science*, *28*(1), 101–123. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.101

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Guo, R., Liu, M., Xing, Y., Bai, T., Zhao, C., Huang, H., & Zhang, H. (2023)Piezoelectrically enhanced photocatalysis of KxNa1−xNbO3 (KNN) microstructures for efficient water purification. *Nanoscale*, *15*(15), 6920–6933. https://doi.org/10.1039/D2NR07311K

Güthner, P., & Dransfeld, K. (1992). Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, *61*(9), 1137–1139. https://doi.org/10.1063/1.107693

Guyonnet, J. (2014). *Ferroelectric Domain Walls: Statics, Dynamics, and Functionalities Revealed by Atomic Force Microscopy*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05750-7

Hafner, J. H., Cheung, C.-L., Woolley, A. T., & Lieber, C. M. (2001). Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, *77*(1), 73–110. https://doi.org/10.1016/S0079-6107(01)00011-6

Ii, S. (2012). Nanoscale Chemical Analysis in Various Interfaces with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. En S. K. Sharma (Ed.), *X-Ray Spectroscopy*. InTech. https://doi.org/10.5772/31645

Isari, A. A., Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S., & Kakavandi, B. (2018). Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO2 anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO2/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. *Applied Surface Science*, *462*, 549–564. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.133

Ishida, K. (2021). Creation of ultra-flexible organic piezoelectric film for in vivo power generation. *Impact*, *2021*(1), 36–38. https://doi.org/10.21820/23987073.2021.1.36

I-V Curve Measurement | Diode, Solar Cell & Resistor IV Curves. (s/f). Ossila. Recuperado el 14 de julio de 2024, de https://www.ossila.com/pages/iv-curves-measurement

Kengo Moribayashi. (2012). *The Interaction of High Brightness X-Rays with Clusters or Bio-Molecules*. INTECH Open Access Publisher.

Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, *14*(2), Article 2. https://doi.org/10.3390/w14020242

Universidad Autónoma de Tabasco.

Khan, M. A., Nadeem, M. A., & Idriss, H. (2016). Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. *Surface Science Reports*, *71*(1), 1–31. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.001

Kisch, H. (Ed.). (2014). *Semiconductor Photocatalysis* (1a ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9783527673315

Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8th ed). Wiley.

Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(3), 2522–2565. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5

Korbel, S. (2012). *Atomistic modeling of Cu doping in the lead-free ferroelectric potassium sodium niobate*. Universit at Freiburg im Breisgau.

Kroutvar, M., Ducommun, Y., Heiss, D., Bichler, M., Schuh, D., Abstreiter, G., & Finley, J. J. (2004). Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots. *Nature*, *432*(7013), 81–84. https://doi.org/10.1038/nature03008

Lee, M.-K., Kim, B.-H., & Lee, G.-J. (2023). Lead-Free Piezoelectric Acceleration Sensor Built Using a (K,Na)NbO3 Bulk Ceramic Modified by Bi-Based Perovskites. *Sensors*, *23*(2), 1029. https://doi.org/10.3390/s23021029

Levy, D. (Ed.). (2015). *The Sol-Gel handbook: Synthesis, characterization, and applications*. Wiley-VCH.

Li, W., Yue, J., Hua, F., Feng, C., Bu, Y., & Chen, Z. (2015). Enhanced visible light photocatalytic property of red phosphorus via surface roughening. *Materials Research Bulletin*, *70*, 13–19. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.009

Li, Y., Li, J., Yang, W., & Wang, X. (2020). Implementation of ferroelectric materials in photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale Horizons*, *5*(8), 1174–1187. https://doi.org/10.1039/d0nh00219d

Ling, S. J., Sanny, J., & Moebs, W. (2016). *University physics* (1a ed., Vol. 3). OpenStax College, Rice University.

Liu, J., & Pantelides, S. T. (2018). Mechanisms of Pyroelectricity in Three- and Two-Dimensional Materials. *Physical Review Letters*, *120*(20), 207602. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.207602

Lun, M., Zhou, X., Hu, S., Hong, Y., Wang, B., Yao, A., Li, W., Chu, B., He, Q., Cheng, J., & Wang, Y. (2021). Ferroelectric K0.5Na0.5NbO3 catalysts

Universidad Autónoma de Tabasco. México

for dye wastewater degradation. *Ceramics International*, *47*(20), 28797–28805. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.040

Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. J. Wiley & sons.

Macleod, H. A. (2001). *Thin-film optical filters* (3rd ed). Institute of Physics Pub.

Meyerhofer, D. (1978). Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, *49*(7), 3993–3997. https://doi.org/10.1063/1.325357

Montero-Tavera, C., Durruthy-Rodríguez, M. D., Cortés-Vega, F. D., & Yañez-Limón, J. M. (2020). Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the K0.5Na0.5NbO3 system doped with Li+, La3+, and Ti4+. *Journal of Advanced Ceramics*, *9*(3), 329–338. https://doi.org/10.1007/s40145-020-0372-y

Murphy, D. B., & Davidson, M. W. (2013). *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging* (2nd ed). Wiley-Blackwell.

Obregón, S., & Rodríguez-González, V. (2022). Photocatalytic TiO2 thin films and coatings prepared by sol–gel processing: A brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *102*(1), 125–141. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5

Pavan, M., V, R., & Barron, A. (2024). *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. https://chem.libretexts.org/@go/page/182370

Phan, G., Viet, H. Q., & Dai Vuong, L. (2018). Low-temperature sintering of 0.96(K0.5Na0.5)NbO3-0.04LiNbO3 lead-free piezoelectric ceramics modified with CuO. *International Journal of Materials Research*, *109*, 1071–1076. https://doi.org/10.3139/146.111706

Pierret, R. F. (2006a). *Semiconductor device fundamentals*. Pearson.

Qiao, L., Li, G., Tao, H., Wu, J., Xu, Z., & Li, F. (2020). Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free piezoelectric ceramic. *Ceramics International*, *46*(5), 5641–5644. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.009

Reynoso-Soto, E. A., Pérez-Sicairos, S., Reyes-Cruzaley, A. P., Castro-Riquelme, C. L., Félix-Navarro, R. M., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Núñez, G., & Lin-Ho, S. W. (2017). Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene Using Nanocrystalline TiO2 Photocatalyst Doped with Zn Ions. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *57*(4). https://doi.org/10.29356/jmcs.v57i4.193

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Rubio-Marcos, F., Marchet, P., Merle-Méjean, T., & Fernandez, J. F. (2010). Role of sintering time, crystalline phases and symmetry in the piezoelectric properties of lead-free KNN-modified ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, *123*(1), 91–97. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.065

Ryu, J., Choi, J.-J., Hahn, B.-D., Park, D.-S., Yoon, W.-H., & Kim, K.-H. (2007). Fabrication and ferroelectric properties of highly dense lead-free piezoelectric (K0.5Na0.5)NbO3 thick films by aerosol deposition. *Applied Physics Letters*, *90*(15), 152901. https://doi.org/10.1063/1.2720751

Sahu, D. R. (Ed.). (2021). *Multifunctional Ferroelectric Materials*. IntechOpen.

Sanderson, J. (2020). Fundamentals of Microscopy. *Current Protocols in Mouse Biology*, *10*(2), e76. https://doi.org/10.1002/cpmo.76

Sando, D., Yang, Y., Paillard, C., Dkhil, B., Bellaiche, L., & Nagarajan, V. (2018). Epitaxial ferroelectric oxide thin films for optical applications. *Applied Physics Reviews*, *5*(4), 041108. https://doi.org/10.1063/1.5046559

Sang, Y., Liu, H., & Umar, A. (2015). Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. *ChemCatChem*, *7*(4), 559–573. https://doi.org/10.1002/cctc.201402812

Santos, N. C., & Castanho, M. A. R. B. (2004). An overview of the biophysical applications of atomic force microscopy. *Biophysical Chemistry*, *107*(2), 133–149. https://doi.org/10.1016/j.bpc.2003.09.001

Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. En M. M. Khan, D. Pradhan, & Y. Sohn (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 19–40). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2

Senes, N., Iacomini, A., Domingo, N., Enzo, S., Mulas, G., Cuesta-Lopez, S., & Garroni, S. (2018). Local Piezoelectric Behavior of Potassium Sodium Niobate Prepared by a Facile Synthesis via Water Soluble Precursors. *Physica Status Solidi (a)*, *215*(16), 1700921. https://doi.org/10.1002/pssa.201700921

Simonov, A., & Goodwin, A. L. (2020). Designing disorder into crystalline materials. *Nature Reviews Chemistry*, *4*(12), 657–673. https://doi.org/10.1038/s41570-020-00228-3

Stefanov, B. I., Kaneva, N. V., Puma, G. L., & Dushkin, C. D. (2011). Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

films: Case of methylene blue degradation on TiO2 and nickel modified TiO2 under UV and visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *382*(1–3), 219–225. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.026

Stewart, M., Cain, M. G., & Hall, D. A. (1999). *Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*.

Sun, H., Liu, J., Wang, X., Zhang, Q., Hao, X., & An, S. (2017). (K,Na)NbO_3 ferroelectrics: A new class of solid-state photochromic materials with reversible luminescence switching behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, *5*(35), 9080–9087. https://doi.org/10.1039/C7TC03076B

Sun, Y., Guo, F., Lu, Q., & Zhao, S. (2018). Improved ferroelectric photovoltaic effect in Mn-doped lead-free K0.5Na0.5NbO3 films. *Ceramics International*, *44*(12), 13994–13998. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.250

Suryanarayana, C. & Norton, M. Grant. (2014). *X-ray Diffraction A Practical Approach*. Springer Verlag.

Talanov, M. V., Shilkina, L. A., Kisel', O. Yu., Bogdan, A. S., & Reznichenko, L. A. (2017). Formation of the structure and piezoelectric and dielectric properties of NaNbO3−KNbO3−CuNb2O6 solid solutions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, *81*(3), 345–347. https://doi.org/10.3103/S1062873817030352

Tan, W. K., Muto, H., Kawamura, G., Lockman, Z., & Matsuda, A. (2021). Nanomaterial Fabrication through the Modification of Sol–Gel Derived Coatings. *Nanomaterials*, *11*(1), Article 1. https://doi.org/10.3390/nano11010181

Téllez-Rojo, M. M., Bautista-Arredondo, L. F., Trejo-Valdivia, B., Cantoral, A., Estrada-Sánchez, D., Kraiem, R., Pantic, I., Rosa-Parra, A., Gómez-Acosta, L. M., Romero-Martínez, M., Cuevas-Nasu, L., Shamah-Levy, T., Fuller, R., & Tamayo-Ortiz, M. (2019). Reporte nacional de niveles de plomo en sangre y uso de barro vidriado en población infantil vulnerable. *Salud Pública de México*, *61*(6, nov-dic), Article 6, nov-dic. https://doi.org/10.21149/10555

Vaynzof, Y. (2020). The Future of Perovskite Photovoltaics—Thermal Evaporation or Solution Processing? *Advanced Energy Materials*, *10*(48), 2003073. https://doi.org/10.1002/aenm.202003073

Wang, K., & Li, J.-F. (2012). (K, Na)NbO3-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement. *Journal of Advanced Ceramics*, *1*(1), 24–37. https://doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3

Universidad Autónoma de Tabasco. México

Wang, L., Ren, W., Yao, K., Goh, P. C., Shi, P., Wu, X., & Yao, X. (2010). Effect of Pyrolysis Temperature on $K_{0.5}$ $Na_{0.5}$ NbO_3 Thick Films Derived from Polyvinylpyrrolidone-Modified Chemical Solution. *Journal of the American Ceramic Society*, *93*(11), 3686–3690. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03965.x

Whittaker, E. J. W., & Muntus, R. (1970). Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *34*(9), 945–956. https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90077-3

Woolley, A. T., Cheung, C. L., Hafner, J. H., & Lieber, C. M. (2000). Structural biology with carbon nanotube AFM probes. *Chemistry & Biology*, *7*(11), R193–R204. https://doi.org/10.1016/S1074-5521(00)00037-5

Xing, Y., Cheng, J., Li, H., Lin, D., Wang, Y., Wu, H., & Pan, W. (2021). Electrospun Ceramic Nanofibers for Photocatalysis. *Nanomaterials*, *11*(12), 3221. https://doi.org/10.3390/nano11123221

Yan, X., Ren, W., Wu, X., Shi, P., & Yao, X. (2010). Lead-free (K, Na)NbO3 ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, *508*(1), 129–132. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.025

Yang, X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials*, *1*(12), 6657–6693. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345

Ye, Z., Kong, L., Chen, F., Chen, Z., Lin, Y., & Liu, C. (2018). A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes. *Optik*, *164*, 345–354. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.030

Yun, Z., Aslam, A., Kanwal, S., Saeed, S., & Razzaque, A. (2023). Physio-chemical properties of HCP(U) and HEX(U) crystal structure lattice via eccentricity dependent chemical invariants. *Molecular Physics*, *121*(13), e2202267. https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2202267

Zhang, H.-Y., Tang, Y.-Y., Shi, P.-P., & Xiong, R.-G. (2019). Toward the Targeted Design of Molecular Ferroelectrics: Modifying Molecular Symmetries and Homochirality. *Accounts of Chemical Research*, *52*(7), 1928–1938. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00677

Zhang, Y. J., Ideue, T., Onga, M., Qin, F., Suzuki, R., Zak, A., Tenne, R., Smet, J. H., & Iwasa, Y. (2019). Enhanced intrinsic photovoltaic effect in

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

tungsten disulfide nanotubes. *Nature*, *570*(7761), 349–353. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1303-3

Zheng, L., Lin, C., Xu, H., Zou, S., & Masanori, O. (1997). Leakage behavior and distortion of the hysteresis loop in ferroelectric thin films. *Science in China Series E: Technological Sciences*, *40*(2), 126–134. https://doi.org/10.1007/BF02916944

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.