



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN
EN ENERGÍAS RENOVABLES**

TESIS

**“Efectos de la temperatura y tiempo en el
depósito de películas delgadas de ZnO por baño
químico para aplicaciones fotocatalíticas”**

PRESENTA:

RIGOBERTO ADRIÁN CASTILLO BURGOS

Director:

Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño

24 de febrero del 2021



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS
SECRETARÍA GENERAL
DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES
DEPARTAMENTO DE CERTIFICACIÓN ESCOLAR
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Lugar: Tuxtla Gutierrez, Chiapas.
Fecha: 2 de febrero de 2022

C. Rigoberto Adrián Castillo Burgos

Pasante del Programa Educativo de: Licenciatura en Ingeniería en Energías Renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:
Efectos de la temperatura y tiempo en el depósito de películas delgadas de ZnO por baño químico para aplicaciones fotocatalíticas

En la modalidad de: Defensa de Tesis

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores

Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño

Dr. Jorge Alberto Borrego Perez

Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos

Firmas:


Ccp. Expediente

Agradecimientos

Al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables por permitirme realizar mis estudios de licenciatura.

Al Dr. Jorge Alberto Borrego Pérez por sus observaciones y apoyo en la realización de la tesis.

A la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos por sus observaciones y apoyo en la realización de la tesis.

En especial un agradecimiento al Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, no solo por todo el conocimiento y apoyo en la realización de la investigación y redacción de la tesis, si no también por ser un amigo, tener un consejo cuando lo llegué a necesitar y tener paciencia conmigo.

Dedicatoria

A mi madre y a mi bisabuela.

Toda la gloria a ellas.

ABSTRACT

It was possible to optimize the deposition of ZnO by chemical bath in thin films, finding the temperature relationship taken from 50 °C to 80 °C and the time relationship which was from 1 hour to 6 hours, determining that at 70 °C and 2 hours, ZnO is found in its pure hexagonal phase.

Depositions were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscope (AFM) and Ultraviolet-Visible Electroscopy (Uv-VIS) and the photocatalytic activity of the pure ZnO photocatalysts was investigated by evaluating the degradation of methylene blue (MB) in solution, under UV irradiation.

Comparing the pure depositions of ZnO with the others where Zinc Hydroxide was present, the latter reduced the MB amounts by 100% in 240 minutes, while the pure ZnO achieved 79%.

The results indicated that the composition, as well as the surface, substantially influenced the photocatalytic activity of Zinc Hydroxide compared to pure ZnO.

RESUMEN

Se depositó ZnO en películas delgadas por medio baño químico para su optimización, experimentando con las variables tiempo y temperatura, las temperaturas de síntesis se realizaron en el rango de temperatura de 50 C hasta 80 C y las de tiempo desde 1 hasta 6 horas. Determinando que en 70 °C y 2 horas se encuentra ZnO en puro en su fase hexagonal.

Los depósitos se caracterizaron por medio de los equipos de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) y Electroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis). La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de ZnO se investigaron evaluando la degradación de azul de metileno (AM) en solución, bajo irradiación UV.

Comparando el deposito de ZnO puro con los demás donde había presencia de Hidroxido de Zinc, este último redujo las cantidades de AM en un 100% en 240 minutos mientras que el ZnO puro logró un 79%.

Los resultados indicaron que la composición, así como la superficie, influyeron sustancialmente en la actividad fotocatalítica del Hidróxido de Zinc a comparación de ZnO puro.

ÍNDICE

ÍNDICE DE IMAGENES	8
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE GRÁFICAS	10
INTRODUCCIÓN	11
REFERENCIAS	13
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS PARTICULARES	14
1. MARCO TEÓRICO	15
1.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	15
1.1.1 Procesos de tratamiento	15
1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	16
1.2.1. Clasificación de procesos de oxidación avanzada	16
1.2.2. Fotocatálisis heterogénea.....	17
1.3. SEMICONDUCTORES	18
1.3.1. Teoría de bandas.....	19
1.4. PELÍCULAS DELGADAS	20
1.4.1. Óxido de Zinc	21
1.4.2. Estructura del cristal	21
1.5. MÉTODOS DE DEPÓSITO	22
1.5.1. Baño químico	23
1.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	24
1.6.1. Difracción de Rayos X	25
1.6.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	27
1.6.3. Microscopía de Fuerza Atómica	29
1.7. FOTODEGRADACIÓN	29
REFERENCIAS	31
2. ANTECEDENTES	36

2.1.	PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO	36
2.2.	FOTOCATÁLISIS CON ZnO.....	38
	REFERENCIAS	40
3.	<i>METODOLOGÍA.....</i>	42
3.1.	PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO	42
3.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO.....	42
3.2.1.	Difracción de rayos x (DRX).....	42
3.2.2.	Espectroscopia UV-Visible (UV-VIS)	42
3.2.3.	Microscopia de fuerza atómica.....	43
3.3.	FOTO DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO	43
	REFERENCIAS	46
4.	<i>RESULTADOS.....</i>	47
4.1.	PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS A DIFERENTES TIEMPOS	
	47	
4.1.1.	Análisis Estructural	47
4.1.2.	Análisis Óptico	49
4.2.	PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS A DIFERENTES	
	TEMPERATURAS.....	50
4.2.1.	Análisis Estructural	50
4.2.2.	Análisis Óptico	52
4.2.3.	Análisis Morfológico.....	54
4.3.	FOTOCATÁLISIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO	56
4.3.1.	Fotodegradación De Azul de Metileno.....	56
4.3.2.	Eficiencia de Foto-degradación	57
	REFERENCIAS	59
5.	<i>CONCLUSIONES.....</i>	60
	REFERENCIAS	62
	<i>TRABAJO A FUTURO</i>	63
	<i>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</i>	64

ÍNDICE DE IMAGENES

Imagen 1 Procesos de tratamientos de aguas residuales y su secuencia.	16
Imagen 2 Clasificación esquemática de los procesos de oxidación avanzados.....	17
Imagen 3 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso.....	18
Imagen 4 Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes	20
Imagen 5 Ejemplos de diferentes aplicaciones que aprovechan los materiales de una película fina intercalada, electrónica y propiedades ópticas a través de diferentes arquitecturas de dispositivos.	21
Imagen 6 Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico.....	26
Imagen 7 Diagrama de un microscopio de fuerza atómica	29
Imagen 8 Representación esquemática del mecanismo de fotodegradación propuesto	30
Imagen 9 Representación de las estructuras cristalinas del ZnO	22
Imagen 10 Imágenes del AFM de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Esquema de los procesos de depósito de películas delgadas.....	23
Tabla 2 Información de ventajas, desventajas y parámetros del baño químico	24
Tabla 3 Analisis estructural de diferentes tiempos de depósito del ZnO	48

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1 Absorbancia vs concentración de la fotólisis de azul de metileno	44
Gráfica 2 Fotólisis del Azul de Metileno	45
Gráfica 3 Patrones de rayos X de las películas delgadas de ZnO depositadas en diferentes tiempos	47
Gráfica 4 Gráficas $(\alpha h\nu)^2$ en relación con a la energía del fotón ($h\nu$) de las películas delgadas de ZnO depositadas de 1 hr a 8 hrs. Los espectros de transmitancia se incluyen dentro del recuadro.....	49
Gráfica 5 Patrones de rayos X de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas	51
Gráfica 6 Gráficas $(\alpha h\nu)^2$ en relación con a la energía del fotón ($h\nu$) de las películas delgadas de ZnO depositadas a 50 °C, 60 °C, 70°C y 80°C respectivamente. Los espectros de transmitancia se incluyen dentro del recuadro.....	53
Gráfica 7 Absorbancias de las películas de ZnO depositadas a 50 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C, medidas a 300 min	56
Gráfica 8 Comparativo de las absorbancias a 300 min de las películas depositadas a diferentes temperatura.....	57
Gráfica 9 Porcentaje de degradación del azul de metileno de cada muestra dopada con diferentes temperaturas de depósito a lo largo de diferentes intervalos de tiempo.	57

INTRODUCCIÓN

La industria, la sociedad y otros sectores contaminan (con desechos orgánicos, tóxicos, tintes, etc.) los ríos, lagos, mantos acuíferos entre otras fuentes de agua, siendo la industria textil, después de la industria del petróleo, la segunda industria más contaminante del medio ambiente y sobre todo, de la que no se tiene tanta conciencia y tiene como principales impactos ambientales el alto consumo del agua potable y de la generación de aguas residuales con alta carga contaminante que se generan en los diversos procesos (Brañez, Marco; Gutierrez, Romulo; Perez, Ronald; Uribe, Carmen; Valle, 2018).

Una solución al problema es la fotodegradación a través de fotocatalizadores capaces de romper los productos contaminantes como pesticidas, metales pesados y colorantes, empleando la energía solar para la eliminación de estos en aguas residuales y provocando una serie de reacciones químicas que dan lugar al cambio de estado de oxidación de los metales pesados (Cobre, Cromo y Cadmio) y a la eliminación de compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas, (A. A. C. Villanueva et al., 2013) de tal forma que pasan de estar disueltos a una forma insoluble. (Giraldo et al., 2005)

Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que tiene un electrón libre (desapareado) y, por lo tanto, es inestable y altamente reactivo (superóxidos, aniones hidroxilo, peróxido de hidrógeno y oxígeno). Los radicales libres se forman cuando un enlace débil entre electrones se rompe y queda un número desigual. Esto significa que el electrón no está apareado, lo que lo hace químicamente reactivo. (Howard, 2019).

Los electrones fotogenerados son atrapados fácilmente por el O_2 absorbido en la superficie del catalizador o por oxígeno disuelto para producir radicales libres que, como agentes oxidantes fuertes, descomponen tintes orgánicos como azul de metileno y el naranja de metileno. (Phuruangrat, Mad-Ahin, Yayapao, Thongtem, & Thongtem, 2015)

Materiales como el Dióxido de Titanio (TiO_2), Óxido de Zinc (ZnO), Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$) entre otros, han demostrado tener propiedades adecuadas como múltiples estructuras porosas y mayor eficiencia para ser aplicados en el tratamiento de aguas residuales (Li, Yu, & Jaroniec, 2016)

El ZnO es un material de bajo costo, con brecha de energía ancha (~ 3.37 eV) ubicada en la región UV, con estabilidad térmica y baja resistividad así como con estructuras cristalinas compartidas: wurtzita B4, zinc blende B3 y sal de roca B1 (las "B" se otorgan debido a su

designación Strukturbericht, son designados a los elementos con dos con igual número de átomos) (Özgür et al., 2005).

Por tal motivo en este trabajo se propuso obtener películas delgadas de ZnO depositado por baño químico variando la temperatura y tiempo y evaluarlas en la fotodegradación de un colorante como el azul de metileno. Estudiando las características estructurales, morfológicas y ópticas de los compuestos de ZnO.

REFERENCIAS

Brañez, Marco; Gutierrez, Romulo; Perez, Ronald; Uribe, Carmen; Valle, P. (2018). Pollution of aquatic environments generated by textile industry. *Escuela Universitaria de Posgrado UNFV, Lima - Perú, V.XXIII*, 129–143. <https://doi.org/http://doi.org/10.24265/cmpus.2018.v23n26.03>

Villanueva, A. A. C., Flores, H. E., Sahagún, R., SILVA, Á. S., ZAMORA, H. D., Rojas, I. R., ... Alvarado, P. C. O. (2013). Depuración de aguas residuales municipales con humedales artificiales. *Universidad Politecnica de Cataluña, 1(3)*, 39–51.

Giraldo, G., Fernando, L., Mesa, P., Antonio, G., Fernando, L., Giraldo, G., ... Mesa, P. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. *Revista Lasallista de Investigación, 2(2)*, 21–25.

Howard, D. (2019, abril 30). What is a Free Radical? Sustraído de <https://www.dermalinstitute.com/article/37/>

Li, X., Yu, J., & Jaroniec, M. (2016). Hierarchical photocatalysts. *Chemical Society Reviews, 45(9)*, 2603–2636. <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics, 98(4)*, 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y caracterizar películas delgadas de ZnO por el método de baño químico para aplicaciones fotocatalíticas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Depositar películas delgadas de ZnO por el método de baño químico.
- Analizar los efectos de la temperatura y tiempo de depósito de las películas delgadas de ZnO.
- Caracterizar las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas de ZnO
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de las películas delgadas de ZnO a través de la fotodegradación de azul de metileno.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Los recursos hídricos en México, al igual que en el resto del mundo, se encuentran bajo una creciente y constante demanda. El crecimiento demográfico, la urbanización, el aumento en el consumo de agua en los hogares, la agricultura y la industria, han aumentado significativamente el uso global del agua. La falta de coordinación entre usuarios y autoridades, aunado a la falta de un adecuado tratamiento y reúso de las aguas residuales generadas; conducen a la sobre explotación del recurso, la contaminación de ecosistemas, la degradación de los suelos y a un impacto negativo sobre la calidad alimenticia.

Ante dicha problemática, el saneamiento de las aguas residuales adquiere más importancia para asegurar su recolección, transporte, tratamiento y adecuada disposición en los cuerpos receptores, en condiciones que no perjudiquen al medio ambiente y la salud de la población (Peña, Ducci, & Zamora, 2013).

1.1.1 Procesos de tratamiento

Los procesos de tratamiento de aguas residuales se desarrollaron por primera vez en respuesta a las condiciones adversas provocadas por la descarga de aguas residuales al medio ambiente y la preocupación por la salud pública. Además, a medida que las ciudades se hicieron más grandes, se dispuso de terrenos limitados para el tratamiento y eliminación de aguas residuales, principalmente mediante riego y filtración intermitente.

Por lo tanto, se desarrollaron otros métodos de tratamiento para acelerar las fuerzas de la naturaleza en condiciones controladas en instalaciones de tratamiento de tamaño comparativamente más pequeño (Rajasulochana & Preethy, 2016)(A. A. C. Villanueva et al., 2013).

En la imagen 1 se puede observar en orden consecutivo cada parte de los procesos de tratamientos, encontrándose dentro del paso 4 el proceso de oxidación avanzada en el cual se trabajó en esta investigación

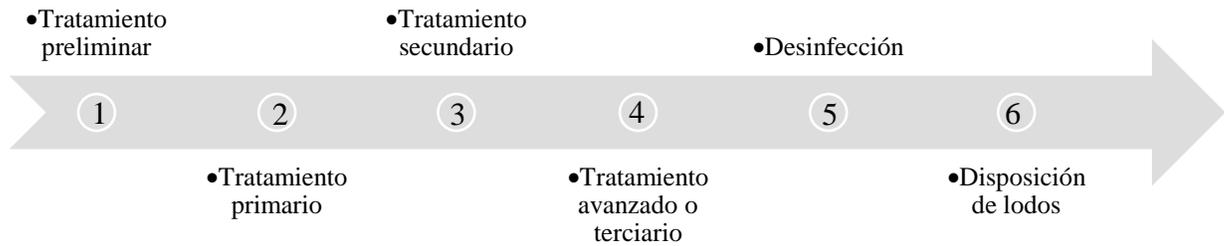


Imagen 1 Procesos de tratamientos de aguas residuales y su secuencia.

1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos de oxidación avanzada (POA), basados en la tecnología electroquímica, para la prevención y remediación de la contaminación ambiental. Estos métodos se basan en la generación electroquímica de un oxidante muy potente, como el radical hidroxilo OH^\cdot en solución, que luego es capaz de romper los orgánicos hasta su mineralización. Los POA incluyen procesos heterogéneos como los métodos de oxidación anódica y fotoelectrocatalisis, en los que los OH^\cdot se generan en la superficie del ánodo ya sea electroquímicamente o fotoquímicamente, y procesos homogéneos como electro-Fenton, fotoelectro-Fenton y sonoelectrólisis, en los cuales los OH^\cdot se producen en la solución a granel (Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014)

1.2.1. Clasificación de procesos de oxidación avanzada

En las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, los POA generalmente se refieren a un subconjunto específico de procesos que involucran peróxido de hidrógeno (H_2O_2), Ozono (O_3) y luz ultravioleta como se muestra en la imagen 2

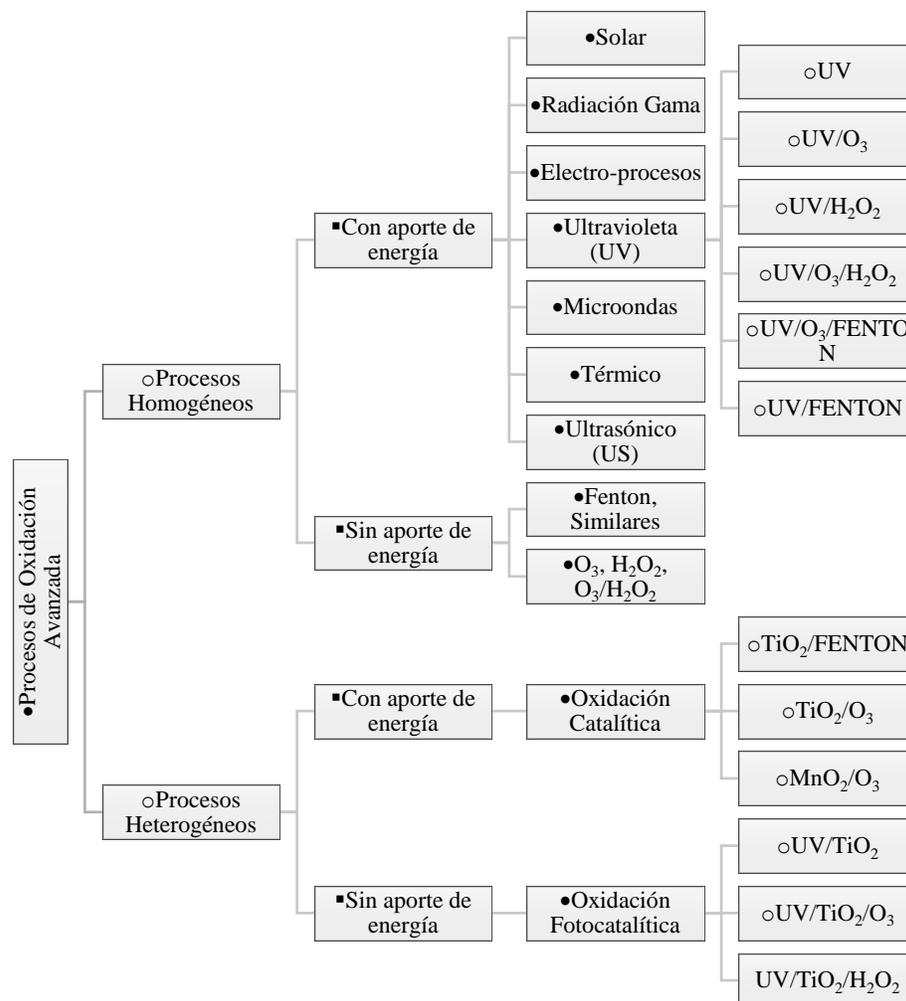


Imagen 2 Clasificación esquemática de los procesos de oxidación avanzados. (Hamad, Mehrvar, & Dhib, 2019)

1.2.2. Fotocatálisis heterogénea

Lo que denomina a una fotocatalisis heterogénea es cuando el fotocatalizador y el reactivo químico no están en la misma fase (Divyapriya, Nambi, & Senthilnathan, 2016)

Este proceso avanzado de oxidación está definido como la aceleración de una fotoreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual como se muestra en la imagen 3, al ser activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares de electrón-hueco.

Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esta manera, el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Guarín Llanes & Mera Benavides, 2011).

En la región interfacial entre el sólido y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor. (Domènech, Jardim, & Litter, 2001)

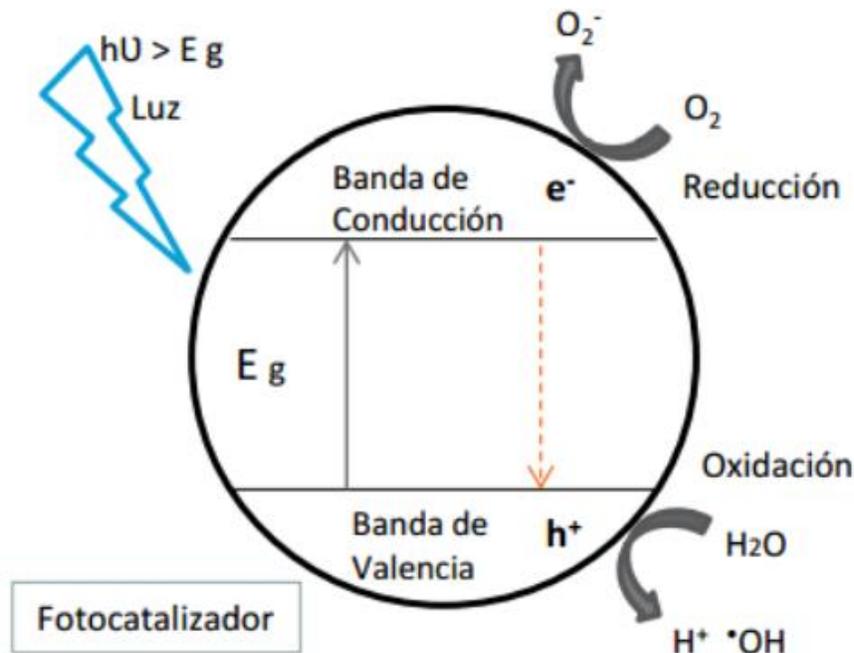


Imagen 3 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso (Lianos, 2011)

1.3. SEMICONDUCTORES

Eléctricamente, podemos dividir todos los materiales en tres clasificaciones, relacionadas con la capacidad de un material específico para transportar corriente eléctrica. Los conductores son aquellos materiales que contienen muchos electrones libres; electrones que no están unidos a sitios específicos dentro del material y, por lo tanto, son libres de moverse y constituyen una corriente. Un aislante, por otro lado, no tiene electrones móviles y, por lo tanto, no puede sostener una corriente eléctrica. Los semiconductores son aquellos materiales cuya capacidad para transportar una corriente eléctrica se encuentra entre estos dos extremos (Neville, 1995).

Los semiconductores tienen el mismo tipo de estructura de banda que un aislante, pero la brecha de energía es mucho menor, del orden de 1 eV (Serway & John W. Jewett, 2007).

Los semiconductores dopados son aquellos en los que se ha introducido una impureza en un material intrínseco muy puro. La naturaleza de la impureza depende del tipo de semiconductor requerido:

1. Tipo n: Se pueden agregar impurezas con cinco electrones de valencia para producir un tipo negativo de semiconductor. Estas impurezas se denominan "donantes", ya que el electrón adicional se libera muy fácilmente dentro de la matriz. En el semiconductor de tipo n, los electrones libres son los portadores de corriente dominantes.

2. Tipo p: el semiconductor de tipo p es aquel en el que las impurezas agregadas tienen solo tres electrones de valencia. Estas impurezas se denominan "receptores" y producen un tipo positivo de semiconductor dentro del cual la conducción por huecos es la portadora de corriente dominante (Fraser, 1994).

En la reacción de Oxidación Foto-catalítica (OFC), los semiconductores de óxido de metal puro o dopado (p. Ej., TiO_2 , ZnO , CdS , TiO_2 dopado con Fe (III)) se usan comúnmente como foto-catalizadores.

Un paso importante de la fotoreacción es la formación de pares electrón-hueco que necesitan energía para superar la brecha de energía entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). Cuando la energía provista (fotón) es mayor que el intervalo de banda, los pares de electrón-hueco se crean en el semiconductor, y la carga se transferirá entre pares de electrón-hueco y especies absorbidas (reactivos) en la superficie del semiconductor, luego sucede la foto-oxidación (Zhao & Yang, 2003).

1.3.1. Teoría de bandas

Existen dos enfoques, basados en la teoría de bandas, que nos permiten entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos. Estos enfoques son capaces de explicar, por ejemplo, las diferencias tan enormes en las resistividades eléctricas en los materiales. Uno de ellos es la teoría de F. Bloch (1928), la cual establece que los electrones de valencia en un metal se encuentran sujetos a un potencial no constante (periódico) y cuya periodicidad es impuesta por la estructura cristalina. El otro, la teoría de W. Heitler y F. London, considera los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados, cuando dichos átomos se encuentran agrupados en un cristal (átomos inter-actuantes). Un tratamiento riguroso de la teoría de bandas, requiere de la aplicación de la mecánica cuántica, en cualquiera de los dos enfoques.

El de Heitler y London, sin embargo, permite una explicación cualitativa más clara de los fenómenos involucrados en la teoría de bandas, por lo cual nos centraremos en esta teoría. Los materiales pueden clasificarse, de acuerdo con su resistividad, en conductores, semiconductores y aislantes (Farrera G., 2010).

En la imagen 4 se aprecia como los aislantes tienen una banda de valencia completa y una alta energía de banda prohibida, lo que los hace tener una alta resistencia eléctrica. Los semiconductores tienen una banda de valencia completa y una alta energía de banda prohibida, lo que los hace tener una alta resistencia eléctrica.

Los semiconductores tienen una banda de valencia completa pero una energía de banda prohibida baja que les permite comportarse como conductores en presencia de radiación. Los conductores tienen una banda de valencia completa y una banda de conducción parcialmente llena, lo que los hace tener una baja resistencia eléctrica

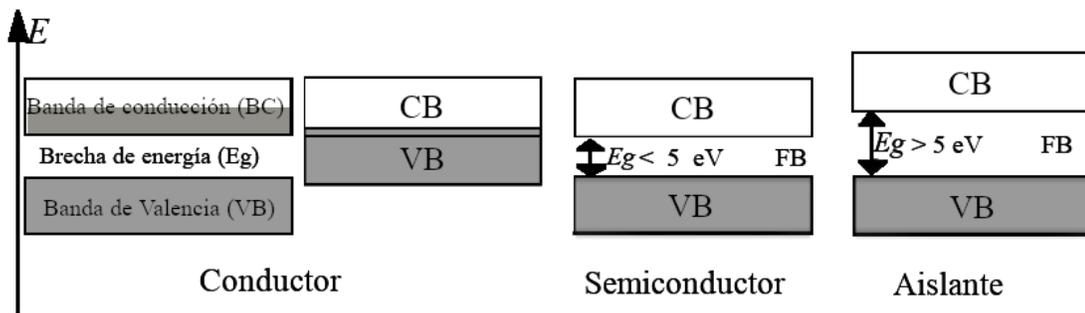


Imagen 4 Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes. (Quaschnig, 2005).

1.4. PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada se define como un material de primera dimensión creado por la condensación, una por una, de especies de materia atómicas / moleculares / iónicas. El grosor suele ser inferior a varios micrones. Las películas delgadas se diferencian de las películas gruesas. Una película gruesa se define como un material de baja dimensión creado al adelgazar un material tridimensional o al ensamblar grandes grupos / agregados / granos de especies atómicas/ moleculares/ iónicas (Wasa, Kitabatake, & Adachi, 2004).

Tecnologías de películas delgadas

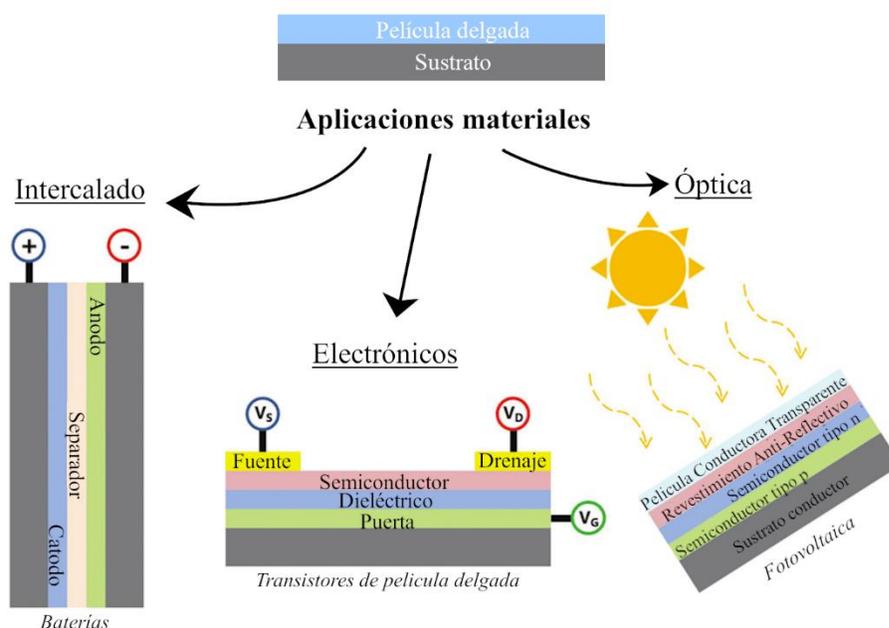


Imagen 5 Ejemplos de diferentes aplicaciones que aprovechan los materiales de una película fina intercalada, electrónica y propiedades ópticas a través de diferentes arquitecturas de dispositivos (Glynn & O'Dwyer, 2017).

1.4.1. Óxido de Zinc

Las nano-estructuras de óxido de zinc (ZnO) llevan mucho tiempo en la mira debido a sus propiedades intrigantes, como la brecha de energía directa (3.37 eV) a temperatura ambiente y su alto rendimiento eléctrico, óptico y piezoeléctrico (Son, Noh, & Park, 2016).

La principal ventaja de los materiales semiconductores de óxido es que se pueden depositar utilizando métodos de proceso de semiconductores convencionales, como la pulverización catódica (Sputtering) a temperatura ambiente, ya que su estructura amorfa permite las propiedades en los dispositivos sean uniformes en grandes áreas (Seok, Maeng, Kim, & Park, 2012).

1.4.2. Estructura del cristal

Últimamente existe un gran interés en los materiales semiconductores de óxido de zinc (ZnO), por la comunidad científica. El interés en ZnO se ve impulsado y motivado por sus perspectivas en aplicaciones de optoelectrónica debido a su brecha de energía amplia en la región espectral UV cercana y una gran energía de enlace de excitón libre de modo que los procesos de emisión excitónica pueden realizarse a temperatura ambiente o incluso por encima de ella. (Özgür et al., 2005)

Las estructuras cristalinas compartidas por ZnO son wurtzita B4, zinc blende B3 y sal de roca B1. La diferencia de electronegatividades entre el Zn y el O produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita.(Rivera, 2011) En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa.

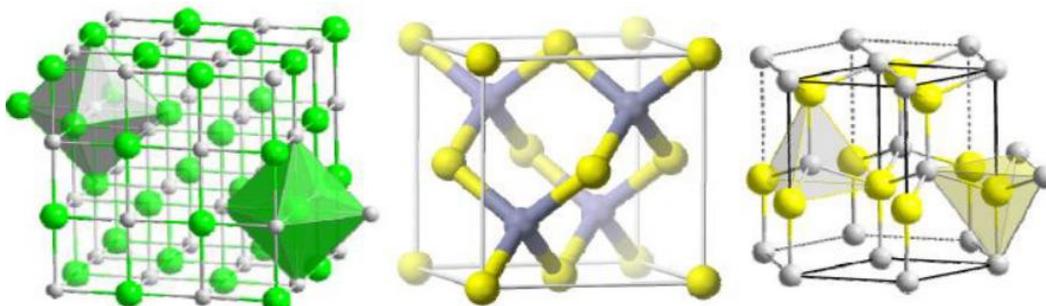


Imagen 6 Representación de las estructuras cristalinas del ZnO, a) Rocksalt, b) Zinblenda y c) Wurtzita

1.5. MÉTODOS DE DEPÓSITO

Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permite explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, así como sensado químico y biológico (Zanella, 2014).

Básicamente las tecnologías de los depositos son o puramente físicas o puramente químicas. No obstante, hay un gran abanico de procesos basados en descargas luminiscentes y «sputtering» reactivo que no se pueden considerar o puramente físicos o químicos, sino que, al intervenir en ellos tanto procesos químicos como físicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los métodos físico-químicos de deposición (Nieto, Fernandez, & Moure, 1994).

En la siguiente tabla se presentan diversos métodos de deposito divididos en métodos físicos y métodos químicos.

Tabla 1 Esquema de los procesos de depósito de películas delgadas (Moreno, 2015)

Deposito de Películas Delgadas	Proceso Químico	Sol-gel		
		Plating	Electroplating Electroless	
		CBD (Baño Químico)		
		CVD		
		MOCVD		
		PECVD		
		Térmico		
	Proceso Físico	Evaporación	Iónica	
			Ablación Laser	
			MBE	
		Sputtering	Haz de Electrones	
			Térmica	
			RF	
			DC	
		Magnetron		

1.5.1. Baño químico

El Deposito por Baño químico (DBQ) es uno de los métodos más simples, los únicos requisitos de estos métodos son un recipiente para contener la solución (generalmente una solución acuosa de productos químicos comunes), el sustrato sobre el que se va a realizar el deposito, un mecanismo de agitación y un baño termostatzado para mantener una temperatura específica y constante.

Este control de velocidad se puede lograr generando el sulfuro lentamente en la solución de depósito, por lo tanto la reacción se puede controlar mediante varios parámetros, en particular la concentración del precursor formador de sulfuro, la temperatura de la solución y el pH.

Aunque el DBQ se puede llevar a cabo tanto en soluciones ácidas como alcalinas, la mayoría de las reacciones del DBQ se han llevado a cabo en soluciones alcalinas (Mugle & Jadhav, 2016).

El depósito por baño químico se lleva a cabo principalmente en 4 etapas las cuales son la incubación, nucleación, el crecimiento, y la etapa final. Estas etapas se describen a continuación

1.-**Incubación:** En esta etapa los reactivos que conforman la reacción interactúan y llegan a un equilibrio químico, en esta etapa algunos compuestos se disocian y otros se complejan.

2.-**Nucleación:** Durante la nucleación el sustrato que se encuentra dentro del baño químico se cubre por una capa de núcleos, la cual está conformada por el precipitado del material a sintetizar.

3.-**Crecimiento:** Es cuando se lleva a cabo el mayor crecimiento de película sobre el sustrato, esto se debe a como se adsorben cada vez más iones de la solución, obteniendo como resultado una película con apariencia uniforme y continua.

4.-**Final:** El crecimiento en la etapa final se vuelve cada vez más lento hasta que la reacción termina debido al agotamiento de los reactivos.

Durante el proceso se lleva a cabo una reacción química por efecto de depósito por precipitación controlada, se sumergen los sustratos en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico y un agente complejante. La función del agente complejante es atrapar los iones metálicos en la mezcla de reacción e irlos liberando lentamente.

La tasa de depósito se puede controlar mediante el ajuste del pH, la temperatura del baño, la velocidad de la agitación y la concentración de los reactivos de la solución (Reyes Iñiguez, 2020).

Tabla 2 Información de ventajas, desventajas y parámetros del baño químico (Ashok et al., 2020)

Método de deposito	Ventajas	Desventajas	Parámetros Principales
Baño químico	Deposito de película dura, estable, uniforme y de bajo costo.	Desperdicio de solución, se requiere sustrato limpio	Temperatura de la solución, tiempo de agitación, concentración del material precursor, naturaleza del sustrato

1.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El desarrollo actual de la Nanociencia y la Nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de propiedades de materiales, tales como la

microscopia electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica. Además, es necesario conocer las propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de sus propiedades de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación (Vargas et al., 2013).

1.6.1. Difracción de Rayos X

Las técnicas de difracción de rayos X son algunas de las más útiles en la caracterización de materiales cristalinos, tales como metales, inter-metálicos, cerámicas, minerales, polímeros, plásticos u otros compuestos inorgánicos u orgánicos. Las técnicas de difracción de rayos X se pueden utilizar para identificar las fases presentes en las muestras, desde las materias primas de partida hasta el producto terminado y para proporcionar información sobre el estado físico de la muestra, como el tamaño de grano y la textura.

La identificación de fase se puede realizar en prácticamente todas las muestras monocristalinas o en polvo. También son útiles las mediciones del estado físico de una muestra que detectan diferencias con el cristal ideal.

Los rayos X son una porción del espectro electromagnético que tiene longitudes de onda de 10^{-10} a 10^{-8} m (1 a 10 Å), aunque solo se usa 0.3 a 2.5 Ångstrom (Å) para la difracción de rayos X. Como radiación electromagnética, los rayos X tienen propiedades de ondas y partículas. La derivación de todos los fenómenos dependientes del ángulo se basa en sus características de onda. Sin embargo, los detectores electrónicos miden las propiedades de los fotones, y las mediciones de intensidad se presentan como cuentas por segundo (ASM International Handbook Committee, 1998).

Para esto la ley de Bragg nos sirve ya que describe de manera simple como ocurre el fenómeno de la difracción, las condiciones y el ángulo en el cual inciden los rayos X.

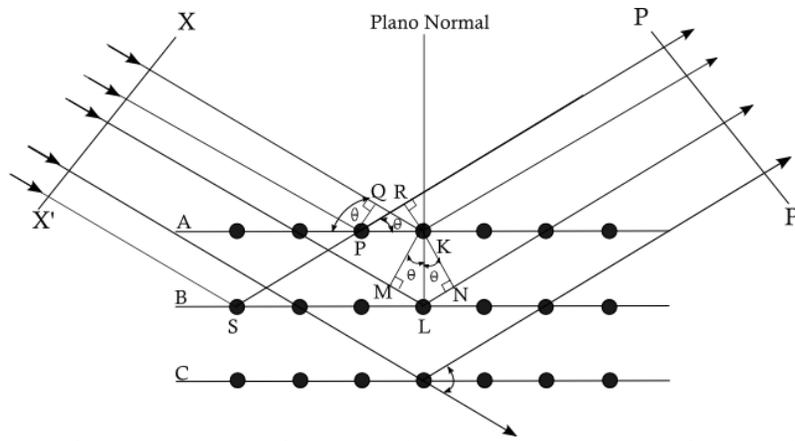


Imagen 7 Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico (De cullity, 2007)

En la Imagen 6, se ve como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos hkl con espacio interplanar d_{hkl} . La diferencia de camino recorrido del haz por los dos planos sucesivos viene dada de la ecuación 1.

$$AB + BC = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Y de ahí la condición para la difracción sea máxima:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2)$$

Donde:

n = un numero entero

λ = longitud de onda en ángstroms

d = espacio interatómico en ángstroms

θ = ángulo de difracción en grados

En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de cristal de la muestra, según la ecuación 3:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\text{cos}\theta} \quad (3)$$

Donde

λ = longitud de onda

θ = ángulo de Bragg

L = es el tamaño aparente de cristal que corresponde a la altura de columna promediada en volumen

β = es la anchura a media altura del pico (en radianes)

K = es la constante de Scherrer depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño

La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de cristal de forma habitual, especialmente para partículas nanométricas pequeñas, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm).

1.6.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia de absorción Ultravioleta/Visible (UV / Vis), es una opción importante a la fecha debido a que la instrumentación para espectrofotometría es relativamente barata y ampliamente disponible.

La espectroscopia de absorción ultravioleta / visible se puede utilizar como una herramienta cualitativa para identificar y caracterizar especies moleculares (incluidos los iones moleculares solvatados) y como una herramienta cuantitativa para evaluar las cantidades de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas presentes en varias muestras.

La región espectral de interés se extiende desde 200 a 800 nm. El extremo de alta energía de longitud de onda corta (200 nm) de esta región espectral se define por el hecho de que por debajo de 200 nm el oxígeno y el nitrógeno de la atmósfera comienzan a absorber la energía radiante.

La región por debajo de aproximadamente 185 nm se denomina ultravioleta de vacío; las trayectorias ópticas para experimentos en el vacío ultravioleta se evacúan o se purgan con un gas no absorbente, como el helio.

El extremo de baja energía de longitud de onda larga de la región espectral se define por el hecho de que el ojo ya no puede detectar luz en longitudes de onda más largas que el extremo rojo del espectro visible, cerca de 700 nm. (ASM International Handbook Committee, 1998)

La relación cuantitativa entre la energía de un fotón de luz y su longitud de onda es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Donde

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Joules · segundo (constante de Planck)

$c = 3 \times 10^8$ m/s (velocidad de la luz)

λ = la longitud de onda del fotón en nanómetros.

1.6.2.1. Ley de Lambert-Beer

Esta ley expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon * c \quad (5)$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará.

Por último, depende de ϵ , una constante de proporcionalidad, denominada coeficiente de extinción, que es específica de cada cromóforo. Como A es adimensional, las dimensiones de ϵ dependen de las de c y l . La segunda magnitud (l) se expresa siempre en cm mientras que la primera (c) se hace, siempre que sea posible, en molaridad (M), con lo que las dimensiones de ϵ resultan ser $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Este coeficiente así expresado, en términos de unidades de concentración molar (o un submúltiplo apropiado), se denomina coeficiente de extinción molar (ϵM).

Cuando, por desconocerse el peso molecular del soluto, la concentración de la disolución se expresa en otras unidades distintas de M , por ejemplo $g \cdot L^{-1}$, las dimensiones de ϵ resultan ser distintas, por ejemplo gramos (g^{-1}) · Litros (L) · Centímetros (cm^{-1}), y al coeficiente así expresado se denomina coeficiente de extinción específico (ϵs).

La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas; para valores de c altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc (Díaz et al., n.d.).

1.6.3. Microscopía de Fuerza Atómica

En la Microscopía de fuerza atómica (MFA) una muestra sólida en aire, líquido o vacío se escanea con una punta afilada ubicada a unos pocos Ångström (Å) de la superficie, para ello una corriente fluye entre los átomos de la superficie y los de la punta. Las fuerzas interatómicas entre los átomos de la superficie y los de la punta provocan la deflexión de un voladizo microfabricado. Debido a que la magnitud de la corriente de túnel depende en gran medida de la separación entre los átomos de la superficie y la punta, se pueden usar para trazar la topografía de la superficie con resolución atómica en las tres dimensiones. La corriente de tunelización en MFA también es una función de la estructura electrónica local, de modo que es posible la espectroscopia a escala atómica (Smith, 2012).

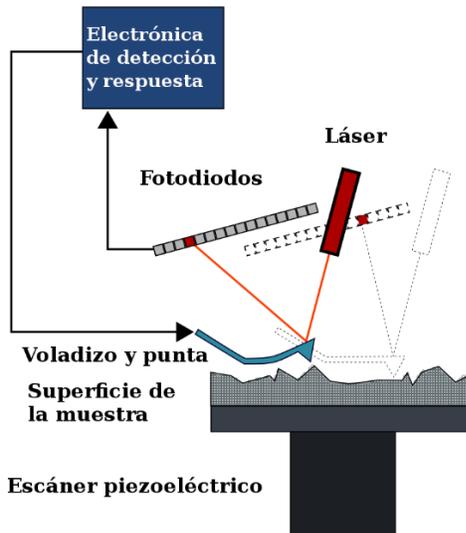


Imagen 8 Diagrama de un microscopio de fuerza atómica De Atomic_force_microscope_block_diagram_v2.svg:

Twispderivative work: AngelHerraez (talk) - Trabajo propio, Dominio público,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6661834>

1.7. FOTODEGRADACIÓN

La fotodegradación de los polímeros es inducida por acción de la luz y se atribuye a reacciones fotoquímicas que surgen de la absorción de la radiación UV por los grupos carbonilo presentes en la cadena principal del polímero. Los mecanismos de fotodegradación se expresan

principalmente por las reacciones de Norrish que transforman los polímeros por fotoionización (Norrish I) y la rotura de la unión molecular (Norrish II) (Niaounakis, 2013).

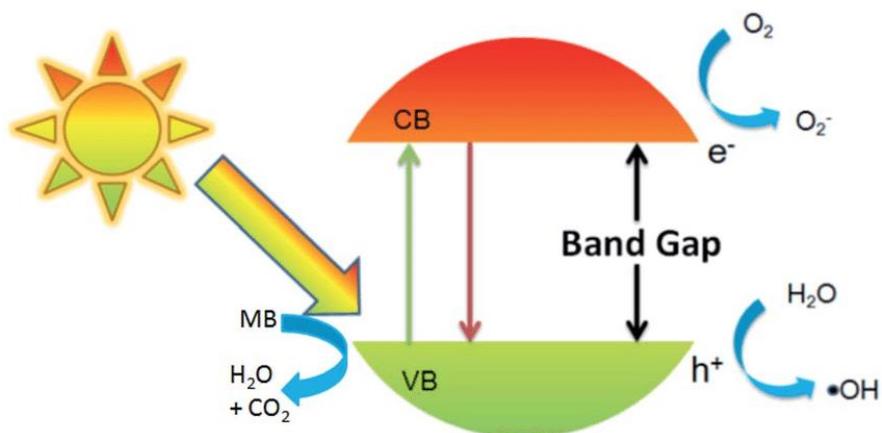


Imagen 9 Representación esquemática del mecanismo de fotodegradación propuesto (Husanu et al., 2017)

REFERENCIAS

Son, N. T., Noh, J. S., & Park, S. (2016). Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 379, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.107>

Seok, J., Maeng, W., Kim, H., & Park, J. (2012). Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. *Thin Solid Films*, 520(6), 1679–1693. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.018>

Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*, 38(5), 645–654. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)

Peña, M. E. D. La, Ducci, J., & Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42. <https://doi.org/IDB-TN-521>

Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>

Villanueva, A. A. C., Flores, H. E., Sahagún, R., SILVA, Á. S., ZAMORA, H. D., Rojas, I. R., ... Alvarado, P. C. O. (2013). Depuración de aguas residuales municipales con humedales artificiales. *Universidad Politecnica de Cataluña*, 1(3), 39–51.

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

Hamad, D., Mehrvar, M., & Dhib, R. (2019). Kinetic Modeling of Photodegradation of Water-Soluble Polymers in Batch Photochemical Reactor. In *Kinetic Modeling for Environmental Systems: Vol. i* (p. 38). <https://doi.org/10.5772/intechopen.82608>

Divyapriya, G., Nambi, I. M., & Senthilnathan, J. (2016). Nanocatalysts in fenton based advanced oxidation process for water and wastewater treatment. *Journal of Bionanoscience*, 10(5), 356–368. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1387>

Guarín Llanes, C. Y., & Mera Benavides, A. C. (2011). Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂ for Liquid Wastes Treatment with Presence of the Bromocresol Green Indicator. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79–88.

Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, (August 2016), 3–26.

Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>

Neville, R. C. (1995). Chapter III - Semiconductors. *Solar Energy Conversion (Second Edition)*, 71–118. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-044489818-0/50003-X>

Quaschnig, V 2007, Understanding renewable energy systems, Earthscan, London.

Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin Film Materials and Devices. *Thin Film Materials Technology*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/b978-081551483-1.50002-2>

Glynn, C., & O'Dwyer, C. (2017). Solution Processable Metal Oxide Thin Film Deposition and Material Growth for Electronic and Photonic Devices. *Advanced Materials Interfaces*, 4(2). <https://doi.org/10.1002/admi.201600610>

Fraser, C. J. (1994). Electrical and electronics principles. In *Mechanical Engineer's Reference Book* (Twelfth Ed). <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-1195-4.50006-3>

Farrera G., L. (2010). CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES. 1–8.

Serway, R. A., & John W. Jewett, J. (2007). *FÍSICA para ciencias e ingeniería con Física Moderna* (7ma ed.; S.A. de C.V. Cengage Learning Editores, ed.).

Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1), 2039–2039. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>

Nieto, E., Fernandez, F., & Moure, P. D. C. (1994). Cerámica y Vidrio Películas delgadas : fabricación y aplicaciones. *Boletín de La Sociedad de Ceramica y Vidrio*, 33(5), 245–258.

Moreno, A. L. (2015). *CARACTERIZACIÓN Y CINÉTICA DE DENSIFICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS PARA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS*. Retrieved from <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/handle/unison/181/lopezmorenoalejandrom.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Mugle, D., & Jadhav, G. (2016). Short review on chemical bath deposition of thin film and characterization. *AIP Conference Proceedings*, 1728. <https://doi.org/10.1063/1.4946648>

Reyes Iñiguez, E. (2020). Síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en sulfosales (Sn-Sb-S) por depósito por baño químico para aplicaciones fotovoltaicas (Universidad Autónoma de Nuevo León.). Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/20013/>

Ashok, A., Regmi, G., Romero-Núñez, A., Solis-López, M., Velumani, S., & Castaneda, H. (2020). Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(10), 7499–7518. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03024-3>

Vargas, Y., Obaya Valdivia, A. E., Vargas, G. I., Gómez-Vidales, V., Chávez, J., & García, A. (2013). Introducción a la caracterización de materiales , nanomateriales y catalizadores. *Revista Digital Universitaria*, 14(5), 1–13.

ASM International Handbook Committee. (1998). ASM Handbook: Materials Characterization, Volume 10. *Book*, 1310.

Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., ... Fiñana, I. T. (n.d.). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Retrieved from https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

Smith, G. C. (2012). Concise encyclopedia of materials characterization. *International Materials Reviews*, 39(1), 48–48. <https://doi.org/10.1179/095066094790150955>

Niaounakis, M. (2013). Definitions and Assessment of (Bio)degradation. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, 77–94. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3145-9.00002-6>

Husanu, E., Cappello, V., Pomelli, C. S., David, J., Gemmi, M., & Chiappe, C. (2017). Chiral ionic liquid assisted synthesis of some metal oxides. *RSC Advances*, 7(2), 1154–1160. <https://doi.org/10.1039/c6ra25736d>

Rivera, C. (2011). Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV. *Instituto Potosino de Investigación*, 01, 77.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

2. ANTECEDENTES

2.1. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO

El desarrollo de películas de ZnO ha tenido un auge por el cual ha sido estudiado sobre diferentes tipos de depósitos por diversas técnicas como sputtering, Deposito por Capa Atómica (DCA), Depósito de Laser Pulsado (DLP), Deposición Química de Vapor (DPV); así como sobre diferentes sustratos como el silicio, vidrio. La brecha de energía reportada se encuentra en el rango de 3.3 a 3.41 eV lo cual lo hace un óptimo semiconductor para su implementación como en diodos emisores de luz, sensores de gases, UV fotodetectores y celdas solares. (Karakawa, Sugahara, Hirose, Suganuma, & Aso, 2018)

Por medio de baño químico en el trabajo presentado por Chávez Portillo et al., (2018), se depositó películas a 80 °C donde se presentan fases cristalinas hexagonales donde, por medio de XRD fueron detectado, con tamaños de grano de

- 33.4 nm
- 36.5 nm
- 34.2 nm

Presentando un cambio en la brecha de energía (3.7-3.8 eV) relacionado con el decrecimiento del tamaño del grano, el factor de la temperatura es muy importante debido a que el tamaño de grano aumenta cuando esta lo hace. Muestras de fotoluminiscencia demostraron una firme cresta de emisión de rayos UV a una temperatura de depósito de 95 °C, así como mejoras en las propiedades ópticas.

En la investigación realizada por Haleh y Parisa en 2019, se preparó una solución coloidal acuosa a 80 °C y con un pH = 9 a partir de compuestos químicos adecuados para producir películas delgadas de ZnO. Los cristales de ZnO se cultivaron en la solución coloidal en condiciones especiales.

Sus micrografías mostraban barras de ZnO con estructura hexagonal. Las películas delgadas de ZnO se produjeron sobre sustratos de vidrio en la misma solución coloidal utilizando el método de DBQ en diferentes tiempos de deposito. Las películas producidas recibieron tratamiento térmico posterior durante aproximadamente una hora a 400 ° C.

La estructura cristalina, las transiciones de fase y la nanoestructura de las películas se investigaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

La estructura de wurtzita de ZnO era dominante, y al aumentar el tiempo de depósito, las películas se volvieron más cristalinas. La nanoestructura de las películas cambió de varilla a alambre y se transformó en estructuras piramidales. Además, la morfología de las películas cambió y se produjo una nueva nucleación.

La reflectancia óptica se midió en la longitud de onda de 300 nm a 800 nm con un espectrofotómetro. Se calcularon otras propiedades ópticas y brecha de energía utilizando la relación Kramers-Kronig en las curvas de reflectividad.

Las propiedades electrónicas se evaluaron mediante el método de onda plana aumentada linealizada de potencial completo (FP-LAPW), dentro de la teoría funcional de densidad (DFT). En este enfoque, se utilizó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) para el cálculo del potencial de correlación de intercambio (Kangarlou & Esmaili, 2019).

En 2007 fueron sintetizados, por S. Yi, S. Choi, J. Jang et al., matrices alineadas de nanovarillas de ZnO usando un método de DBQ a presión atmosférica normal sin ningún catalizador metálico.

También desarrollaron un proceso simple de dos pasos para cultivar nanovarillas de ZnO en un sustrato de PET a 90–95 °C. El precursor de ZnO se preparó mediante una reacción sol-gel. Las matrices de nanovarillas ZnO fueron fabricadas sobre sustrato recubierto con ZnO.

Las nanovarillas de ZnO tenían una longitud de 400 a 500 nm y un diámetro de 25 a 50 nm. El análisis de la Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y XRD confirmó que las nanovarillas de ZnO es un solo cristal con una estructura de wurtzita y su dirección de crecimiento es [0001] (el eje c). Las mediciones de fotoluminiscencia de las nanovarillas de ZnO revelaron un pico ultravioleta intenso a 378,3 nm (3,27 eV) a temperatura ambiente (Yi, Choi, Jang, Kim, & Jung, 2007).

2.2. FOTOCATÁLISIS CON ZnO

En el trabajo hecho por Di Mauro presentado en el 2017 se informó sobre las propiedades fotocatalíticas de ZnO sintetizado en varias formas: películas delgadas de ZnO depositadas por depósito de capa atómica (ALD), nanofibras de ZnO sintetizadas por electrospinning y nanovarillas de ZnO realizados por DBQ en películas delgadas de ZnO cultivadas por ALD.

El azul de metileno se empleó como contaminante colorante representativo para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras. Todos los materiales nanoestructurados mostraron una mejora de la actividad fotocatalítica con respecto a las películas delgadas.

Se descubrió que los nanovarillas de ZnO depositados en una película delgada de 3 nm mostraron la mejor actividad fotocatalítica y se discutió la relevancia de los resultados. (Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. 2017).

En la investigación de Phuruangrat Anukorn, et al. se sintetizaron los fotocatalizadores de ZnO y ZnO dopados con Cd con éxito mediante el uso de un método sonoquímico.

Los fotocatalizadores ZnO y ZnO dopados con Cd sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, análisis Brunauer–Emmett–Teller, acoplamiento inductivo de plasma óptico, espectrometría de emisión y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Los fotocatalizadores de ZnO puro y ZnO dopado con Cd se encontraron en fase hexagonal de wurtzita.

El modo E2H Raman-activo de ZnO, ubicado a 437 cm^{-1} , correspondía a la banda característica de la fase hexagonal de wurtzita. La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de ZnO puro y ZnO dopado con Cd se investigó estudiando la degradación de azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM), en solución, bajo irradiación UV. En comparación con el ZnO puro, el ZnO dopado con 3% de Cd redujo las cantidades de AM y NM en un 65% y 45%, respectivamente, en 300 minutos. Los resultados indicaron que el dopante de Cd aumentó sustancialmente la actividad fotocatalítica de ZnO (Phuruangrat et al., 2015).

Así mismo, respecto al estudio de la temperatura, en 2017 Shabannia y Selman sintetizaron películas delgadas de ZnO seed layer-free mediante el método de DBQ sobre sustratos de silicio poroso. Los efectos de la temperatura de crecimiento en las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de ZnO se investigaron sistemáticamente Difracción de Rayos X,

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo y espectroscopía de fotoluminiscencia.

El tamaño de grano de las películas delgadas de ZnO aumenta gradualmente con el aumento de la temperatura de crecimiento. Las imágenes de la microscopía mostraron que el grosor de las películas delgadas de ZnO tuvo un incremento relacionado directamente con el aumento de la temperatura de crecimiento. Mientras tanto, las mediciones de fotoluminiscencia demostraron un pico de emisión UV intenso y muy intenso a una temperatura de crecimiento de 95 °C.

Este hallazgo indica que las propiedades ópticas y cristalográficas de las películas delgadas de ZnO mejoraron con una temperatura de crecimiento de 95 °C (Shabannia & Selman, 2017).

M. Farrukh, C. Thong, R. Adnan et al., reportaron en 2012 la formación de nanocapas de ZnO en forma de hoja mediante la anodización de la lámina de zinc en una mezcla de electrolitos de sulfato de amonio e hidróxido de sodio bajo diversos voltajes aplicados y concentración de hidróxido de sodio.

La morfología y la estructura de los nanoflakes de ZnO se investigaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopía de rayos X con dispersión de energía y análisis de difracción de rayos X. Además, evaluaron la actividad fotocatalítica de los nanoflakes preparados de óxido de zinc en la fotodegradación de la solución de colorante orgánico azul de metileno (AM) bajo irradiación UV.

Encontraron que el óxido de zinc preparado bajo alta concentración de hidróxido de sodio (NaOH) y alto voltaje mostró un mejor rendimiento en la fotodegradación de azul de metileno (Farrukh, Thong, Adnan, & Kamarulzaman, 2012)

REFERENCIAS

Karakawa, M., Sugahara, T., Hirose, Y., Suganuma, K., & Aso, Y. (2018). Thin Film of Amorphous Zinc Hydroxide Semiconductor for Optical Devices with an Energy-Efficient Beneficial Coating by Metal Organic Decomposition Process. *Scientific Reports*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27953-6>

Chávez Portillo, M., Portillo Moreno, O., Gutiérrez Pérez, R., Araiza García, M. E., Hernández Hernández, M., Solís Saucedo, S., ... Ramírez Gutiérrez, R. E. (2018). Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition. *Optik*, 157, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.062>

Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69(March), 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.

Phuruangrat, A., Mad-Ahin, S., Yayapao, O., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2015). Photocatalytic degradation of organic dyes by UV light, catalyzed by nanostructured Cd-doped ZnO synthesized by a sonochemical method. *Research on Chemical Intermediates*, 41(12), 9757–9772. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1963-z>

Kangarlou, H., & Esmaili, P. (2019). Production of zinc oxide thin films and crystals in different deposition times and investigation of their structural, optical and electronic properties. *Materials Science- Poland*, 37(1), 90–99. <https://doi.org/10.2478/mssp-2019-0007>

Shabannia, R., & Selman, A. M. (2017). Effects of growth temperature on structural and optical properties of ZnO thin films grown chemically on porous silicon substrate. *Chinese Journal of Physics*, 55(6), 2218–2223. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.09.008>

Yi, S. H., Choi, S. K., Jang, J. M., Kim, J. A., & Jung, W. G. (2007). Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(2), 705–710. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.006>

Farrukh, M. A., Thong, C. K., Adnan, R., & Kamarulzaman, M. A. (2012). Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(13), 2041–2048. <https://doi.org/10.1134/S0036024412130171>

3. METODOLOGÍA

3.1. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO

Las películas delgadas de ZnO se desarrollaron a partir de una solución de diferentes componentes químicos los cuales formaron el ZnO por medio de Baño Químico en la cual, como fuente de Zn, se utilizó 0.05 M de acetato de zinc dihidratado $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en 50 ml de agua desionizada (Sholehah et al., 2018), 3.2 ml de Hidróxido de Amonio (NH_4OH) y el resto de agua desionizada para un volumen total de 100 ml.

Películas delgadas de ZnO fueron depositadas por medio de baño químico en diferentes tiempos de depósito (1h, 2h, ..., 8h.), una vez decidido el tiempo óptimo por medio del análisis estructural y óptico, se procedió a realizar depósitos a diferentes temperaturas de depósito (50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C).

Los sustratos se lavaron con jabón alcalino, enjuagaron con agua desionizada y se secaron en aire. Los sustratos fueron inmersos en el baño de forma vertical. Por último, al terminar el depósito se enjuagaron con agua desionizada y secarán en aire.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO

3.2.1. Difracción de rayos x (DRX)

Para la caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las muestras se utilizó el equipo de Difractómetro de Rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV con radiación Cu – $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Las mediciones realizaron por el método de haz paralelo, con un ángulo de incidencia de 0.5° , una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$. El equipo se encuentra en el laboratorio de caracterización de materiales del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.

3.2.2. Espectroscopia UV-Visible (UV-VIS)

El espectro de transmitancia óptica se utilizó para determinar la brecha de energía (E_g) a través de la ecuación de Tauc, a partir de los gráficos se obtuvo el valor de la intersección con el eje de las abscisas que corresponde al valor del ancho de banda prohibida.

Las mediciones de transmitancia se realizaron usando un equipo de espectroscopia UV-Visible marca Shimadzu modelo 3600 UV-Vis-NIR. El rango de barrido del espectro en las muestras fue de 250 a 800 nm.

El equipo se encuentra en el laboratorio de caracterización de materiales del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.

3.2.3. Microscopia de fuerza atómica

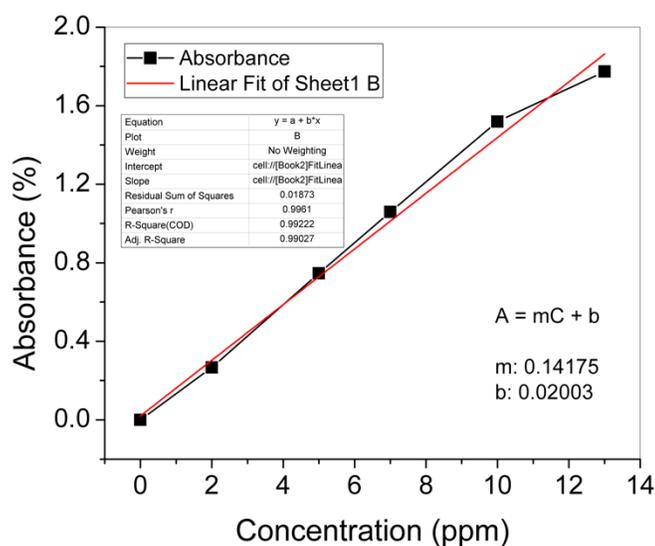
Se usó un microscopio de fuerza atómica marca Park System modelo XE7, las mediciones se hicieron en modo No-contacto en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$ con un cantiléver PPP-NCHR 5M. Las imágenes 2D y 3D fueron procesadas con el software Gwyddion. El equipo se encuentra en el laboratorio de caracterización de materiales del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.

3.3. FOTO DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores fue evaluada por degradación de Azul de Metileno (AM) en solución acuosa bajo irradiación UV. La degradación de AM se realizó en un reactor de vidrio de 50 ml. Se colocó solución AM (10 ppm). Antes de realizar las mediciones foto catalíticas, la solución mezclada fue agitada continuamente en ausencia de luz durante 2 h para lograr el equilibrio de adsorción-desorción. (Huo, Zhao, Li, Wang, & Liu, 2018)

La curva de calibración para la fotodegradación de AM se realizó mediante la solución base la cual fue distribuida en diferentes pruebas las cuales iban desde 0 ppm a 20 ppm, en la cual solo iba aumentando la cantidad de agua desionizada.

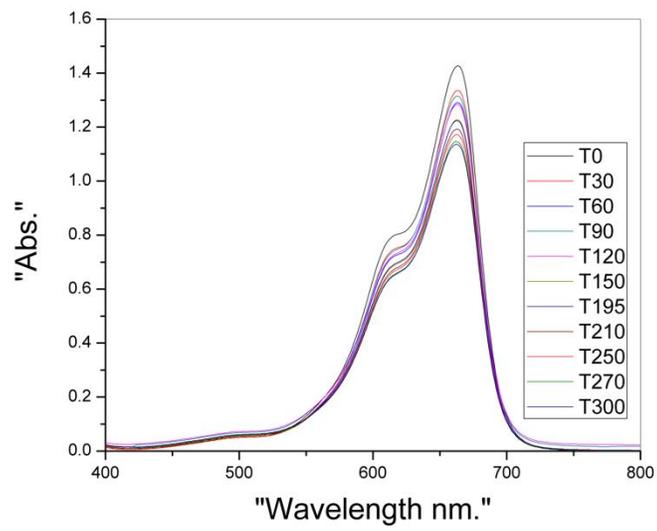
En la gráfica de calibración siguiente se obtiene una curva de calibrado de azul de metileno 20 ppm, se preparó soluciones de diferentes concentraciones del mismo, determinándose para cada una de ellas el valor de absorbancia a λ_{max} . Estos valores de absorbancia se representan en el eje de abscisas (eje x) y los de concentración en el eje de ordenadas (eje y). Se observa que, a bajas concentraciones, el aumento de concentración corresponde con un incremento lineal en la absorbancia (zona de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer). A concentraciones altas la linealidad se pierde y se observa que la línea se aplana, por lo que las medidas son poco fiables. (Díaz et al., n.d.)



Gráfica 1 Absorbancia vs concentración de la fotólisis de azul de metileno

Para la fotodegradación. La solución se ilumina verticalmente usando una lámpara de UV. Durante la reacción de fotodegradación se continuó la agitación y se mantuvo la solución de mezcla homogénea. Después de la iluminación, la solución acuosa de AM (~ 4 ml) fue extraída a intervalos de 15 minutos de acuerdo los experimentos que se realizaron para la fotodegradación y a la metodología realizada por Israel.

A continuación, se aprecia en la gráfica 2 la fotólisis, la cual consiste en la eliminación del azul de metileno del agua usando únicamente la radiación UV. Esto con la finalidad de tener una comparativa futura para la velocidad de degradación de AM sin el fotocatalizador y con el fotocatalizador en sus diferentes variantes. las cuales se verán en el siguiente capítulo. La fotólisis nos arrojó que a 300 minutos la absorbancia de la solución había pasado de 10 ppm a 8 ppm.



Gráfica 2 Fotolisis del Azul de Metileno

REFERENCIAS

Huo, Q., Zhao, J., Li, J., Wang, B., & Liu, S. (2018). ZnO-rich CdS-ZIF-8 catalyst for enhanced visible-light photocatalytic degradation of methylene blue. *Research on Chemical Intermediates*, 44(4), 2347–2364. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3233-8>

Sholehah, A., Mulyadi, R., Haryono, D., Muttakin, I., Rusbana, T. B., & Mardiyanto. (2018). Investigation on structural and optical properties of ZnO film prepared by simple wet chemical method. *AIP Conference Proceedings*, 1945, 5–10. <https://doi.org/10.1063/1.5030271>

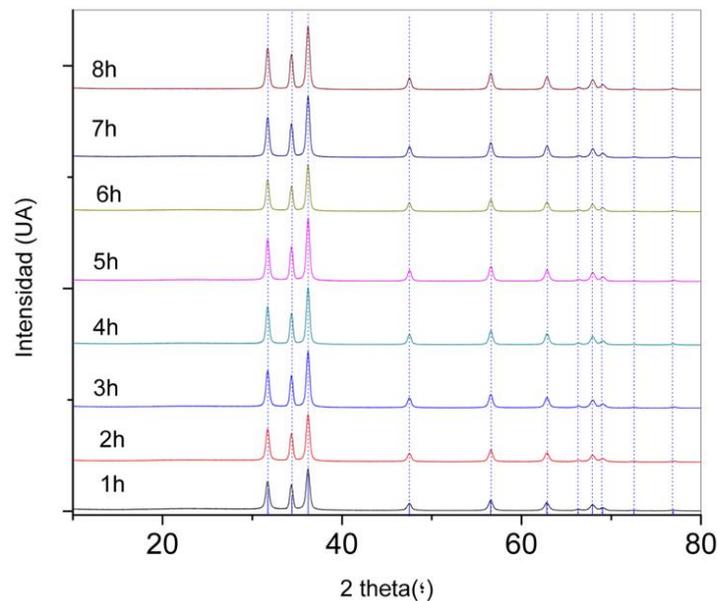
Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., ... Fiñana, I. T. (n.d.). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Retrieved from https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

4. RESULTADOS

4.1. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS A DIFERENTES TIEMPOS

4.1.1. Análisis Estructural

La gráfica 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnO depositadas en diferentes tiempos de 1h a 8h. Se puede observar en todas las películas, la estructura de ZnO hexagonal, mostrando tres picos de mayor intensidad en $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° y 36.2° en los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) respectivamente. Así mismo se muestran otros picos de menor intensidad en 47.5° , 56.6° , 62.8° , 67.9° y 69° ubicados en los planos (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2) y (2 0 1) respectivamente, los cuales coinciden con la tarjeta JCPDS No.78-2585.



Gráfica 3 Patrones de rayos X de las películas delgadas de ZnO depositadas en diferentes tiempos

Las películas de ZnO presentaron la misma estructura, únicamente se observó una mayor intensidad en los picos al aumentar el tiempo de depósito. Las películas depositadas a más de 5 h no presentaron cambios significativos en su estructura.

El tamaño de cristal (D) y micro tensiones (ϵ) se calculó a partir de los datos del difractograma de rayos X con la fórmula de Williamson-Hall.

$$\beta_{(hkl)} \cos\theta = \frac{k \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin\theta$$

Los valores de las micro tensiones y el tamaño de cristal se calculan desde la pendiente y el intercepto de un arreglo lineal al gráfico $\beta_{(hkl)} \cos\theta$ vs $4 \sin\theta$, los valores se presentan en la tabla 3. Se puede observar que el tamaño de cristal está en el rango de 21 a 25 nm, todas las películas presentan un tamaño similar. Los valores de las micro tensiones tuvieron sus valores más bajos en 5h y 6h.

Los parámetros de red se calcularon con los datos obtenidos del difractometro de rayos X, usando la ecuación

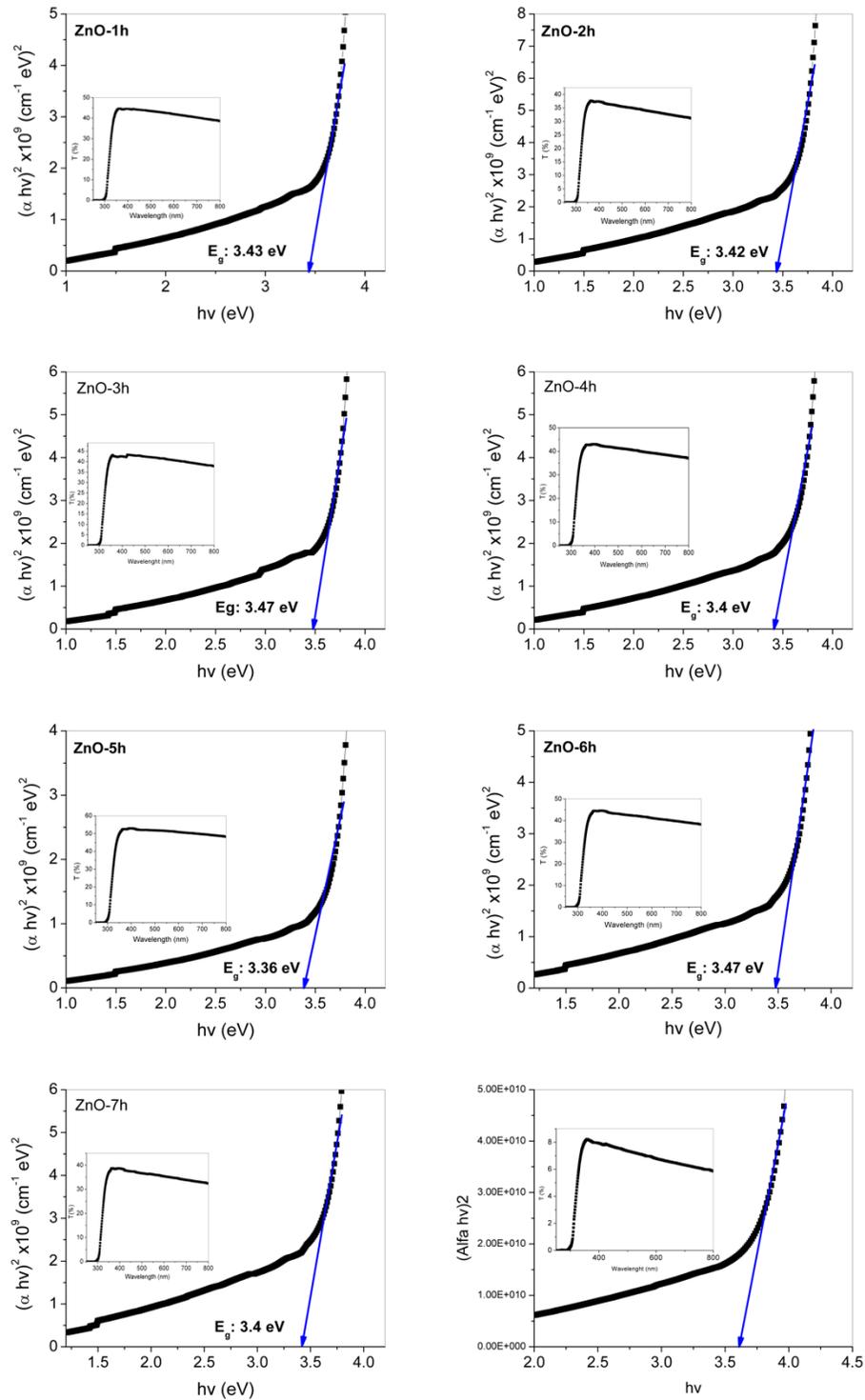
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Se puede observar en la tabla 3 que conforme el tiempo de deposito iba aumentando, el tamaño de cristal y las microtensiones iban disminuyendo, las dislocaciones en cambio iban aumentando llegando a tener valores muy similares entre las películas de 5, 6 y 8 horas. En el calculo de los parámetros de redes no hubo variación alguna entre depósitos.

Tabla 3 Análisis estructural de diferentes tiempos de depósito del ZnO

Tiempo (hrs)	Tamaño del cristal (nm)	Microtensiones	Dislocación (nm ²)	Parámetros de redes real		
				a	b	c
1	25.23	1.45x10 ⁻³	0.001570961	2.82	2.82	5.21
2	23.51	9.30x10 ⁻⁴	0.001809234	2.82	2.82	5.21
3	24.09	8.84x10 ⁻⁴	0.001723163	2.82	2.82	5.21
4	22.42	3.51x10 ⁻⁴	0.001989431	2.82	2.82	5.21
5	21.45	2.26x10 ⁻⁴	0.002173429	2.82	2.82	5.21
6	21.72	1.85x10 ⁻⁴	0.002119729	2.82	2.82	5.21
7	22.75	5.19x10 ⁻⁴	0.001932134	2.82	2.82	5.21
8	21.38	3.61x10 ⁻⁴	0.002187684	2.82	2.82	5.21

4.1.2. Análisis Óptico



Gráfica 4 Gráficas $(\alpha hv)^2$ en relación con a la energía del fotón (hv) de las películas delgadas de ZnO depositadas de 1 hr a 8 hrs. Los espectros de transmitancia se incluyen dentro del recuadro

La gráfica 4 muestra la caracterización óptica de las películas de ZnO, con las cuales se calculó la brecha de energía a través de los datos obtenidos de la transmitancia óptica de las películas delgadas.

Se puede observar como el borde de absorción de las películas delgadas se mantiene en una longitud cercana a 300 nm sin importar el tiempo que tuvieron para ser depositadas, lo cual nos indica que la brecha de energía no se ve afectada en diferentes tiempos de depósito.

El método Tauc se basa en el supuesto de que el coeficiente de absorción α dependiente de la energía se puede expresar mediante la siguiente ecuación

$$(\alpha \cdot hv)^{1/n} = B(hv - E_g)$$

donde h es la constante de Planck, v es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de la banda prohibida y B es una constante. El factor n depende de la naturaleza de la transición de electrones y es igual a $1/2$ o 2 para las brechas de banda de transición directa e indirecta (Makula, Pacia, & Macyk, 2018), obteniendo así valores de 3.43, 3.42, 3.47, 3.4, 3.36, 3.47, 3.4 y 3.57 eV para las películas depositadas en 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 h respectivamente.

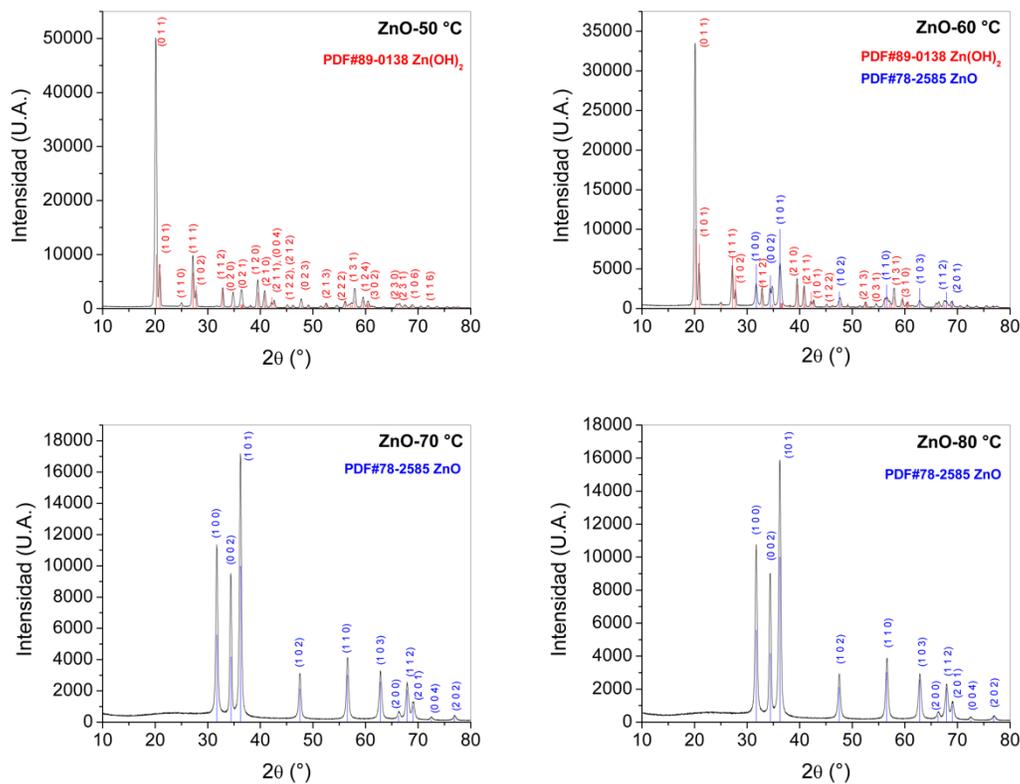
Se puede observar un incremento de la brecha de energía conforme al avance de las horas de depósito, en investigaciones de la relación del ancho de banda y la temperatura de depósito se ha logrado estudiar dicho fenómeno tal como lo hizo Ezugwu que en 2009 encontró que el grosor de las películas sólidas delgadas en las que tiene lugar la formación y la cinética de la película ión por condensación iónica tiene una relación lineal con el tiempo de deposición (Ezugwu et al., 2009).

4.2. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO DEPOSITADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

4.2.1. Análisis Estructural

La gráfica 5 muestra los patrones de difracción de películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas de 50 a 80 °C. Se puede observar en la película de 50 °C la presencia de Hidróxido de Zinc ($Zn(OH)_2$) con estructura ortorrómbica en los grados 2θ : 20.18°, 20.91°, 27.22°, 27.8°, 32.89°, 39.54°, 40.80°, 56.14° y 57.97° los cuales corresponden a los planos de

difracción (0 0 1), (1 0 1), (1 1 1), (1 0 2), (1 1 2), (1 2 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 2), (1 3 1) de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 89-0138



Gráfica 5 Patrones de rayos X de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas

Se puede observar en el patrón de difracción de la película delgada depositada a 60 °C (gráfica 5) la presencia de dos fases, Óxido de Zinc e Hidróxido de Zinc. Así como los picos que más sobresalen en $2\theta = 20.1^\circ$, 20.91° , 27.2° para el Hidróxido de Zinc y 31.7° , 34.4° y 36.2° para el ZnO los cuales corresponden a los planos de difracción (0 0 1), (1 0 1), (1 1 1) en el caso del Hidróxido de Zinc y mientras que para el ZnO son (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1).

Los difractogramas de las películas depositadas a 70 °C y 80 °C presentaron estructuras de ZnO hexagonal, mostrando tres picos de mayor intensidad en $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° y 36.2° en los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) respectivamente. Así mismo, se muestran otros picos de menor intensidad en 47.5° , 56.6° , 62.8° , 67.9° y 69° ubicados en los planos (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2) y (2 0 1) respectivamente, los cuales coinciden con la tarjeta JCPDS No.78-2585. Cabe mencionar, que a partir de una temperatura de depósito de 70 °C se obtiene únicamente la fase de ZnO, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X.

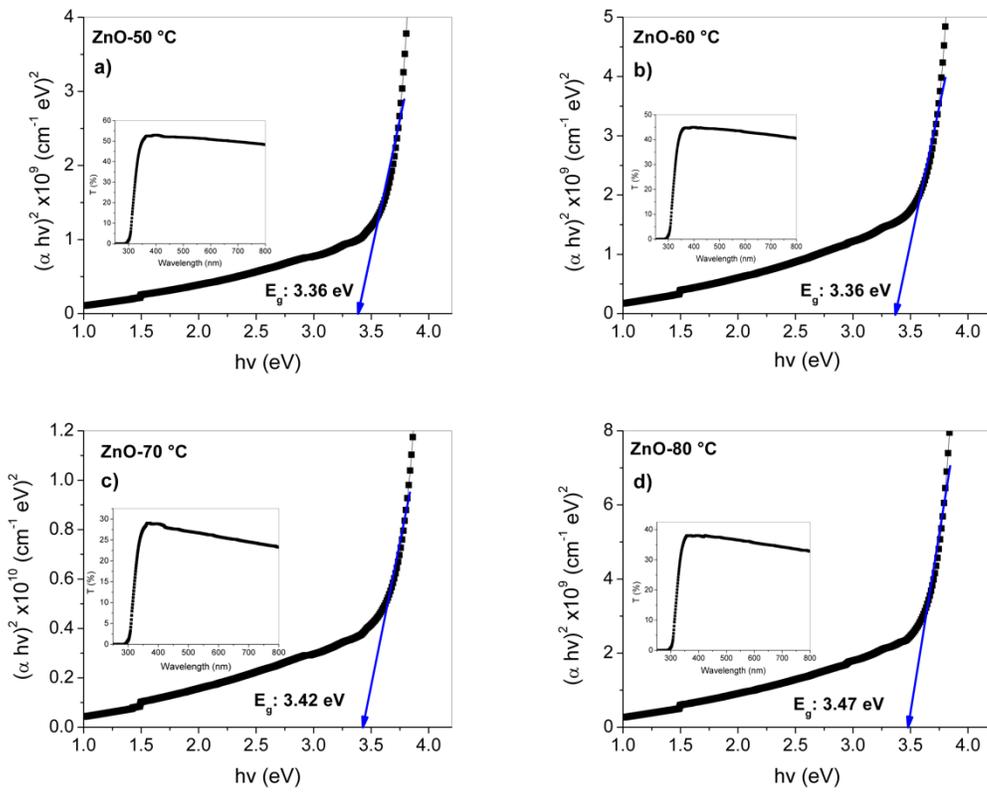
Tabla 2 Análisis estructural de las temperaturas de depósito del ZnO

Muestra	Tamaño del cristal (nm)	Microtensiones	Dislocación (nm ⁻²)	Parámetros de redes real		
				a	b	c
ZnO-50°C	22.53	1.02x10 ⁻⁴	1.97x10 ⁻³	4.9	5.14	8.46
ZnO-60°C	23.72	1.06x10 ⁻⁴	1.78x10 ⁻³	-	-	-
ZnO-70°C	21.45	2.26x10 ⁻⁴	2.17x10 ⁻³	2.82	2.82	5.21
ZnO-80°C	22.49	8.10x10 ⁻⁴	1.98x10 ⁻³	2.82	2.82	5.21

En la tabla 2 el aumento de las microtensiones se presenta en aumento de las temperaturas, los parámetros de red de la película de 60 °C no se pudieron describir debido a que se encuentran dos fases.

4.2.2. Análisis Óptico

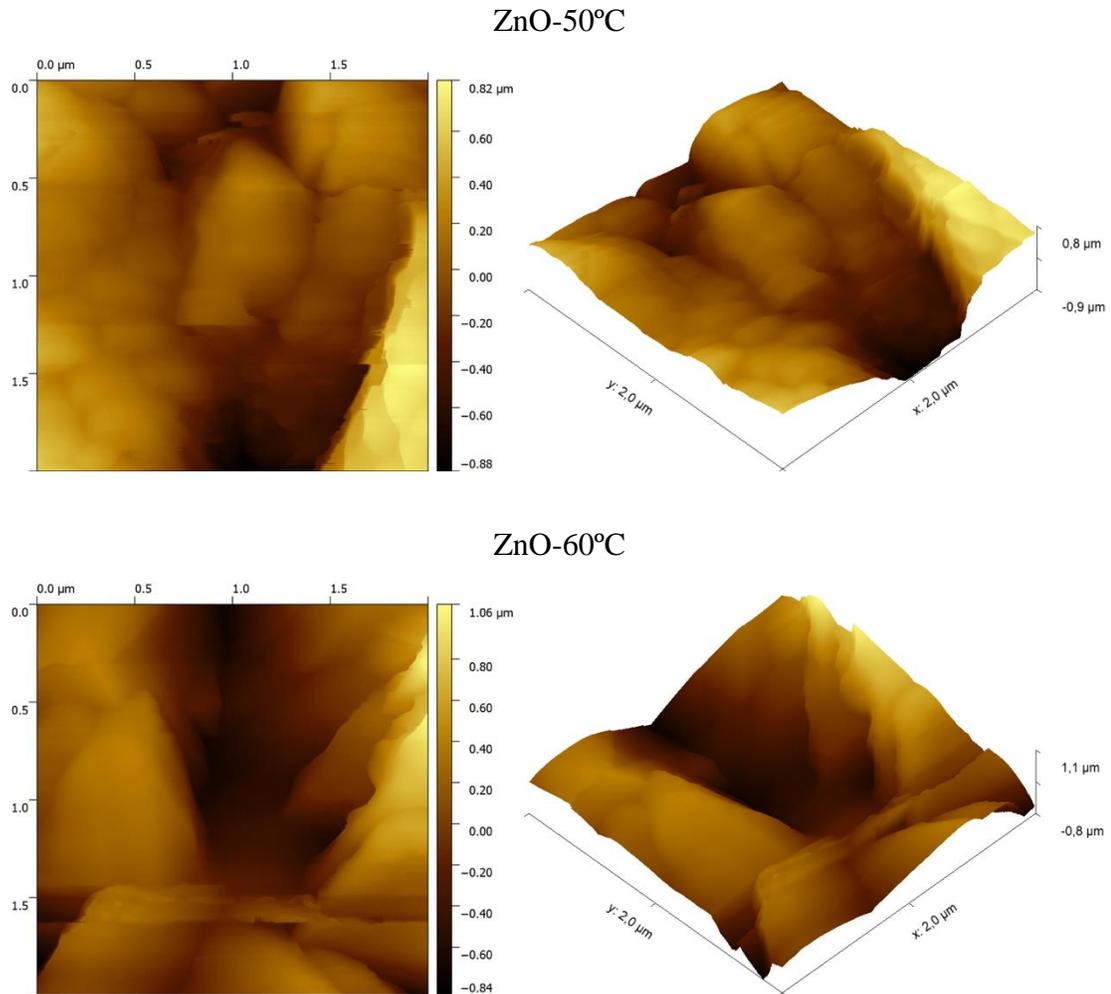
Para este análisis se realizó de igual manera por el modelo de Tauc para evaluar la brecha de energía de las películas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas, La brecha de energía para las películas de ZnO se calculó en 3.36, 3.36, 3.42 y 3.47 eV para las temperaturas de 50 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C respectivamente, podemos concluir que la banda prohibida es la misma para las diferentes temperaturas, y está en perfecta concordancia con el valor de 3.3 eV reportado en la literatura (Saroj & Dhar, 2016)



Gráfica 6 Gráficas $(\alpha hv)^2$ en relación con a la energía del fotón (hv) de las películas delgadas de ZnO depositadas a 50 °C, 60 °C, 70°C y 80°C respectivamente. Los espectros de transmitancia se incluyen dentro del recuadro

4.2.3. Análisis Morfológico

La imagen 10 contiene las imágenes 2D y 3D de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas, se aprecian las diferencias entre morfologías las cuales fueron obtenidas por medio del microscopio de fuerza atómica (MFA) el cual es la técnica más versátil y poderosa para el análisis de muestras en el nivel de nanoescala.



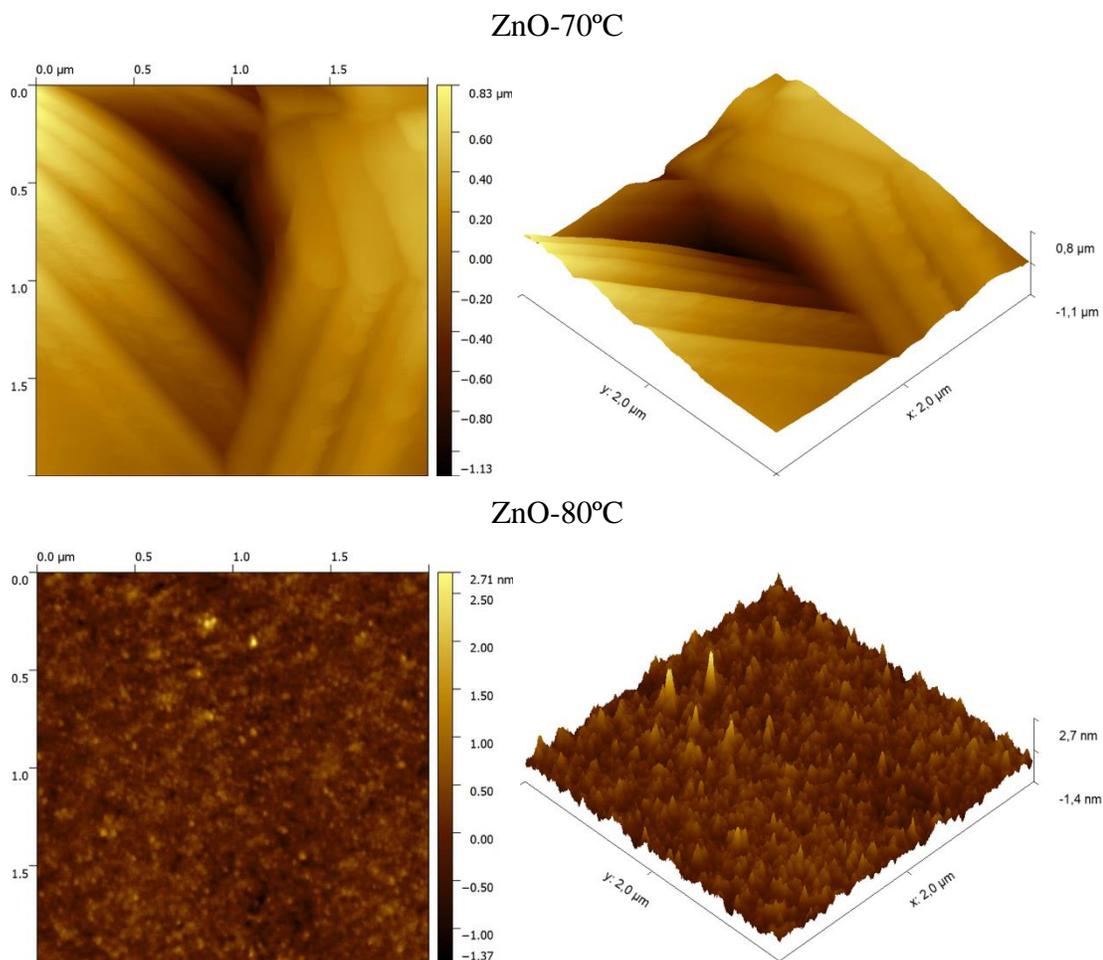


Imagen 10 Imágenes del AFM de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes temperaturas

En las películas delgadas depositadas a 50 °C se observa una estructura compacta, una figura semiesférica y con aglomeración e irregularidades en la zona inferior y superior, la cual coincide con un estudio donde se utilizó el AFM y en el cual el perfil de altura de pico es similar al de este depósito según la bibliografía consultada (Altuntasoglu, Matsuda, Ida, & Matsumoto, 2010).

Con respecto al depósito realizado a 60 °C se pueden observar hojuelas triangulares, así como una conglomeración sin ningún patrón o arreglo, demostrando como con el aumento de temperatura el depósito toma una estructura con un patrón más definido.

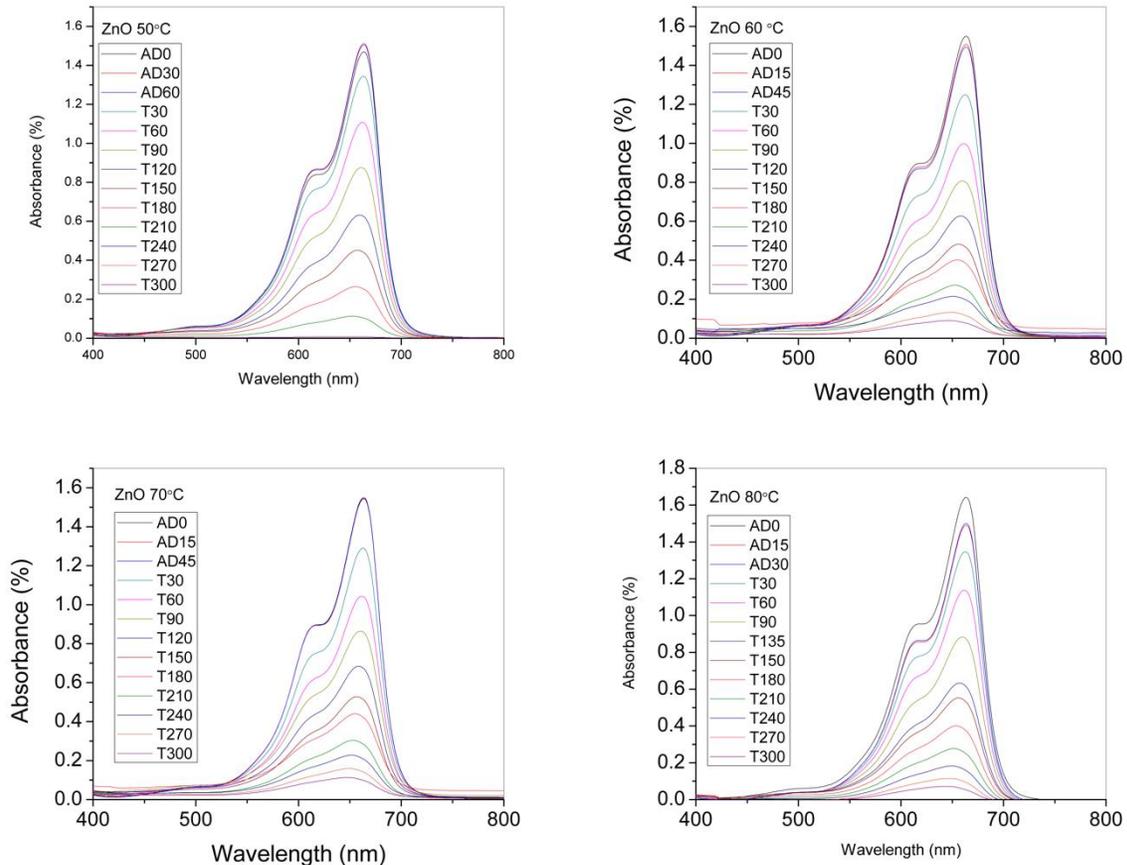
En el depósito de 70 °C podemos apreciar nano alambres, los cuales coinciden con los resultados del DRX hecha por Hari et. al. Donde en menor tiempo ya se encontraba dicha formación (Hari, Baumer, Tennyson, & Bumm, 2008). Estos nano alambres se encontraron

distribuidos en todo el sustrato y un depósito uniforme, siendo este depósito el que menor tamaño de grano tiene.

Por último, el depósito de 80 °C se observan picos muy agudos donde se observa la saturación del depósito alcanzando hasta 2.7 nm.

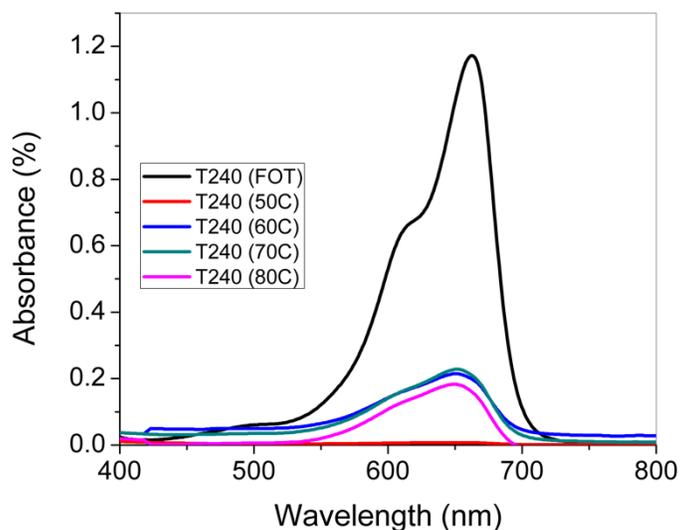
4.3. FOTOCATÁLISIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO

4.3.1. Fotodegradación De Azul de Metileno



Gráfica 7 Absorbancias de las películas de ZnO depositadas a 50 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C, medidas a 300 min

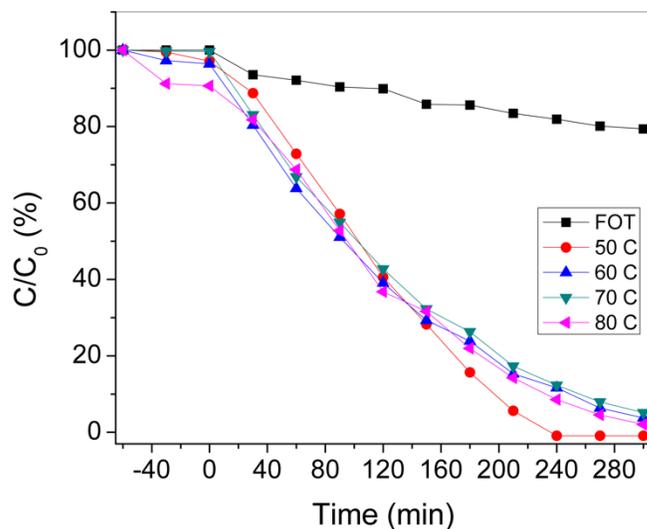
Como se puede observar en la gráfica 7, la película depositada a 50 °C presenta una degradación del azul de metileno a 300 min de medición. La película depositada a 60 °C presenta una actividad similar, pero con menos porcentaje de degradación. La película depositada a 70 °C y 80 °C presentan una degradación muy semejante entre si. Se realizó una gráfica para comparar las absorbancias tomadas a 240 min de exposición de cada película dopada, la cual se presenta en la gráfica 8.



Gráfica 8 Comparativo de las absorbancias a 240 min de las películas depositadas a diferentes temperatura

Con los valores obtenidos en las caracterizaciones fotocatalíticas se determinó el porcentaje de degradación en función al tiempo de iluminación, el cual se muestra en la siguiente gráfica.

4.3.2. Eficiencia de Foto-degradación



Gráfica 9 Porcentaje de degradación del azul de metileno de cada muestra dopada con diferentes temperaturas de depósito a lo largo de diferentes intervalos de tiempo.

En la gráfica 9 se puede observar que las películas depositadas a 60 °C, 70 °C y 80 °C presentan una degradación muy similar a medida que pasa el tiempo de iluminación. Sin

embargo, la película depositada a 50 °C es la que presenta una degradación completa en menor tiempo en todo el lapso de iluminación.

Del análisis fotocatalítico hecho, podemos definir que, la eficiencia de las 4 películas delgadas depositadas a diferentes temperaturas es similar, logran realizar el efecto fotocatalítico y limpiar por completo el AM del agua. Sin embargo, la película depositada a 50 °C es la que logró la fotodegradación en menor tiempo (240 minutos) seguida por las películas de 80 °C, 60 °C y por último la de 70 °C.

REFERENCIAS

Ezugwu, S. C., Ezema, F. I., Osuji, R. U., Asogwa, P. U., Ekwealor, A. B. C., & Ezekoye, B. A. (2009). Effect of deposition time on the band-gap and optical properties of chemical bath deposited CdNiS thin films. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 3(2), 141–144.

Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

Saroj, R. K., & Dhar, S. (2016). Relationship between dislocation and the visible luminescence band observed in ZnO epitaxial layers grown on c-plane p-GaN templates by chemical vapor deposition technique. *Journal of Applied Physics*, 120(7). <https://doi.org/10.1063/1.4961049>

Altuntasoglu, O., Matsuda, Y., Ida, S., & Matsumoto, Y. (2010). Syntheses of zinc oxide and zinc hydroxide single nanosheets. *Chemistry of Materials*, 22(10), 3158–3164. <https://doi.org/10.1021/cm100152q>

hari

5. CONCLUSIONES

Durante el presente trabajo de investigación se desarrollaron películas de ZnO depositadas bajo dos parámetros diferentes: Tiempo y Temperatura. Se analizó y estudió el efecto de estas en las propiedades de los depósitos, propiedades tales como las estructurales (DRX), ópticas (Uv-vis) y fotocatalíticas del óxido de zinc. Las películas depositadas se obtuvieron por una técnica de bajo costo y de fácil reproducibilidad.

La técnica usada para los depósitos fue baño químico, en la cual se pueden fácilmente controlar los parámetros ya antes mencionados, de los resultados obtenidos se encontró que, respecto al tiempo del baño, desde la primera hora se deposita el ZnO y a partir de 5 horas ya no se presenta ningún cambio significativo en su estructura. Así mismo el tamaño de cristal fue calculado a partir del análisis de DRX

El análisis de temperatura, resalta la presencia de solo hidróxido de zinc en la de 50 °C, en la de 60 °C se encontró de igual manera el hidróxido de zinc y óxido de zinc y a partir del depósito a 70 °C se encuentra únicamente la fase de ZnO. Debido al hidróxido, el análisis tanto estructural como óptico nos presentan ligeras diferencias entre depósitos, la brecha de energía del hidróxido de zinc depositado coincide con los 3.37 eV que sugiere la bibliografía (G. Villanueva, 2013), las demás películas a 60 °C, 70 °C y 80 °C de igual manera presentan una estructura similar a lo reportado para ZnO, esto dejando claro que la temperatura de crecimiento es un parámetro experimental crítico para la formación de diferentes morfologías de nanoestructuras de ZnO (Fang et al., 2008).

Por último, se evaluó la actividad fotocatalítica en la cual, se utilizó azul de metileno como agente contaminante; se observó que las propiedades ópticas que presentaba la película depositada a 50 °C a 5 horas, optimizaban la degradación fotocatalítica; se obtuvo una mayor velocidad de degradación y un mejor aprovechamiento de la eficiencia fotónica degradando el 100% del contaminante en 240 min, mientras que las demás películas degradaron alrededor del 90% de azul de metileno en el mismo tiempo de exposición de luz, aproximadamente a los 240 min.

Se cree que la causa para que el Hidróxido de Zinc sea un mejor fotocatalizador que el Óxido de Zinc es debido a sus características estructurales, así como a tener granos mas pequeños aumenta area activa.

Al ser un trabajo hecho con los mismos precursores siendo solo el tiempo y temperatura lo que varían, el único parámetro que no se ve afectado por ninguna de las variaciones realizadas en este trabajo es la brecha de energía de las muestras.

REFERENCIAS

Villanueva, G. (2013). Síntesis, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en el óxido de zinc (ZnO).

Fang, F., Zhao, D. X., Zhang, J. Y., Shen, D. Z., Lu, Y. M., Fan, X. W., ... Wang, X. H. (2008). The influence of growth temperature on ZnO nanowires. *Materials Letters*, 62(6–7), 1092–1095. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.073>

TRABAJO A FUTURO

Dentro de los trabajos a futuro Se contempla continuar con los análisis correspondientes como la fotorespuesta (prueba eléctrica), ya que esta prueba no se pudo realizar por la pandemia del COVID-19, dicho estudio darán un mejor panorama respecto a los resultados obtenidos.

De igual forma realizar trabajos de dopaje de CdS, para estudiar las modificaciones en las propiedades del ZnO, si la utilización de dos agentes dopantes mejora las propiedades de la película y para expandir la región del espectro electromagnético bajo la cual las películas delgadas realicen la fotocatalisis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Altuntasoglu, O., Matsuda, Y., Ida, S., & Matsumoto, Y. (2010). Syntheses of zinc oxide and zinc hydroxide single nanosheets. *Chemistry of Materials*, 22(10), 3158–3164. <https://doi.org/10.1021/cm100152q>
- Ashok, A., Regmi, G., Romero-Núñez, A., Solis-López, M., Velumani, S., & Castaneda, H. (2020). Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(10), 7499–7518. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03024-3>
- ASM International Handbook Committee. (1998). ASM Handbook: Materials Characterization, Volume 10. *Book*, 1310.
- Brañez, Marco; Gutierrez, Romulo; Perez, Ronald; Uribe, Carmen; Valle, P. (2018). Pollution of aquatic environments generated by textile industry. *Escuela Universitaria de Posgrado UNFV, Lima - Perú, V.XXIII*, 129–143. <https://doi.org/http://doi.org/10.24265/cmpus.2018.v23n26.03>
- Chávez Portillo, M., Portillo Moreno, O., Gutiérrez Pérez, R., Araiza García, M. E., Hernández Hernández, M., Solís Saucedo, S., ... Ramírez Gutiérrez, R. E. (2018). Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition. *Optik*, 157, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.062>
- Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., ... Fiñana, I. T. (n.d.). *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Retrieved from https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf
- Divyapriya, G., Nambi, I. M., & Senthilnathan, J. (2016). Nanocatalysts in fenton based advanced oxidation process for water and wastewater treatment. *Journal of Bionanoscience*, 10(5), 356–368. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1387>
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, (August 2016), 3–26.
- Ezugwu, S. C., Ezema, F. I., Osuji, R. U., Asogwa, P. U., Ekwealor, A. B. C., & Ezekoye, B. A. (2009). Effect of deposition time on the band-gap and optical properties of chemical bath deposited CdNiS thin films. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid*

- Communications*, 3(2), 141–144.
- Fang, F., Zhao, D. X., Zhang, J. Y., Shen, D. Z., Lu, Y. M., Fan, X. W., ... Wang, X. H. (2008). The influence of growth temperature on ZnO nanowires. *Materials Letters*, 62(6–7), 1092–1095. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.073>
- Farrera G., L. (2010). *CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES*. 1–8.
- Farrukh, M. A., Thong, C. K., Adnan, R., & Kamarulzaman, M. A. (2012). Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(13), 2041–2048. <https://doi.org/10.1134/S0036024412130171>
- Fraser, C. J. (1994). Electrical and electronics principles. In *Mechanical Engineer's Reference Book* (Twelfth Ed). <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-1195-4.50006-3>
- Giraldo, G., Fernando, L., Mesa, P., Antonio, G., Fernando, L., Giraldo, G., ... Mesa, P. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(2), 21–25.
- Glynn, C., & O'Dwyer, C. (2017). Solution Processable Metal Oxide Thin Film Deposition and Material Growth for Electronic and Photonic Devices. *Advanced Materials Interfaces*, 4(2). <https://doi.org/10.1002/admi.201600610>
- Guarín Llanes, C. Y., & Mera Benavides, A. C. (2011). Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂ for Liquid Wastes Treatment with Presence of the Bromocresol Green Indicator. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79–88.
- Hamad, D., Mehrvar, M., & Dhib, R. (2019). Kinetic Modeling of Photodegradation of Water-Soluble Polymers in Batch Photochemical Reactor. In *Kinetic Modeling for Environmental Systems: Vol. i* (p. 38). <https://doi.org/10.5772/intechopen.82608>
- Hari, P., Baumer, M., Tennyson, W. D., & Bumm, L. A. (2008). ZnO nanorod growth by chemical bath method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(19–25), 2843–2848. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.097>
- Huo, Q., Zhao, J., Li, J., Wang, B., & Liu, S. (2018). ZnO-rich CdS-ZIF-8 catalyst for enhanced visible-light photocatalytic degradation of methylene blue. *Research on Chemical Intermediates*, 44(4), 2347–2364. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3233-8>
- Husanu, E., Cappello, V., Pomelli, C. S., David, J., Gemmi, M., & Chiappe, C. (2017). Chiral ionic liquid assisted synthesis of some metal oxides. *RSC Advances*, 7(2), 1154–1160.

<https://doi.org/10.1039/c6ra25736d>

- Kangarlou, H., & Esmaili, P. (2019). Production of zinc oxide thin films and crystals in different deposition times and investigation of their structural, optical and electronic properties. *Materials Science- Poland*, 37(1), 90–99. <https://doi.org/10.2478/msp-2019-0007>
- Karakawa, M., Sugahara, T., Hirose, Y., Suganuma, K., & Aso, Y. (2018). Thin Film of Amorphous Zinc Hydroxide Semiconductor for Optical Devices with an Energy-Efficient Beneficial Coating by Metal Organic Decomposition Process. *Scientific Reports*, 8(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27953-6>
- Li, X., Yu, J., & Jaroniec, M. (2016). Hierarchical photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 45(9), 2603–2636. <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Mugle, D., & Jadhav, G. (2016). Short review on chemical bath deposition of thin film and characterization. *AIP Conference Proceedings*, 1728. <https://doi.org/10.1063/1.4946648>
- Neville, R. C. (1995). Chapter III - Semiconductors. *Solar Energy Conversion (Second Edition)*, 71–118. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-044489818-0/50003-X>
- Niaounakis, M. (2013). Definitions and Assessment of (Bio)degradation. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, 77–94. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3145-9.00002-6>
- Nieto, E., Fernandez, F., & Moure, P. D. C. (1994). Cerámica y Vidrio Películas delgadas : fabricación y aplicaciones. *Boletín de La Sociedad de Ceramica y Vidrio*, 33(5), 245–258.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Peña, M. E. D. La, Ducci, J., & Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42. <https://doi.org/IDB-TN-521>
- Phurangrat, A., Mad-Ahin, S., Yayapao, O., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2015).

- Photocatalytic degradation of organic dyes by UV light, catalyzed by nanostructured Cd-doped ZnO synthesized by a sonochemical method. *Research on Chemical Intermediates*, 41(12), 9757–9772. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1963-z>
- Quaschnig, V. (2005). *Understanding Renewable Energy Systems - (Malestrom).pdf*.
- Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>
- Reyes Iñiguez, E. (2020). *Síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en sulfosales (Sn-Sb-S) por depósito por baño químico para aplicaciones fotovoltaicas* (Universidad Autónoma de Nuevo León.). Retrieved from <http://eprints.uanl.mx/20013/>
- Rivera, C. (2011). Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de luz UV. *Instituto Potosino de Investigación, 01*, 77.
- Saroj, R. K., & Dhar, S. (2016). Relationship between dislocation and the visible luminescence band observed in ZnO epitaxial layers grown on c-plane p-GaN templates by chemical vapor deposition technique. *Journal of Applied Physics*, 120(7). <https://doi.org/10.1063/1.4961049>
- Seok, J., Maeng, W., Kim, H., & Park, J. (2012). Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. *Thin Solid Films*, 520(6), 1679–1693. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.018>
- Serway, R. A., & John W. Jewett, J. (2007). *FÍSICA para ciencias e ingeniería con Física Moderna* (7ma ed.; S. A. de C. . Cengage Learning Editores, Ed.).
- Shabannia, R., & Selman, A. M. (2017). Effects of growth temperature on structural and optical properties of ZnO thin films grown chemically on porous silicon substrate. *Chinese Journal of Physics*, 55(6), 2218–2223. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.09.008>
- Sholehah, A., Mulyadi, R., Haryono, D., Muttakin, I., Rusbana, T. B., & Mardiyanto. (2018). Investigation on structural and optical properties of ZnO film prepared by simple wet chemical method. *AIP Conference Proceedings*, 1945, 5–10. <https://doi.org/10.1063/1.5030271>
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

- Smith, G. C. (2012). Concise encyclopedia of materials characterization. *International Materials Reviews*, 39(1), 48–48. <https://doi.org/10.1179/0950666094790150955>
- Son, N. T., Noh, J. S., & Park, S. (2016). Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 379, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.107>
- Vargas, Y., Obaya Valdivia, A. E., Vargas, G. I., Gómez-Vidales, V., Chávez, J., & García, A. (2013). Introducción a la caracterización de materiales , nanomateriales y catalizadores. *Revista Digital Universitaria*, 14(5), 1–13.
- Villanueva, A. A. C., Flores, H. E., Sahagún, R., SILVA, Á. S., ZAMORA, H. D., Rojas, I. R., ... Alvarado, P. C. O. (2013). Depuración de aguas residuales municipales con humedales artificiales. *Universidad Politecnica de Cataluña*, 1(3), 39–51.
- Villanueva, G. (2013). *Síntesis, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en el óxido de zinc (ZnO)*.
- Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin Film Materials and Devices. *Thin Film Materials Technology*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/b978-081551483-1.50002-2>
- Yi, S. H., Choi, S. K., Jang, J. M., Kim, J. A., & Jung, W. G. (2007). Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(2), 705–710. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.006>
- Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1), 2039–2039. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>
- Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*, 38(5), 645–654. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)