



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES

## TESIS

**“Estudio del Tratamiento Térmico de  
Películas Delgadas de  $Sb_2S_3$ : Una Propuesta de  
Heterounión con ZnO para la Fotodegradación  
de Azul de Metileno”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA **EN MATERIALES Y SISTEMAS  
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

PRESENTA

**ELIENAI CRUZ LÓPEZ**

DIRECTOR

**Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño**

CODIRECTOR

**Dra. Nini Rose Mathews**





# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS AUTÓNOMA

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 05 de noviembre de 2024

Oficio No. SA/DIP/0773/2024

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. Elienai Cruz López**

**CVU: 1014411**

**Candidata al Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**

**Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables**

**UNICACH**

**Presente**

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado Estudio del Tratamiento Térmico de Películas Delgadas de  $Sb_2S_3$ : Una Propuesta de Heterounión con ZnO para la Fotodegradación de Azul de Metileno cuyo Director de tesis es el Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño (CVU: 402165) y Co-Directora la Dra. Nini Rose Mathews (CVU: 211104) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**"Por la Cultura de mi Raza"**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



**DIRECCIÓN DE  
INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables UNICACH. Para su conocimiento.

Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.

Archivo/minutario.

RJAG/COG/hxb/igp/gtr

**2024 Año de Felipe Carrillo Puerto**  
**BENEMÉRITO DEL PROLETARIADO,**  
**REVOLUCIONARIO Y DEFENSOR DEL MAYAB.**



**Secretaría Académica**

**Dirección de Investigación y Posgrado**

Libramiento Norte Poniente No. 1150

Colonia Lajas Maciel C.P. 29039

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México

Tel:(961)6170440 EXT.4360

investigacionyposgrado@unicach.mx

*Dedicatoria.*

*A Dios, por ser mi guía y fortaleza en cada etapa de mi vida*

*A mi madre, quien ha sido mi constante apoyo y compañía en  
los momentos más desafiantes.*

*A mi familia, por su inquebrantable apoyo y confianza.*

## Agradecimientos

Agradezco al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER - UNICACH) por permitirme trabajar en sus instalaciones y utilizar sus equipos.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por brindarme la oportunidad de llevar a cabo parte de este trabajo en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el respaldo proporcionado a través de la beca de manutención durante mi trayectoria en los estudios de maestría (CVU: 1014411).

Al Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, por su invaluable apoyo en la dirección de mi tesis, su constante orientación, revisión y valiosos consejos durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su valiosa codirección en el desarrollo de mi tesis.

A los revisores de mi tesis, por sus sugerencias y el tiempo dedicado a su revisión.

Al M. en C. Eber Antonio Roblero Castañon, por la compañía, la confianza, el apoyo y los conocimientos compartidos.

Al Prof. Julio César Solís, quien incondicionalmente me brindó su apoyo.

A mis compañeros de generación, técnicos de laboratorio y al personal docente del programa, por compartir sus conocimientos a lo largo del curso.

## Resumen

El presente estudio se enfoca en la caracterización y análisis fotocatalítico de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO), sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) y la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ , obtenidas mediante el método de deposición por baño químico. Para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se realizaron estudios detallados de tiempo y temperatura de tratamiento térmico en un ambiente azufre-aire para evaluar su efecto en las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas y establecer los parámetros óptimos en la obtención de estos materiales.

Para la caracterización se emplearon diversas técnicas. La difracción de rayos X confirmó la presencia de ZnO y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , identificando picos de difracción característicos en las muestras individuales y en la heterounión. Este análisis proporcionó información sobre la fase cristalina, parámetros de red, tamaño de cristal y deformaciones de las películas delgadas.

Así mismo, la microscopía de fuerza atómica (MFA) se utilizó para evaluar la morfología de las muestras. Las mediciones topográficas revelaron la distribución y forma de los granos en la superficie de las películas, así como la presencia de aglomeraciones y rugosidades.

La espectroscopía UV-Vis se empleó para analizar las propiedades ópticas de las películas delgadas. Se determinó la transmitancia y se calculó la brecha de energía para cada muestra, donde se observó un cambio en la brecha de energía en la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ , sugiriendo su potencial en aplicaciones fotocatalíticas, al permitir el aprovechamiento del espectro electromagnético en radiaciones de menor energía.

Además, se encontró que la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  mejoró significativamente el efecto fotocatalítico en comparación con las películas individuales. La heterounión exhibió una mayor actividad fotocatalítica debido a una mayor absorción de la luz visible y una menor energía de activación, facilitando la generación de pares electrón-hueco y promoviendo la degradación de contaminantes orgánicos.

En resumen, el estudio integral de las películas delgadas de ZnO,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  proporcionó una comprensión detallada de sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, así como de su comportamiento fotocatalítico. Estos hallazgos son fundamentales para el diseño y desarrollo de materiales semiconductores avanzados con aplicaciones en tecnologías emergentes.

## Abstract

This study focuses on the characterization and photocatalytic analysis of thin films of ZnO, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO, obtained through the chemical bath deposition method. Detailed studies of time and temperature of thermal treatment in a sulfur-air environment were conducted for the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> samples to evaluate their effect on the structural, optical, and morphological properties and establish optimal parameters in obtaining these materials.

Various techniques were employed for characterization. X-ray diffraction confirmed the presence of ZnO and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, identifying characteristic diffraction peaks in the individual samples and the heterojunction. This structural analysis provided information on crystalline phase, lattice parameters, crystal size, and thin film deformations.

Additionally, atomic force microscopy (MFA) was used to assess the morphology of the samples. Topographic measurements revealed the distribution and shape of grains on the film surface, as well as the presence of agglomerations and roughness.

UV-Vis spectroscopy was employed to analyze the optical properties of the thin films. Transmittance was determined, and the bandgap energy was calculated for each sample, where a change in bandgap energy was observed in the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO heterojunction, suggesting its potential in photocatalytic applications by harnessing the electromagnetic spectrum in lower energy radiations.

Furthermore, it was found that the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO heterojunction significantly enhanced the photocatalytic effect compared to individual films. The heterojunction exhibited greater photocatalytic activity due to better absorption of visible light and lower activation energy, facilitating the generation of electron-hole pairs and promoting the degradation of organic pollutants.

In summary, the comprehensive study of ZnO, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, and the Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO heterojunction provided a detailed understanding of their structural, morphological, and optical properties, as well as their photocatalytic behavior. These findings are essential for the design and development of advanced semiconductor materials with applications in emerging technologies.

# Contenido

Agradecimientos.....	I
Resumen .....	II
Abstract.....	III
Contenido .....	IV
Índice de tablas .....	VI
Índice de figuras .....	VI
Índice de graficas.....	VII
Abreviaturas y simbología.....	X
<b>Capítulo I. Generalidades .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción.....	1
1.2 Antecedentes.....	3
1.2.1 ZnO como fotocatalizador .....	3
1.2.2 Heterouniones con Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	5
1.3 Planteamiento del problema .....	6
1.4 Justificación .....	7
1.5 Objetivos.....	8
1.5.1 Objetivo general .....	8
1.5.2 Objetivos específicos .....	8
<b>Capítulo II. Marco teórico .....</b>	<b>9</b>
2.1 Contaminación de aguas.....	9
2.1.1 Contaminación natural y antrópica.....	9
2.1.2 Colorante azul de metileno .....	10
2.2 Tratamiento de aguas residuales.....	13
2.2.1 Procesos de oxidación avanzada .....	13
2.3 Semiconductores.....	16
2.3.1 Clasificación de semiconductores .....	17
2.4 Métodos de depósito.....	18
2.4.1 Depósitos físicos.....	18
2.4.2 Depósitos químicos .....	21
2.5 Técnicas de caracterización.....	24
2.5.1 Caracterización estructural .....	24
2.5.2 Caracterización morfológica .....	27
2.5.3 Caracterización Óptica .....	31
<b>Capítulo III. Metodología .....</b>	<b>33</b>
3.1. Depósito de películas delgadas por baño químico.....	33
3.1.1. Limpieza de los sustratos.....	33
3.1.2. Depósito por Baño Químico .....	34
3.1.2.1. Depósito de películas delgadas de sulfuro de antimonio .....	34
3.1.2.2. Depósito de películas delgadas de óxido de zinc.....	36
3.1.2.3. Heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO.....	37
3.2. Caracterización de las películas delgadas.....	37
3.2.1. Difracción de rayos X.....	38

3.2.2.	Espectroscopía UV-Vis .....	40
3.2.3.	Microscopía de fuerza atómica.....	42
3.3.	Evaluación de fotodegradación .....	43
3.3.1.	Cinética de degradación.....	45
3.3.2.	Cálculo de bandas de conducción y valencia .....	46
<b>Capítulo IV.</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>48</b>
4.1.	Películas delgadas de sulfuro de antimonio.....	49
4.1.1.	Estudio del tiempo de tratamiento térmico.....	49
4.1.2.	Variación de la temperatura de tratamiento térmico .....	58
4.2.	Películas delgadas de óxido de zinc .....	71
4.2.1.	Caracterización estructural .....	71
4.2.2.	Caracterización óptica .....	73
4.2.3.	Caracterización morfológica .....	75
4.3.	Heterounión de películas delgadas .....	77
4.3.1.	Caracterización estructural .....	77
4.3.2.	Caracterización óptica .....	79
4.3.3.	Caracterización morfológica .....	81
4.4.	Evaluación fotocatalítica .....	84
<b>Capítulo V.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>88</b>
5.1	Conclusiones.....	88
5.2	Trabajos a futuro.....	90
<b>Referencias .....</b>		<b>91</b>

## Índice de tablas

<i>Tabla 4. 1. Análisis de difractogramas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, estudio de tiempo de tratamiento</i> .....	52
<i>Tabla 4. 2. Resultados de caracterización morfológica por MFA, estudio de tiempo de tratamiento.</i> .....	57
<i>Tabla 4. 3. Resultado de análisis de difracción por H-W, estudio de temperaturas de tratamiento térmico.</i> .....	61
<i>Tabla 4. 4. Resultados de análisis morfológico por MFA para variación de temperatura de tratamiento térmico.</i> .....	69
<i>Tabla 4. 5. Análisis de Difracción de rayos X de ZnO.</i> .....	73
<i>Tabla 4. 6. Análisis estructural de la muestra de heterounión de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO en comparación con el análisis estructural de las películas individuales.</i> .....	79
<i>Tabla 4. 7. Comparación del análisis morfológico de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnO y heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO mediante MFA.</i> .....	83

## Índice de figuras

<i>Figura 2. 1. Modelo y estructura de la molécula de azul de metileno (J. Zhang et al., 2011).</i> .....	11
<i>Figura 2. 2. Clasificación de procesos de oxidación avanzada (Cisneros León, 2019). Editado: Cruz López E. 2024.</i> .....	14
<i>Figura 2. 3. Esquema del mecanismo de los procesos que ocurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica (Rojas Michea, 2016).</i> .....	15
<i>Figura 2. 4. Esquema del sistema de evaporación térmica con soporte de sustrato y directamente encima de la fuente de evaporación (Orava et al., 2014).</i> .....	19
<i>Figura 2. 5. Diagrama esquemático de la evaporación por haz de electrones (Lokhande et al., 2016).</i> .....	20
<i>Figura 2. 6. Depósito de laser pulsado (Lorenz &amp; Ramachandra Rao, 2014).</i> .....	20
<i>Figura 2. 7. “Dip-coating” niveles de proceso (Comyns, 1989).</i> .....	22
<i>Figura 2. 8. Esquema de la ley de Bragg (Sanz Hervás, 1995).</i> .....	24
<i>Figura 2. 9. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para dispersión Raman (Skoog et al., 2008).</i> .....	26
<i>Figura 2. 10. Componentes de un MFA (Morris, 2010)</i> .....	27
<i>Figura 2. 11. Dependencia de la distancia entre la punta y la muestra de la amplitud de oscilación y la retroalimentación Z (Copyright Park Systems, 2021).</i> .....	28

<i>Figura 2. 12. Flexión en cantilever debido a las fuerzas de contacto repulsivas (Copyright Park Systems, 2021).</i>	29
<i>Figura 2. 13. Ejemplo de modo Tapping en MFA (Copyright Park Systems, 2021).</i>	30
<i>Figura 3. 1. Limpieza de substratos, lavado con jabón alcalino/roma.</i>	34
<i>Figura 3. 2. Proceso de DBQ de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.</i>	35
<i>Figura 3. 3. película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a) amorfa previo al tratamiento térmico, b) posterior al tratamiento térmico.</i>	35
<i>Figura 3. 4. Depósito de ZnO, a) Proceso del depósito del baño químico de ZnO, b) Película delgada de ZnO</i>	36
<i>Figura 3. 5. Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV. a) Vista externa, b) Vista interna.</i>	38
<i>Figura 3. 6. Representación gráfica de W-H asimilada con la ecuación de la recta.</i>	39
<i>Figura 3. 7. Espectrofotómetro marca Shimadzu modelo 3600 UV-Vis-NIR.</i>	41
<i>Figura 3. 8. Microscopio de fuerza atómica modelo Park-XE7. a) Vista externa, b) Vista interna.</i>	42
<i>Figura 3. 9. Posición de E<sub>C</sub>, E<sub>V</sub>, E<sub>g</sub> y el nivel E<sub>F</sub> de un semiconductor con respecto al vacío como referencia de energía cero. A, es afinidad electrónica; <math>\chi</math> es electronegatividad; I es energía de ionización. (Xu &amp; Schoonen, 2000).</i>	47

## Índice de graficas

<i>Gráfica 4. 1. Difractogramas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, estudio de tiempo de tratamiento. Stibinita Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Ortorrómbico PDF #00-006-0474.</i>	50
<i>Gráfica 4. 2. Deconvolución de los difractogramas de difracción de rayos X para las muestras con variación de tiempo.</i>	51
<i>Gráfica 4. 3. tendencia de las propiedades cristalinas al variar el tiempo de tratamiento térmico.</i>	52
<i>Gráfica 4. 4. Caracterización óptica de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con variación de tiempo. a) transmitancia y b) coeficiente de absorción.</i>	53
<i>Gráfica 4. 5. Gráfica de Tauc para obtener Brecha de energía respecto a la Transmitancias de las muestras de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con distintos tiempos de tratamiento.</i>	54
<i>Gráfica 4. 6. Morfología de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratado a 350 °C por 1h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos.</i>	55

Gráfica 4. 7. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 350 °C por 2h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	55
Gráfica 4. 8. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 350 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	56
Gráfica 4. 9. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 350 °C por 4h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	56
Gráfica 4. 10. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 350 °C por 5h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	57
Gráfica 4. 11. Difractogramas del estudio de temperatura de tratamiento térmico de $Sb_2S_3$ : a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C, d) 400 °C y e) 450 °C. ....	59
Gráfica 4. 12. Deconvolución de difractogramas del estudio de temperatura de tratamiento térmico. ....	61
Gráfica 4. 13. Resultado de análisis de difracción por H-W, estudio de temperaturas de tratamiento térmico. ....	62
Gráfica 4. 14. Espectros Raman del estudio de temperatura de tratamiento térmico de las películas de $Sb_2S_3$ a) 250 a 450 C y b) 300 a 400 °C. ....	63
Gráfica 4. 15. Transmitancia del estudio de temperatura de tratamiento térmico. ....	64
Gráfica 4. 16. Coeficiente de absorción del estudio de temperatura de tratamiento térmico. ....	65
Gráfica 4. 17. Brechas de energía del estudio de temperatura de tratamiento térmico: a) sin TT, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C y f) 450 °C. ....	65
Gráfica 4. 18. Tendencia de brechas de energía del estudio de temperatura de tratamiento térmico. ....	66
Gráfica 4. 19. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 250 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	67
Gráfica 4. 20. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 300 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	67
Gráfica 4. 21. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 350 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	68
Gráfica 4. 22. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 400 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	68
Gráfica 4. 23. Morfología de $Sb_2S_3$ tratado a 450 °C por 3h. MFA a)2D, b)3D y c) histograma de distribución de granos. ....	69
Gráfica 4. 24. Difractograma de ZnO, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 200 °C por 1h. PDF# 00-036-1451. ....	72
Gráfica 4. 25. Caracterización óptica de ZnO. a) Transmitancia, b) coeficiente de absorción y c) grafica de Tauc para calcular brecha de energía respecto a transmitancia total de ZnO. ....	74

Gráfica 4. 26. Análisis morfológico de ZnO mediante MFA. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de grano. ....	75
Gráfica 4. 27. Difractograma de la muestra de heterounión de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO. ....	78
Gráfica 4. 28. Caracterización óptica mediante espectrofotometría UV-Vis. a) Transmitancia y b) coeficiente de absorción de las muestras de ZnO, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y Heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO. ....	80
Gráfica 4. 29. Brecha de energía mediante la gráfica de Tauc de las muestras de ZnO, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y Heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO. ....	81
Gráfica 4. 30. Análisis morfológico de heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO mediante MFA. MFA a) 2D b) 2D con filtro, c) 3D y d) histograma de distribución de grano. ....	82
Gráfica 4. 31. Evaluación fotocatalítica de Fotolisis, ZnO Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y heterounión. a) concentración de AM, b) porcentaje de degradación y c) -ln(C/C0) vs t. ....	84
Gráfica 4. 32. Bordes de banda E <sub>CB</sub> y E <sub>VB</sub> para a) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y ZnO, b) Equilibrio de la heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO. ....	86
Gráfica 4. 33. posible proceso fotocatalítico para a) el ZnO y para b) la heterounión Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO. ....	87

## Abreviaturas y simbología

Abreviatura	Significado
$(h\ k\ l)$	Índices de Miller
$\bullet\text{O}_2^-$	Radical superóxido
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxilo
AM, MB	Azul de metileno
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Acetona
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	Hexametilentetramina
DBQ	Depósito por Baño Químico
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
$e^-$	Electrón (Carga negativa)
$e^-/h^+$	Pares electrón-hueco
FH	Fotocatálisis heterogénea
FWHM	Ancho de pico medio
$h^+$	Hueco (carga positiva)
$\text{H}_2\text{O DI}$	Agua desionizada
$h\nu$	Energía del fotón
IR	Radiación Infrarroja
k	Cinética de degradación
MFA, AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$	Nitrato de zinc hexahidratado
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
POAs	Procesos de oxidación avanzada
ppm	Partes por millón
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Óxido de antimonio
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Sulfuro de antimonio
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$	Heterounión de trisulfuro de antimonio con óxido de zinc
$\text{SbCl}_3$	Tricloruro de antimonio
UNICACH	Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
UV - Vis - IR	Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarroja
UV	Radiación ultravioleta
Vis	Radiación Visible
W-H	Williamson-Hall
$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot$	$(\text{H}_2\text{O})_2$ Acetato de zinc dihidratado
ZnO	Óxido de zinc
$\alpha$	Coefficiente óptico de absorción
$\varepsilon$	Deformación Strain
$\lambda$	Longitud de onda

## Capítulo I. Generalidades

### 1.1 Introducción

En la actualidad los niveles de contaminación en las aguas residuales han tenido un significativo aumento debido a los residuos industriales y domésticos en su mayoría. En este sentido el azul de metileno (AM) es un colorante muy común utilizado principalmente por las industrias de textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, industrias farmacéuticas y alimentarias (Ibrahim & Shitu, 2014).

Así mismo, la descarga de aguas residuales coloreadas sin un tratamiento adecuado puede dar lugar a numerosos problemas como la alta demanda química de oxígeno (DQO) por el cuerpo de agua, y un aumento de la toxicidad. Los principales problemas asociados con los efluentes contaminados con colorantes es la reducción de la penetración de la luz que afecta la fotosíntesis y provoca daños a la naturaleza estética de la superficie del agua. De igual manera, los colorantes orgánicos son dañinos para los seres humanos ya que muchos colorantes pueden causar dermatitis alérgica, irritación de la piel, disfunción del riñón, hígado, cerebro, sistema reproductivo y nervioso, es por ello que la necesidad de eliminar el color de las aguas residuales de los efluentes se vuelve ambientalmente importante (Ibrahim & Shitu, 2014).

Además de todo lo anterior, el colorante es una de las sustancias más difíciles de degradar por métodos convencionales de tratamiento, debido a sus orígenes sintéticos y estructuras principalmente aromáticas, que son biológicamente no degradables (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Existen numerosos procesos utilizados en la actualidad para la degradación de sustancias presentes en el agua, estos incluyen adsorción/biosorción (Siqueira et al., 2020), fitorremediación (Imron et al., 2019), coagulación (Tan et al., 2016), destilación por membrana al vacío (Banat et al., 2005a), tratamiento por microondas (García et al., 2017), biodegradación (Kilany, 2017), sistemas híbridos (Naresh Yadav et al., 2021; Nguyet et al., 2021) etc. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (POAs) son una alternativa atractiva para tratar contaminantes orgánicos tóxicos como el AM a través de procesos redox

fuertes mineralizando los contaminantes sin generar ninguna sustancia dañina adicional (Khan et al., 2022).

Dentro de los POAs se encuentra la fotocatalisis heterogénea (FH), el cual es un proceso de oxidación avanzado ampliamente utilizado para la eliminación de AM. Tiene las ventajas de la mineralización completa del colorante en especies simples y no tóxicas con el potencial de disminuir el costo de procesamiento (Khan et al., 2022). La FH tiene como principal proceso fotocatalítico la absorción de energía luminosa, Visible (Vis) y/o ultravioleta (UV) que sea capaz de excitar a un fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor, para que se produzcan pares electrón-hueco que conllevan a la producción de superóxidos y radicales hidroxilos y así promover la oxidación de contaminantes orgánicos a través de los hidroxilos (Bora & Mewada, 2017; Hanif et al., 2019; Ibadon & Fitzpatrick, 2013).

Gracias a todo esto, la fotocatalisis heterogénea ha recibido mayor atención porque es una técnica rentable, respetuosa con el medio ambiente y fácil para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes peligrosos, gracias al bajo costo de los catalizadores y la utilización de energías renovables, hace de este método de los más atractivos en comparación con otras técnicas (Muhd Julkapli et al., 2014).

Sin embargo, materiales que destacan como mejores fotocatalizadores tiene ciertos aspectos a mejorar (Štrbac et al., 2018). En el caso del óxido de zinc (ZnO), que destaca dentro de los fotocatalizadores por su eficiencia de generación, movilidad y separación de pares electrón-hueco fotoinducidos, presenta problemas de recombinación considerables que afectan su desempeño fotocatalítico, además debido a su ancho de banda es necesario una radiación electromagnética UV para poder activar el material la cual se presenta en muy bajas cantidades en el espectro de radiación solar (Bora & Mewada, 2017; Jara et al., 2015; Law et al., 2005).

Por ello, se ha implementado crear heterouniones en la búsqueda de mejorar la actividad fotocatalítica de los óxidos semiconductores. Dentro de los materiales utilizados en heterouniones de semiconductores destaca el sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Este semiconductor tiene un ancho de banda corto y puede ser excitado con radiación visible, por este motivo es implementado en las heterouniones como un sensibilizador permitiendo mejoras en la eficiencia de la actividad fotocatalítica ya que se presentan cambios en el

comportamiento de los materiales ante longitudes de onda más largas y se logra aprovechar la radiación visible (Jiang et al., 2018; M. Sun et al., 2012).

El hecho de mejorar estos aspectos en los materiales fotocatalizadores constituye un área de investigación importante en la FH y también para otras aplicaciones de los semiconductores, por ello proponemos la implementación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  para mejorar al fotocatalizador  $\text{ZnO}$ .

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 $\text{ZnO}$ como fotocatalizador

La mayoría de los estudios sobre la degradación fotocatalítica de los contaminantes del agua se realizan utilizando como catalizadores  $\text{TiO}_2$ , ya que es uno de los más eficientes en actividad fotocatalítica, disponibilidad a gran escala (comercial) y estabilidad. Permite la formación de pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), generando Especies de Oxígeno altamente Reactivas (ROS); como  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{O}_2^-$ , en presencia de una fuente de irradiación (Friedmann et al., 2010; S.-Y. Lee & Park, 2013). Al mismo tiempo, la comunidad científica se ha centrado en encontrar alternativas al  $\text{TiO}_2$  y que cuente con una actividad fotocatalítica eficiente frente a los contaminantes acuosos.

Entre los semiconductores prometedores destaca, el  $\text{ZnO}$  es el óxido más estudiado después del  $\text{TiO}_2$ , ya que el  $\text{ZnO}$  es un semiconductor tipo n de banda prohibida directa con  $E_g = 3.2$  eV, que permite la absorción de la luz solar a longitudes de onda más altas que el  $\text{TiO}_2$  y sus propiedades fotocatalíticas son a veces más significativas que las del  $\text{TiO}_2$  (Farouq, 2018; Mediouni et al., 2022).

En este sentido, se ha estudiado comparativamente la actividad fotocatalítica de ambos materiales para degradación del colorante azul de metileno, donde se observó que el  $\text{ZnO}$  exponía una eficiencia considerablemente mayor que la del  $\text{TiO}_2$ , dado que la constante de velocidad de fotodegradación del  $\text{ZnO}$  ( $0.26 \text{ min}^{-1}$ ) es casi un orden de magnitud más alto que el del  $\text{TiO}_2$  ( $0.025 \text{ min}^{-1}$ ). Esta alta eficiencia se atribuye a sus propiedades

optoelectrónicas que provocan una mayor generación y movilidad de pares electrón-hueco fotoinducidos (Štrbac et al., 2018).

Sin embargo, debido a algunas limitaciones cinéticas y termodinámicas, la eficiencia de los fotocatalizadores, en este caso ZnO, se mantuvo por debajo del nivel esperado. Las restricciones termodinámicas surgen del ancho de banda y las posiciones de las bandas con su correspondiente sobre potencial, del cual depende la generación de varios tipos de radicales libres. Las restricciones cinéticas evitan la actividad de los radicales libres permitiéndoles recombinarse (Etacheri et al., 2015; Z. Wang et al., 2019; Yukawa et al., 2014).

Por estos motivos, se han buscado desarrollar nuevos materiales fotocatalíticos con propiedades termodinámicas y cinéticas mejoradas. Así destaca la combinación apropiada de dos catalizadores diferentes (heterouniones) ya que pueden reducir el ancho de banda efectiva al introducir nuevas posiciones de banda y mejorar la cinética de reacción al reducir también las tasas de recombinación de los portadores de carga (Park et al., 2016). Así mismo, se han estudiado varias heterouniones como TiO<sub>2</sub>/ZnO (R. Liu et al., 2010), TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (Baia et al., 2016), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (M. Sun et al., 2012), Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Jiang et al., 2018), ZnO/ZrO<sub>2</sub> (Aghabeygi & Khademi-Shamami, 2018). De igual manera el trisulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) es un semiconductor potencial que se pueden utilizar para preparar el fotocatalizador compuesto de ZnO.

### 1.2.2 Heterouniones con $\text{Sb}_2\text{S}_3$

El sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es un semiconductor emergente, que ha sido ampliamente estudiado en la ruta de síntesis, la estructura del dispositivo y la interfaz (Chen & Chen, 2020). Posee una banda prohibida adecuada (1,5 – 1,7 eV), alto coeficiente de absorción ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), dopaje intrínseco de tipo p, entre otros, que permiten el aprovechamiento de radiación visible, que resulta ser menos energética que la mínima necesaria para la mayoría de los semiconductores (Bera et al., 2016). Así mismo, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es adecuado para muchas aplicaciones optoelectrónicas en forma de películas delgadas, nanopartículas o nanoestructuras (Chen & Chen, 2020).

Por ejemplo, se ha informado el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como fotodiodo de película delgada con un tiempo de fotorrespuesta  $<25 \text{ ms}$ , que resulta ser un fotodetector de luz visible autoalimentado y eficiente (Bera et al., 2016). Las nanopartículas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidas mediante la técnica de hidrotermal muestran una alta actividad de degradación en el espectro de luz visible (Tao et al., 2013). Además, las excelentes propiedades optoelectrónicas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  lo hacen potencial para ser utilizado como material absorbente en celdas solares de unión simple o en Tandem (Choi et al., 2014).

En este sentido se ha evaluado la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  con la intención de lograr aprovechar la radiación visible es así que, por lo cual, resaltan sus estudios de reflectancia ya que mostraron un gran cambio a en el comportamiento de los materiales ante longitudes de onda más largas, de igual manera una extensión de la absorción en la región visible de la heterounión en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro, donde el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  funciona como un sensibilizador en el sistema de heterounión. Es así que, evaluaron su actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible y obtuvieron que la relación óptima entre los dos materiales para la actividad fotocatalítica más alta, y se encontró que era 60% en peso. La muestra de la heterounión degrada hasta el 89% con irradiación de luz visible, que significativamente mayor a la degradación correspondiente al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  puro es sólo alrededor del 30%. Esto significa que la combinación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sobre  $\text{TiO}_2$  para formar la estructura de la heterounión es una manera efectiva de mejorar la actividad fotocatalítica (M. Sun et al., 2012).

En la búsqueda de síntesis de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , se han depositado películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mediante DBQ, donde utilizaron un baño donde la solución de depósito

fue a base de Tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ) disuelto en 10 ml de acetona, una solución a 1M de tiosulfato de sodio como precursor y el resto de  $\text{H}_2\text{O}$  DI, donde las mejores películas que obtuvieron fueron con las condiciones de depósito de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 ATM por 1 h, así obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en fase ortorrómbica presentando cristales esféricos con un tamaño promedio de aproximadamente  $200\text{ \AA}$  uniformemente distribuidos con un ancho de banda de  $\sim 2.24\text{ eV}$  (Maghraoui-Meherzi et al., 2011).

### 1.3 Planteamiento del problema

En la búsqueda de materiales fotocatalizadores destaca el  $\text{ZnO}$ , que es un material semiconductor con alta estabilidad química y buenas propiedades eléctricas y ópticas (Velanganni et al., 2018). Sin embargo, debido a la brecha de energía de los semiconductores,  $3.3\text{ eV}$  en caso del  $\text{ZnO}$ , la radiación electromagnética que requiere el fotocatalizador para poder activarse es altamente energético  $\approx 370\text{ nm}$  (radiación UV) (Shaikh et al., 2016). La necesidad de radiación de mayor o igual energía que la UV para poder excitar el material es una gran limitante, ya que idealmente se busca utilizar la radiación solar como fuente de energía para el proceso fotocatalítico con el fin de aprovechar dicho recurso natural, sin embargo, menos del 5% del espectro de radiación solar corresponde a la UV y el resto corresponde a radiación de menor energía (Visible  $\approx 45\%$ , Infrarrojo  $\approx 50\%$ ) la cual no es aprovechada ya que no logra excitar el material (Jara et al., 2015).

En este sentido, es necesario aumentar el rango aprovechable de radiación electromagnética para mejorar la actividad fotocatalítica y aprovechar un mayor rango del espectro.

## 1.4 Justificación

La fotocatalisis es un método amigable y económico para el tratamiento del agua. Se ha demostrado entre la comunidad científica que una desventaja es que la energía de activación de la mayoría de los fotocatalizadores se ve directamente afectada por el ancho de banda del semiconductor, y debido a que requiere una alta energía no es posible aprovechar en su totalidad el recurso energético de la radiación solar.

Por esta razón, en este trabajo proponemos la síntesis de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  (heterounión de trisulfuro de antimonio con óxido de zinc), aplicadas como fotocatalizadores alternativos y prometedores en la mejora de la eficiencia de fotodegradación de colorantes contaminantes bajo la radiación UV y Vis.

Al utilizar estas heterouniones de películas delgadas, se descartará la dificultad para recuperar el material fotocatalizador, ya que son de fácil recuperación al terminar el proceso fotocatalítico. Es así, que se prevé aprovechar un espectro de radiación electromagnética menos energético, de igual manera, abarcar un espectro más amplio aprovechando la radiación visible, es decir se disminuirá la energía mínima para activar el fotocatalizador, ya que se ha demostrado que el acoplamiento de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con otros materiales semiconductores disminuye la energía mínima de excitación y así poder aprovechar la radiación visible que se encuentra en mayor cantidad en la radiación solar (Garnacho Saucedo et al., 2020; Jiang et al., 2018).

## 1.5 Objetivos

### 1.5.1 Objetivo general

Estudiar el tratamiento térmico de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  para desarrollar la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  y mejorar la eficiencia en la fotodegradación del azul de metileno bajo irradiación UV-Visible, en comparación con películas de  $\text{ZnO}$  puro.

### 1.5.2 Objetivos específicos

1. **Sintetizar** películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  mediante depósito por baño químico.
2. **Estudiar** los efectos de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .
3. **Caracterizar** las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  mediante las técnicas DRX, UV-VIS y MFA, para analizar su estructura cristalina, propiedades ópticas y morfología.
4. **Evaluar la actividad fotocatalítica** de películas delgadas de  $\text{ZnO}$  y la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  en la degradación de azul de metileno comparando la fotodegradación entre ambas películas delgadas.

## Capítulo II. Marco teórico

### 2.1 Contaminación de aguas

Se considera que el agua está contaminada cuando su estado natural o composición se ve alterado de tal manera que ya no cuenta con las condiciones adecuadas para los usos a los que estaba destinada. Este fluido contaminado presenta alteraciones físicas, como cambios en la temperatura, color, densidad, presencia de suspensiones o radiactividad, entre otros. Además, puede sufrir alteraciones químicas, como la presencia de sustancias disueltas o cambios en su composición. También puede verse afectada biológicamente. Debido a estas alteraciones, el agua contaminada no puede cumplir adecuadamente sus funciones naturales (Lovelock & Margulis, 1974).

#### 2.1.1 Contaminación natural y antrópica

Las causas de la contaminación del agua pueden tener un origen natural o antrópico. Las fuentes de contaminación de origen natural suelen ser dispersas y rara vez provocan altas concentraciones de contaminantes, excepto en lugares específicos relacionados con yacimientos minerales específicos (de Castro Carranza, 2013).

Por otro lado, la contaminación antrópica ocurre debido a la acción directa o indirecta del hombre, haciendo que las aguas afectadas dejen de ser útiles para sus fines naturales. Este tipo de contaminación es la principal fuente de contaminación del agua, impulsada por la industrialización y el desarrollo, que requieren un mayor uso del agua y generan una gran cantidad de residuos (Nannavecchia, 2016).

Las principales fuentes de contaminación de origen antrópico del agua incluyen:

- Los vertederos de aguas residuales urbanas. Por ejemplo, desagües domiciliarios, aguas negras y las de limpieza, por mencionar algunos.
- Los vertidos de explotaciones ganaderas. Aportan estiércol y orines con contaminantes como microorganismos patógenos, sólidos en suspensión, materia orgánica, nitrógeno y fósforo.

- Vertidos de aguas residuales urbanas, como desagües domiciliarios, aguas negras y aguas de limpieza.
- Vertidos de explotaciones ganaderas, que aportan estiércol, orina y contaminantes como microorganismos patógenos, sólidos en suspensión, materia orgánica, nitrógeno y fósforo.
- Vertidos de aguas residuales agrícolas, que contienen fertilizantes inorgánicos, abonos, plaguicidas, herbicidas, sales de agua de riego, entre otros.
- Vertidos industriales, donde diversas industrias utilizan agua para varios fines, generando contaminantes como cianuros, grasas, fenoles, sólidos, y otros tóxicos.

La contaminación del agua, ya sea de origen natural o antrópico, puede ser provocada por fuentes puntuales o fuentes dispersas, es decir, en lugares específicos o en áreas extensas, respectivamente. (FN & MF, 2017; Rodríguez, 2009)

### 2.1.2 Colorante azul de metileno

Los colorantes son compuestos orgánicos aromáticos que, debido a su estructura molecular, absorben la luz y proporcionan color a la región visible (Benkhaya et al., 2020).

El azul de metileno (AM o MB por sus siglas en inglés, methylene blue) es un colorante aromático con un peso molecular de 319.85 g/mol y una fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ . Tiene una longitud de onda máxima de absorción ( $\lambda_{max}$ ) de 663 nm y es altamente soluble en agua, formando una solución estable a temperatura ambiente (Cheng et al., 2020; Makeswari & Saraswathi, 2020; Sahu et al., 2020). Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), su nombre químico es cloruro de 3,7-bis(dimetilamino) fenotiazina cloruro de tetrametiltionina (Albayati et al., 2016). la Figura 2. 1 muestra el modelo y la estructura molecular del azul de metileno.

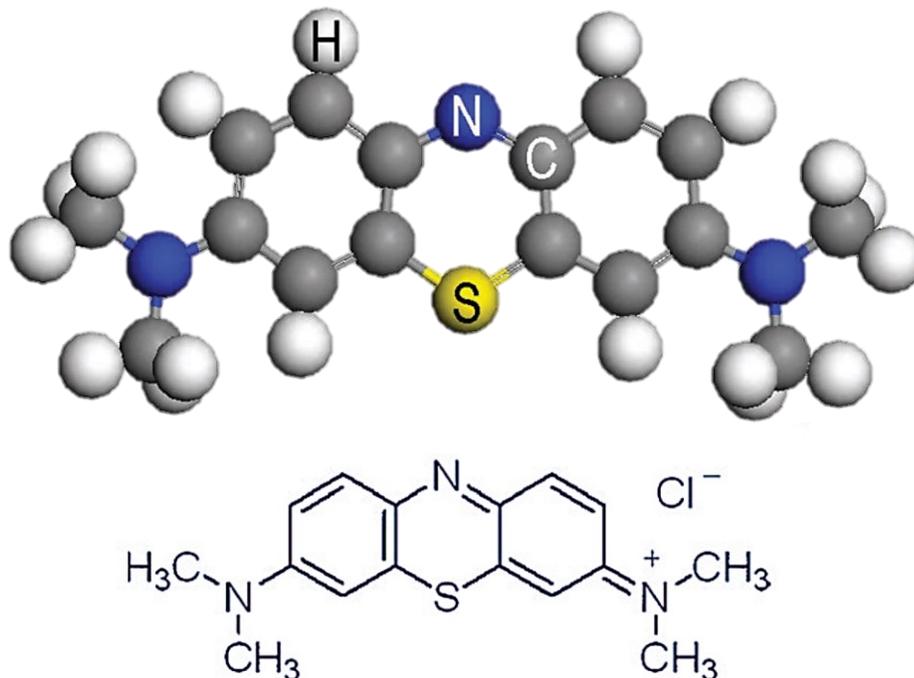


Figura 2. 1. Modelo y estructura de la molécula de azul de metileno (J. Zhang et al., 2011).

#### 2.1.2.1 Características del azul de metileno

El azul de metileno presenta un intenso color azul característico en estado oxidado y es incoloro en su forma reducida (Kazemi et al., 2016). Este color distintivo depende directamente de su cromóforo, que es el sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central, así como de sus grupos auxocromos que contienen átomos de nitrógeno con pares de electrones solitarios en el anillo de benceno (C. Yang et al., 2017).

En los estudios de fotodegradación y adsorción, el análisis de absorción del azul de metileno es crucial, ya que la mayoría de los cálculos se basan en sus espectros UV-Visible. Los espectros de absorción revelan un pico de absorción más intenso alrededor de los 664 nm, asociado al monómero del azul de metileno, que es el sistema de conjugación entre los dos anillos aromáticos sustituidos por dimetilamina a través de átomos de azufre y nitrógeno (Rauf et al., 2010). Además, se observa un pico secundario alrededor de los 612 nm, atribuido al dímero del azul de metileno (Voicu et al., 2013).

### 2.1.2.2 Aplicaciones del azul de metileno

El azul de metileno (AM) encuentra una amplia gama de aplicaciones en industrias como la textil, farmacéutica, papelería, teñido, impresión, pintura, medicina y alimentaria (Balarak et al., 2020; Koyuncu & Kul, 2020; Mijinyawa et al., 2019; Parakala et al., 2019). Es especialmente prevalente en la industria textil, donde se adhiere firmemente a las fibras de algodón y se fija en los tejidos textiles (Arias et al., 2020).

Además, el azul de metileno se utiliza como fotosensibilizador, indicador de oxidación-reducción, indicador óptico redox en química analítica y en el análisis de trazas de tensioactivos aniónicos (Dante et al., 2019; De Crozals et al., 2015; Zaghbani et al., 2007). También se ha explorado su uso en tecnologías emergentes, como en celdas solares sensibilizadas por colorantes, condensadores, sensores, pilas de combustible microbianas, entre otras (Hoffmann et al., 2008; López-Carballo et al., 2019; Nurhidayani et al., 2017; Rahimnejad et al., 2011; Reda & El-Sherbiny, 2010; Y. Zhang et al., 2019).

Sin embargo, es importante tener en cuenta que el uso de este colorante puede generar residuos que representan un riesgo de contaminación, especialmente en cuerpos de agua.

### 2.1.2.3 Toxicidad del azul de metileno

Los colorantes industriales son una de las principales fuentes de contaminación del agua, ya que las industrias textiles a menudo liberan grandes cantidades de colorantes como el azul de metileno en las fuentes de agua naturales, lo que representa una amenaza para la salud humana y la biodiversidad microbiana (Pang et al., 2018).

El azul de metileno, en particular, es conocido por ser tóxico, cancerígeno y no biodegradable, lo que lo convierte en una grave amenaza para la salud humana y la seguridad ambiental (Cheng et al., 2020; Khan et al., 2022). La liberación de este colorante en el agua puede tener efectos adversos a largo plazo en los ecosistemas acuáticos y en la salud de las comunidades que dependen de estos recursos.

## 2.2 Tratamiento de aguas residuales

Es crucial tratar adecuadamente las aguas residuales que contienen el colorante azul de metileno (AM) antes de su liberación en el medio ambiente, debido a los efectos perjudiciales que pueden tener en la calidad del agua y en la percepción pública (Thabede et al., 2020; Zamel et al., 2019).

Existen diversos métodos para eliminar el AM y otros colorantes textiles de las aguas residuales industriales. Estos incluyen la adsorción/biosorción (Andrade Siqueira et al., 2020; Caree V. Regunton et al., 2018; Gopalakrishnan et al., 2020; Z. Wang et al., 2020), la fitorremediación (Imron et al., 2019; Tan et al., 2016), la coagulación (Lau et al., 2015; J. Liu et al., 2015), la electrocoagulación (Tir et al., 2015), la destilación por membrana al vacío (Banat et al., 2005b), la ultrafiltración (Khosa et al., 2011; Zheng et al., 2009), el tratamiento con microondas (García et al., 2017), la biodegradación (Kilany, 2017; Maas et al., 2018), los sistemas híbridos (H. Lee et al., 2012; Nguyet et al., 2021; Y. Sun et al., 2020), entre otros.

Debido a la estabilidad térmica y la no biodegradabilidad del AM, la degradación de este colorante en moléculas inorgánicas más pequeñas es difícil mediante métodos convencionales (L. Liu et al., 2020; Q.-X. Liu et al., 2019). Cada uno de estos métodos de tratamiento tiene sus propias ventajas y limitaciones en términos de costo, viabilidad, eficiencia e impacto ambiental (Crini & Lichtfouse, 2019)."

### 2.2.1 Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) son tratamientos que generan especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que es una de las moléculas con mayor potencial de oxidación en la naturaleza, solo superado por el flúor ( $\text{F}_2$ ). Estas especies oxidantes reaccionan con los contaminantes orgánicos e inorgánicos, oxidándolos y eliminándolos. Esta oxidación se refleja en la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y en la mineralización a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Cisneros León, 2019; Khan et al., 2020; L.-C. Zhang et al., 2019).

Los POA's se pueden clasificar de diversas formas, siendo una de ellas según el uso de radiación para la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ , como se muestra en la Figura 2. 2.

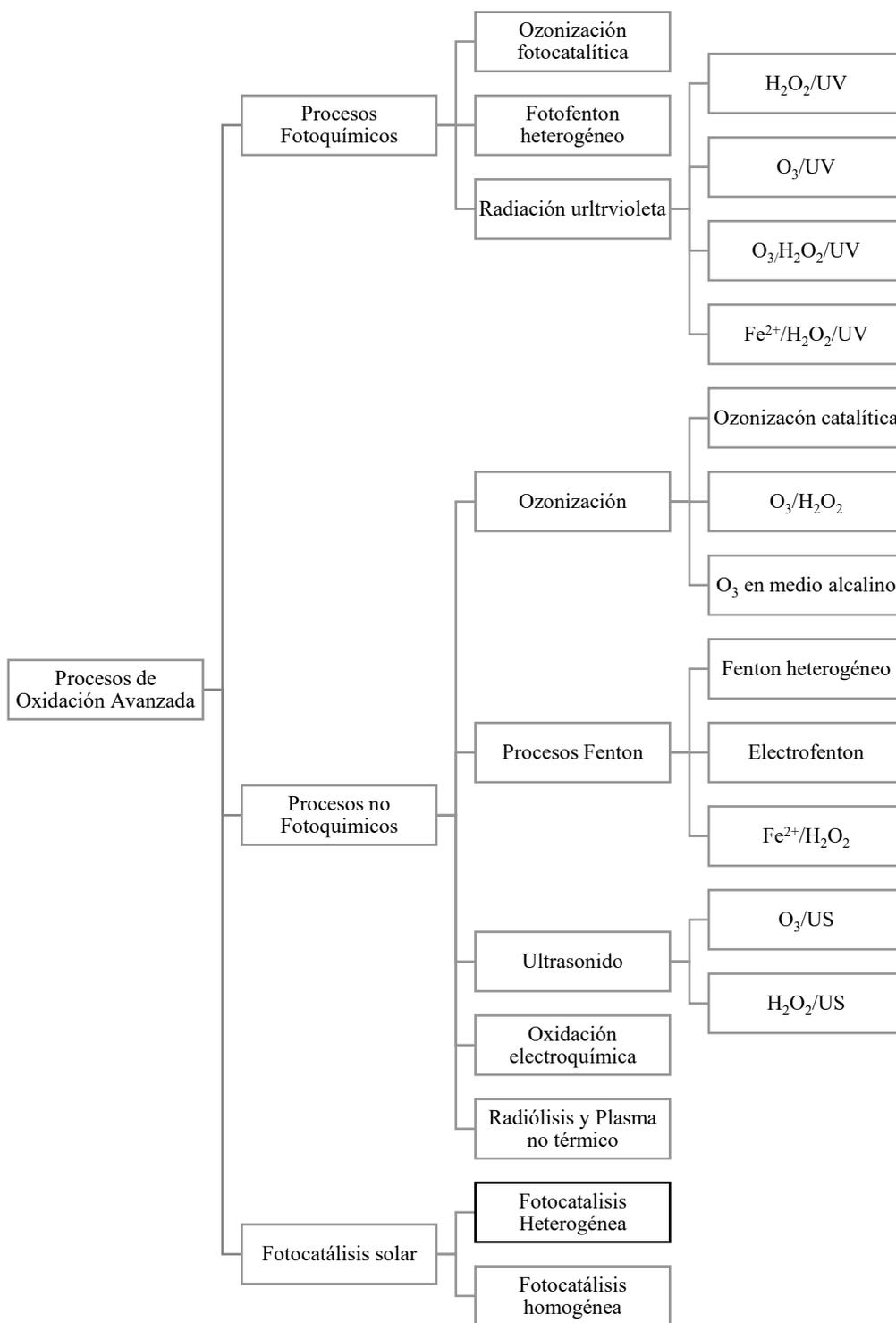


Figura 2. 2. Clasificación de procesos de oxidación avanzada (Cisneros León, 2019). Editado: Cruz López E. 2024.

Entre los enfoques de los POA's empleados para la fotodegradación del azul de metileno se encuentran ozonización (S. Zhang et al., 2013), oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (A. Mohammed et al., 2022), oxidación/degradación electroquímica (Jawad & Najim, 2018; Kim et al., 2016), oxidación catalítica (Guergueb et al., 2020), foto-Fenton heterogéneo (Ahmed et al., 2016; Choquehuanca et al., 2021), degradación fotocatalítica (Samuel & Yam, 2020), entre otros. De estos métodos, la fotocatalisis heterogénea es uno de los más empleados para la eliminación del azul de metileno.

### 2.2.1.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico que aprovecha la absorción de luz por parte de un fotocatalizador. Las reacciones fotoquímicas tienen lugar en la superficie del fotocatalizador, generando especies altamente oxidantes capaces de descomponer compuestos orgánicos contaminantes en CO, H<sub>2</sub>O y ácidos minerales (G. et al., 2003; Parmon, 1997).

La etapa inicial del proceso implica la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con suficiente energía incide sobre el semiconductor, promueve un electrón de la banda de valencia (eBV-) a la banda de conducción (BC), generando un hueco (hBC+) en la banda de valencia. Los electrones y los lugares vacíos (los huecos) resultantes pueden desplazarse dentro del semiconductor (Richardson, 1970).

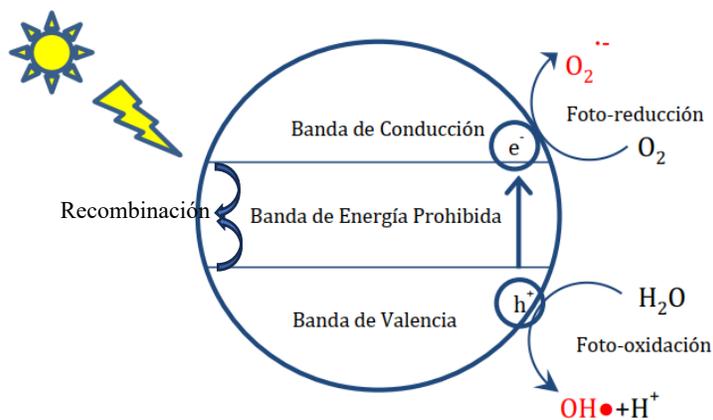


Figura 2. 3. Esquema del mecanismo de los procesos que ocurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica (Rojas Michea, 2016).

Las etapas del proceso fotoquímico incluyen la absorción de un fotón y la generación de portadores de carga, la separación de cargas y su migración a los sitios de reacción, las reacciones químicas en la superficie y la recombinación de las cargas.

La mayoría de los estudios se han centrado en utilizar la energía solar o lámparas UV de bajo costo como fuente principal para activar el proceso fotoquímico. Los resultados de estos estudios muestran ventajas medioambientales y de ahorro energético significativas (Domènech et al., 2004).

En resumen, la fotocatalisis heterogénea es la aceleración de una reacción química mediante un catalizador sólido activado por radiación luminosa. A diferencia de las técnicas catalíticas convencionales, donde la activación ocurre por vía térmica, la fotocatalisis ofrece un costo operativo potencialmente más bajo.

## 2.3 Semiconductores.

Los semiconductores son materiales que se sitúan entre los conductores y los aislantes en términos de conductividad eléctrica. Se distinguen dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no contienen impurezas deliberadamente introducidas y su comportamiento eléctrico es dominado por la generación térmica de pares electrón-hueco.

Por otro lado, los semiconductores extrínsecos se caracterizan por contener impurezas controladas, lo que les confiere propiedades eléctricas específicas.

Debido a su resistividad eléctrica intermedia, los semiconductores tienen la capacidad de conducir electricidad cuando se aumenta la temperatura y de exhibir resistencia eléctrica en condiciones de temperatura estable.

## 2.3.1 Clasificación de semiconductores

### 2.3.1.1 Semiconductor intrínseco

Un semiconductor intrínseco está compuesto por un solo tipo de átomo. Los semiconductores más comunes y ampliamente utilizados son el germanio (Ge) y el silicio (Si). De los dos, el silicio es el más predominante en dispositivos electrónicos debido a su abundancia en la naturaleza y a su excelente comportamiento a altas temperaturas.

Los átomos de los semiconductores tienen cuatro electrones en su órbita externa, los cuales comparten con los átomos adyacentes formando cuatro enlaces covalentes. Como resultado, cada átomo tiene ocho electrones en su capa más externa. Esto crea una red muy fuerte entre los átomos y sus electrones, lo que en condiciones normales los hace aislantes.

Sin embargo, cuando se excitan mediante la aplicación de una carga eléctrica, los electrones ganan energía y comienzan a moverse. Se desprenden de los enlaces y se convierten en portadores de carga eléctrica, lo que reduce la resistencia del material con la energía aplicada (Richardson, 1970).

### 2.3.1.2 Semiconductor extrínseco

Un semiconductor extrínseco es el resultado de la introducción de átomos de otros elementos para alterar la pureza del semiconductor original y aumentar su conductividad. Este proceso de introducción de impurezas se conoce como "dopaje". Dependiendo del tipo de impureza añadida al semiconductor, podemos distinguir dos tipos de semiconductores extrínsecos (Richardson, 1970).

## 2.4 Métodos de depósito

Las películas delgadas son capas de materiales con espesores que van desde algunos nanómetros hasta varios cientos de micrómetros, creadas mediante la condensación de átomos o moléculas una a una. Esta tecnología, ampliamente establecida, ha sido fundamental en el desarrollo de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores, entre otras aplicaciones. A pesar del tiempo transcurrido, la fabricación de películas delgadas sigue siendo objeto de desarrollo continuo, siendo una pieza clave en el progreso tecnológico actual (Hannachi et al., 2016).

### 2.4.1 Depósitos físicos

#### 2.4.1.1 Técnicas de evaporación

Los métodos de evaporación son comúnmente empleados para depositar materiales en forma de películas delgadas. Estos métodos implican cambiar la fase del material de sólido a vapor y luego volver a convertirlo en sólido sobre un sustrato específico. Este proceso puede llevarse a cabo en condiciones de vacío o en condiciones atmosféricas controladas (Hassanien & Akl, 2016).

#### 2.4.1.2 Técnica de evaporación térmica al vacío

La técnica de evaporación al vacío es la técnica más simple utilizada para preparar películas amorfas delgadas, especialmente películas de calcogenuro como CdSSe, MnS, Ge-Te-Ga, etc. En general, los materiales de calcogenuro se pueden usar para aplicaciones de conmutación de memoria (Malligavathy et al., 2015), materiales de cambio de fase y aplicaciones solares (Salomé et al., 2015).

La evaporación térmica depende principalmente de dos parámetros: el material que se vaporiza térmicamente y la aplicación de una diferencia de potencial al sustrato bajo un nivel

de vacío medio o alto, que normalmente oscila entre  $10^{-5}$  y  $10^{-9}$  mbar. Se muestra un diagrama esquemático de la evaporación térmica en la Figura 2.4 (Orava et al., 2014).

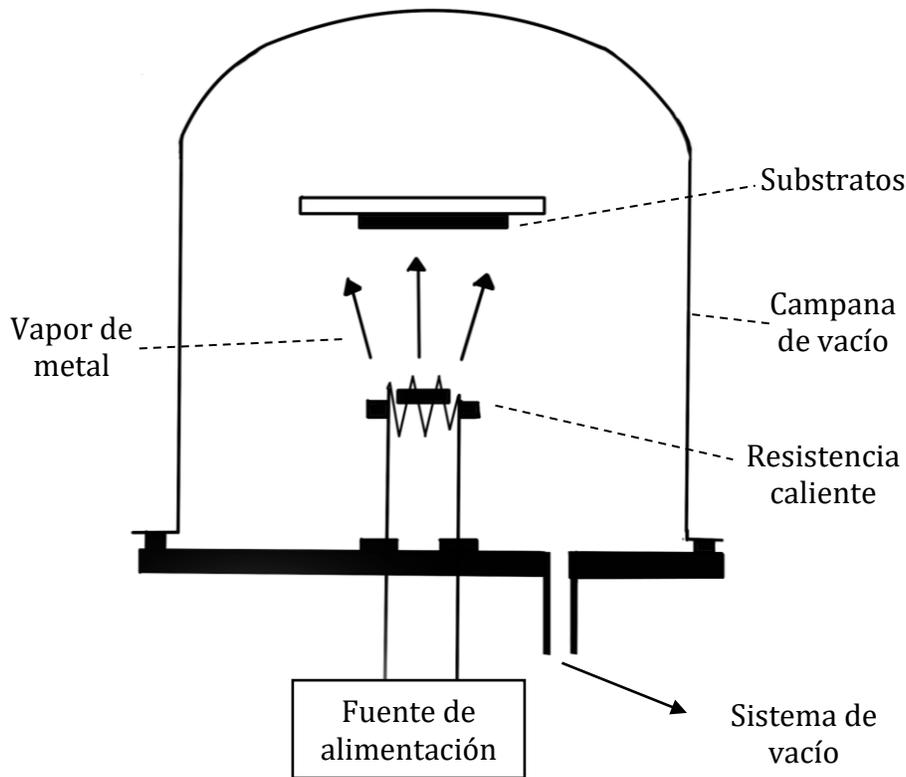


Figura 2. 4. Esquema del sistema de evaporación térmica con soporte de sustrato y directamente encima de la fuente de evaporación (Orava et al., 2014).

#### 2.4.1.3 Evaporación por haz de electrones

La evaporación por haz de electrones es otro método de deposición física en el cual un haz intenso de electrones se genera a partir de un filamento y se dirige mediante campos eléctricos y magnéticos hacia el objetivo, vaporizándolo en un entorno de vacío. Este proceso se ilustra en la Figura 2. 5. Las películas delgadas preparadas mediante evaporación por haz de electrones son conocidas por su buena calidad y alta pureza (Lokhande et al., 2016).

Esta técnica permite la preparación de una amplia gama de materiales, incluyendo semiconductores amorfos y cristalinos, metales, óxidos y materiales moleculares.

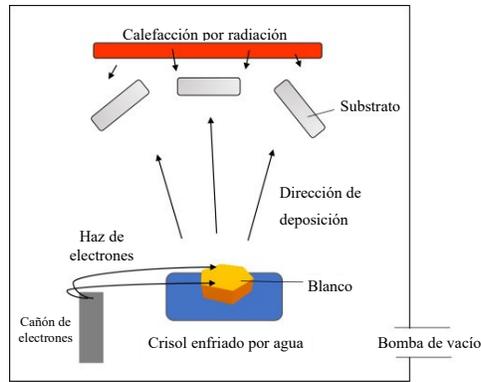


Figura 2. 5. Diagrama esquemático de la evaporación por haz de electrones (Lokhande et al., 2016).

#### 2.4.1.4 Deposición por láser pulsado

(PLD por sus singlas en inglés “Pulsed-laser deposition”)

La deposición por láser pulsado es una técnica de deposición física utilizada para depositar sistemas de recubrimiento de películas delgadas (Lorenz & Ramachandra Rao, 2014). Durante este proceso, un rayo láser se utiliza para excitar el material y depositar las películas delgadas dentro de una cámara de vacío, como se muestra en la Figura 2. 6.

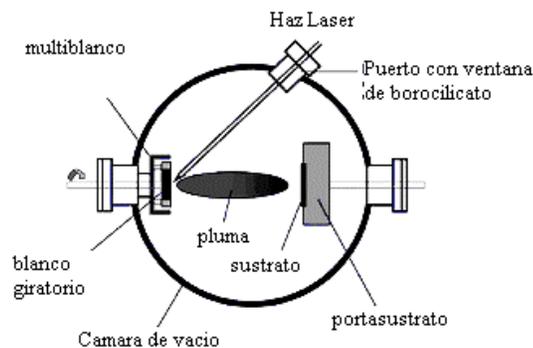


Figura 2. 6. Depósito de laser pulsado (Lorenz & Ramachandra Rao, 2014).

Existen diferentes tipos de fuentes láser que se utilizan para excitar el objetivo, siendo las más comunes el láser Nd-YAG, KrF (248 nm) y XeCl (308 nm). Cuando el rayo láser golpea el material objetivo, produce una pluma que puede depositarse en varios sustratos.

En el caso de películas delgadas de óxidos metálicos, se utiliza oxígeno para depositar los óxidos metálicos (Lowndes et al., 1996). La calidad de la película delgada depositada

mediante PLD depende de varios parámetros, como la longitud de onda del láser, la energía, la presión del gas ambiental, la duración del pulso y la distancia entre el objetivo y el sustrato (Ashfold et al., 2004).

La morfología de las películas delgadas depositadas también se ve afectada por la temperatura del sustrato. La técnica de PLD presenta ventajas sobre otros sistemas de deposición física debido a su rápido tiempo de deposición y su compatibilidad con el oxígeno y otros gases inertes.

#### 2.4.2 Depósitos químicos

Aunque la producción de películas delgadas mediante métodos físicos, como se describió anteriormente, ofrece buena calidad y propiedades de funcionalización, puede resultar costosa y requerir grandes cantidades de material objetivo. Con el objetivo de producir películas delgadas de alta calidad a un costo más bajo, se utilizan ampliamente técnicas de deposición química en todo el mundo. Estas técnicas son económicas y producen películas de buena calidad sin necesidad de equipos costosos.

La deposición química se basa en la química de las soluciones, el valor de pH, la viscosidad, entre otros factores. Las técnicas más comunes incluyen la ruta sol-gel, la deposición por baño químico, la electrodeposición, la deposición química en fase de vapor y la pirólisis por aspersión. Sin embargo, esta sección se centra únicamente en las técnicas de deposición por baño químico y sol-gel debido a su capacidad para formar películas de alta calidad con requisitos mínimos de equipo.

##### 2.4.2.1 Técnica sol-gel

La técnica sol-gel es ampliamente utilizada para la síntesis de materiales de óxido. Este proceso, uno de los métodos químicos húmedos más conocidos, se lleva a cabo a baja temperatura y proporciona una mejor homogeneidad para materiales multicomponente (LIVAGE et al., 1989).

En el proceso sol-gel, la palabra "sol" se refiere a la formación de una suspensión coloidal, mientras que "gel" indica la conversión del "sol" en geles viscosos o materiales sólidos. Se emplean dos enfoques para preparar óxidos de metales de transición (TMO):

- Preparación de precursores inorgánicos mediante sales inorgánicas en solución acuosa.
- Preparación de precursores de alcóxidos metálicos utilizando alcóxidos metálicos en disolventes no acuosos.

#### 2.4.2.2 Técnica de recubrimiento por inmersión

La técnica de recubrimiento por inmersión se utiliza para fabricar capas transparentes de óxidos sobre sustratos transparentes con un alto grado de planeidad y calidad superficial (Comyns, 1989). Aunque también se pueden emplear otros sustratos. Esta técnica permite depositar espesores de película bien definidos de hasta 1  $\mu\text{m}$ , así como superponer varias capas de aditivos.

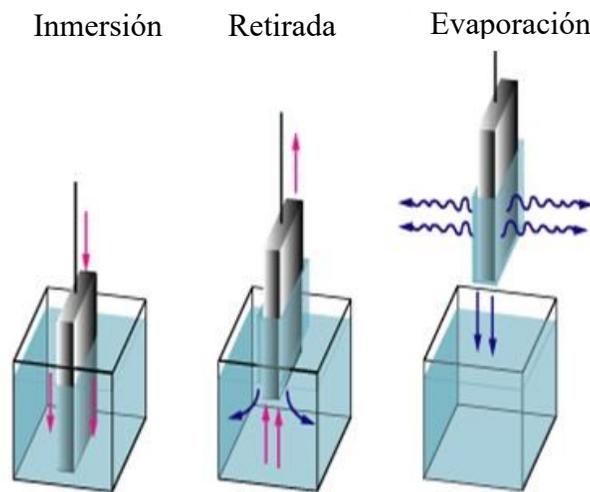


Figura 2. 7. "Dip-coating" niveles de proceso (Comyns, 1989).

El proceso de recubrimiento por inmersión consta de cinco etapas: inmersión, puesta en marcha, deposición, drenaje y evaporación. La evaporación generalmente acompaña a las etapas de puesta en marcha, deposición y drenaje, como se muestra en la Figura 2. 7.

#### 2.4.2.3 Depósito por baño químico

El método de depósito por baño químico (DBQ) se ha establecido como una ruta importante para la fabricación de películas delgadas, ya que utiliza baja presión atmosférica y temperaturas cercanas al ambiente (20-80 °C). Este método sencillo permite obtener películas de 20 a 1000 nm de espesor sobre sustratos sumergidos en una solución de reacción que contiene los reactivos que proporcionan los iones metálicos y no metálicos necesarios para la formación de las películas (Mane & Lokhande, 2000).

Una ventaja significativa del DBQ sobre los métodos convencionales en fase vapor, que requieren alta energía y generalmente atmósferas inertes, es su aspecto económico. Además, el DBQ permite obtener películas de buena calidad, uniformes, reproducibles y con buena adherencia al sustrato, lo que las hace competitivas con las películas obtenidas por métodos más (Mane & Lokhande, 2000).

Además, el DBQ ofrece la facilidad de monitorear los parámetros de deposición, como temperatura, tiempo, concentración y tipo de reactivos, pH, naturaleza y tamaño del sustrato (Hammad et al., 2015). Para que el DBQ forme material sólido, el baño debe estar termodinámicamente inestable con respecto a la precipitación en fase sólida que se forma por sobresaturación. Esto se puede lograr de dos maneras:

1. Precipitación homogénea, que ocurre dentro del volumen de la solución.
2. Precipitación heterogénea, que ocurre en una superficie, ya sea en un sustrato o en la superficie del recipiente de reacción.

## 2.5 Técnicas de caracterización

### 2.5.1 Caracterización estructural

#### 2.5.1.1 Difracción de rayos x

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

El método de difracción de rayos X en general es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

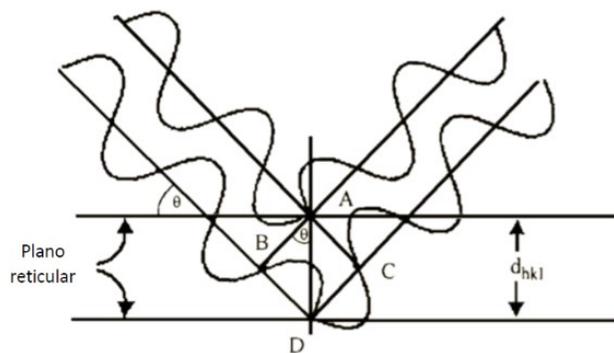


Figura 2. 8. Esquema de la ley de Bragg (Sanz Hervás, 1995).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector de la radiación X y los átomos de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede

interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg según la ecuación 1, (Sanz Hervás, 1995).

Esta establece que los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda, ver Figura 2. 8.

#### 2.5.1.2 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopía Raman es el análisis de la luz dispersada por una muestra en colisiones inelásticas, es decir, que, al irradiar una muestra con luz monocromática, la luz dispersada tiene componentes con un corrimiento de frecuencia característica. Este efecto es debido a la creación o aniquilación de excitaciones elementales en la muestra.

Entre las principales razones de su utilidad son su sensibilidad al espesor de la película por debajo de unas pocas monocapa, combinada con su variable información de profundidad. Esta permite un análisis no destructivo dentro de algunos nanómetros por debajo de la superficie, así como también de regiones profundas por encima del rango de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Como consecuencia de la evolución del equipo experimental hoy en día los experimentos en Raman son llevados a cabo muy eficientemente, especialmente debido al empleo de sistemas multicanales.

De otro lado la resolución temporal en el rango de los  $\mu\text{m}$  puede ser alcanzada en lo que se conoce como micro-Raman. La información proporcionada por espectroscopía Raman incluye dinámica de redes, así como también propiedades electrónicas. La dinámica de redes refleja la información estructural, así como la identificación de materiales y compuestos, incluyendo fases reactantes en las interfases, si no también aspectos de la composición de compuesto mixtos, orientación de las capas, estrés, y cristalinidad.

En el análisis Raman se hace incidir un haz de frecuencia ( $\nu_0$ ) la luz dispersada de la misma frecuencia que la incidente se denomina dispersión de Rayleigh y la pequeña porción dispersada inelásticamente se denomina dispersión Raman. Si el fotón dispersado tiene frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, el fotón es dispersado con frecuencia ( $\nu_0 - \nu_r$ ) y se produce una dispersión de Raman Stokes; si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente se produce una

transferencia de energía de la molécula al fotón el cual es dispersado con una frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce una dispersión de Raman anti-Stokes.

Cada material tiene un conjunto de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce. Puesto que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de esta última, suele tomarse como abscisa la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación, normalizada respecto a la velocidad de la luz. Las bandas Raman Stokes son originadas por moléculas en el estado vibracional base, mientras que las Anti-Stokes son originadas con estado vibracional base. En equilibrio se asume una distribución de Boltzmann, por lo que la mayor población de vibraciones de moléculas en el estado base resulta una señal más intensa del Raman Stokes comparado con el anti-Stokes. Aunque las posiciones de las bandas de Raman no son dependientes de la frecuencia de la radiación incidente, sus intensidades relativas si son dependientes porque las intensidades en las bandas son proporcionales a la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente.

El fenómeno de dispersión se da cuando la luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación incidente provoca una oscilación de la densidad electrónica en la molécula, efecto que viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que actúa, a su vez, como fuente de radiación, originando las dispersiones Rayleigh y Raman. Esta dispersión está dirigida en todas las direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo (Skoog et al., 2008).

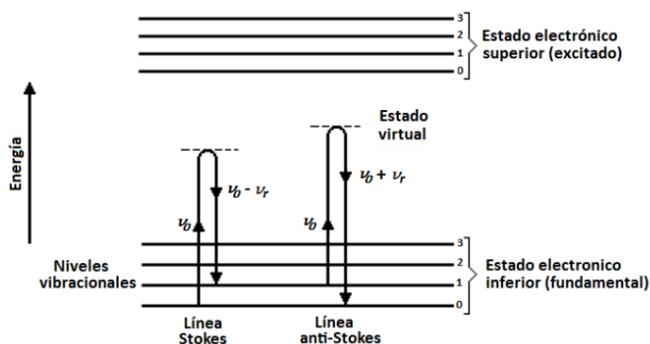


Figura 2. 9. Diagrama energético en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para dispersión Raman (Skoog et al., 2008).

## 2.5.2 Caracterización morfológica

### 2.5.2.1 Microscopía de fuerza atómica

En el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) se emplea una viga flexible en voladizo (cantiléver) que tiene, en su extremo libre, una punta del orden de nanómetros como se muestra en la Figura 2. 10.

La viga tiene una constante de resorte del orden de 1 N/m y cuando la punta se acerca lo suficiente a la superficie de un material comienza una interacción entre la punta y la superficie debida a las fuerzas de atracción y repulsión. La fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra ocasiona pequeñas deflexiones de la viga siguiendo la ley de Hooke. Estas deflexiones son detectadas empleando distintos modos, el modo de contacto intermitente es uno de los más usados junto con el modo de contacto y el modo de no contacto (Morris, 2010).

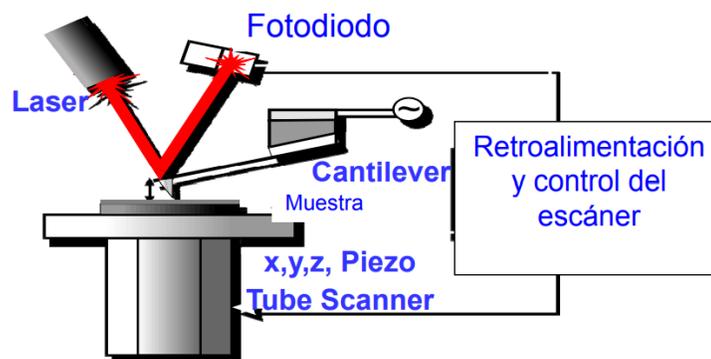


Figura 2. 10. Componentes de un MFA (Morris, 2010).

Existen diversas marcas y modelos de MFA, sin embargo, el modelo Park-XE7 de la marca Park System, cuentan con una amplia gama de modos de escaneo para que pueda recopilar una amplia gama de tipos de datos de manera precisa y eficiente, a continuación, se explicaran algunos de sus modos de operación. Este equipo de caracterización abarca desde el modo sin contacto que conserva la nitidez de la punta y la integridad de la muestra hasta la microscopía de fuerza magnética avanzada.

### 2.5.2.1.1 Modo de no contacto

El modo True Non-Contact conserva la nitidez de la punta y la superficie de la muestra, y puede obtener resultados más precisos. En el modo no contacto verdadero, un modulador piezoeléctrico hace vibrar un cantilever a pequeña amplitud y una frecuencia fija cerca de la frecuencia resonante del cantilever.

A medida que la punta se acerca a la muestra, la fuerza de atracción de van der Waals entre la punta y la muestra cambia la amplitud y la fase de la vibración del cantilever. Estos cambios son monitoreados por el sistema de retroalimentación servo-Z patentado de los MFA de Park, que mantiene una distancia de la superficie de la punta de solo unos pocos nanómetros sin dañar la superficie de la muestra o el extremo de la punta.

En la interacción, dos fuerzas interatómicas principales actúan entre la punta y la muestra: una fuerza repulsiva de corto alcance y una fuerza de atracción de mayor alcance. La fuerza de interacción repulsiva ( $F_{rep}$ ) es una consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli que prohíbe la superposición de nubes de electrones, mientras que la fuerza de interacción atractiva, la llamada fuerza de van der Waals ( $F_{vdW}$ ) se origina a partir de interacciones dipolo - dipolo entre los átomos de la punta y la muestra. A medida que disminuye la distancia entre la punta y la muestra, la fuerza repulsiva de corto alcance domina la interacción y la magnitud del gradiente de fuerza aumenta significativamente.

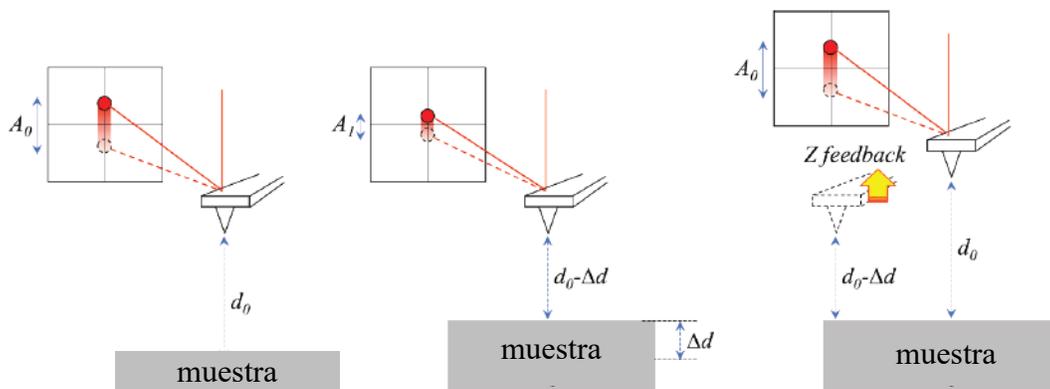


Figura 2. 11. Dependencia de la distancia entre la punta y la muestra de la amplitud de oscilación y la retroalimentación Z (Copyright Park Systems, 2021).

Como las variaciones en la topografía de la muestra introducirán cambios en la distancia punta-muestra,  $\Delta d$ , y las fuerzas de interacción, el cambio de amplitud,  $\Delta A$ , puede detectar la topografía de la muestra, como se observa en la Figura 2. 10. Por lo tanto, el modo no

contacto usa la amplitud de oscilación medida a la frecuencia de operación  $f_1$  como señal de retroalimentación (Copyright Park Systems, 2021).

#### 2.5.2.1.2 *Modo de contacto*

El modo de contacto es la forma más sencilla de adquirir la topografía de la muestra. Este es un modo de medición estándar de microscopía de fuerza atómica (MFA) que puede obtener información topográfica en una amplia gama de tipos de muestras. En la Figura 2. 12 se presenta un esquema del modo de operación de contacto.

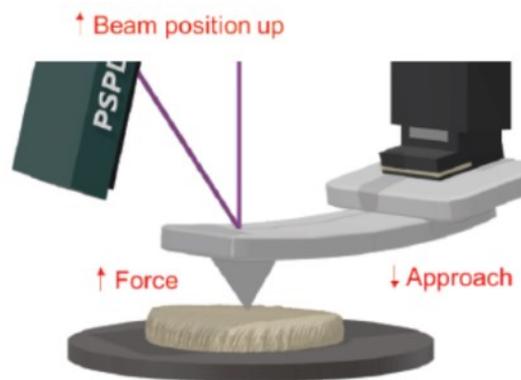
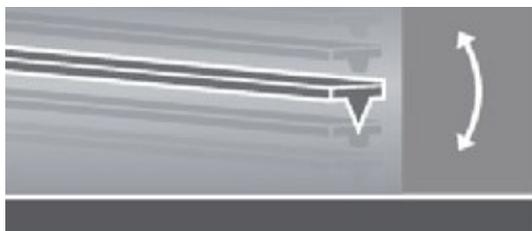


Figura 2. 12. Flexión en cantilever debido a las fuerzas de contacto repulsivas (Copyright Park Systems, 2021).

La señal de topografía proviene de la posición del escáner Z, que mantiene constante la desviación del cantilever en la superficie de la muestra. A medida que el escáner traza la punta a través de la muestra durante la obtención de imágenes en modo de contacto, las fuerzas de contacto repulsivas entre la punta y la muestra hacen que el cantilever se doble para adaptarse a los cambios en la topografía (Copyright Park Systems, 2021).

#### 2.5.2.1.3 *Modo de contacto intermitente (Tapping Mode)*

En esta técnica alternativa al modo sin contacto, el cantilever nuevamente oscila justo por encima de la superficie, pero con una amplitud de oscilación mucho mayor, como se muestra en la Figura 2. 13.



*Figura 2. 13. Ejemplo de modo Tapping en MFA  
(Copyright Park Systems, 2021).*

La oscilación más grande hace que la señal de deflexión sea lo suficientemente grande para el circuito de control y, por lo tanto, un control más fácil para la retroalimentación topográfica. Produce resultados de MFA modestos, pero reduce la nitidez de la punta a un ritmo mayor, lo que finalmente acelera la pérdida de resolución de imagen (Copyright Park Systems, 2021).

#### 2.5.2.2 Perfilometría

La Perfilometría representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión para determinar el espesor de una película delgada. Un perfilómetro mide con exactitud las características verticales (grosor) desde aproximadamente 50 Å hasta aproximadamente 100 micras de películas delgadas depositadas sobre una amplia variedad de sustratos. Para medir el espesor, solo se requiere una pequeña área del sustrato sin depósito que permita observar el escalón correspondiente al paso del sustrato a la película.

El perfilómetro está compuesto por una punta fina, generalmente de diamante, con un radio en el rango de 0.5 a 2  $\mu\text{m}$ , la cual presiona la superficie a medir con una carga del orden de 0.8 mg, moviéndose sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, resultante de las irregularidades de la superficie, se convierte en una señal eléctrica que se mide y almacena a través de un sistema informático.

Entre las ventajas del método se destacan la capacidad de medir sobre grandes áreas y su fácil operación. Sin embargo, sus desventajas incluyen el posible daño que la punta puede causar en la superficie si esta es de muy baja dureza, y la limitada resolución lateral, determinada por el radio de la punta (del orden de 0.5  $\mu\text{m}$ ), aunque la resolución vertical

alcanza el orden de los 0.1 nm. Un perfilómetro puede analizar distancias de hasta 200 mm y tomar hasta 30000 datos en un barrido con una velocidad de muestreo de 50 Hz a 1 kHz (Aparicio Guzmán, 2011).

### 2.5.3 Caracterización Óptica

La caracterización óptica juega un papel fundamental en el estudio y comprensión de diversos materiales, permitiendo analizar sus propiedades ópticas y su comportamiento ante la radiación electromagnética. Esta rama de la ciencia se basa en el análisis de la interacción de la luz con la materia, proporcionando información detallada sobre aspectos como la transmisión, absorción, reflexión, entre otros.

#### 2.5.3.1 Espectroscopia Uv-Vis- IR

La espectroscopia Ultravioleta, Visible, Infrarroja (UV - Vis - IR) es una técnica que emplea la radiación electromagnética en un rango de 250-2500 nm, abarcando el ultravioleta cercano (UV), visible (Vis) e infrarrojo cercano (IR) del espectro electromagnético.

El principio de la espectroscopia UV - Vis - IR, involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible – infrarrojo por las moléculas, lo que da lugar a transiciones electrónicas en el material, es decir, la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado. Estas transiciones pueden ser detectadas y cuantificadas. En este estudio, la espectroscopia UV - Vis - IR será utilizada para identificar las regiones del espectro donde los materiales presentan estas transiciones y absorben la radiación.

La radiación incidente es absorbida por los electrones de valencia, los cuales son promovidos a estados excitados de mayor energía. Cuando estos electrones absorben radiación electromagnética con una frecuencia específica, se produce una transición desde un orbital ocupado a un orbital vacío de energía superior. Las diferencias energéticas entre los distintos orbitales determinan la longitud de onda de la radiación absorbida.

La energía ligada a la radiación electromagnética está determinada por la ecuación 2:

$$E = h\nu \quad (2)$$

Donde  $E$  representa la energía del fotón y  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s). La radiación electromagnética se describe como una combinación de campos eléctricos y magnéticos que se propagan en el espacio en forma de ondas. Dado que la radiación exhibe comportamientos ondulatorios, puede clasificarse según su frecuencia ( $\nu$ ) o longitud de onda ( $\lambda$ ), relacionadas por la ecuación:

$$\nu = c/\lambda \quad (3)$$

Donde  $\nu$  es dado en Hertz (Hz),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s), y  $\lambda$  es dado en metros. Estas ecuaciones indican que, a longitudes de onda más cortas, la energía asociada es mayor. Cuando la radiación interactúa con la materia de la muestra, pueden ocurrir varios procesos, como reacciones fotoquímicas (absorción y ruptura de enlaces), fluorescencia y fosforescencia (absorción y reemisión), así como absorbancia, reflexión, dispersión y transmitancia (Meza Avendaño, 2017). Al realizar una medición, ocurre una atenuación de la intensidad de la radiación incidente ( $I_0$ ) hasta la intensidad de la radiación final ( $I$ ), esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia, ecuación 4:

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (4)$$

En este mismo sentido, La ley de Beer-Lambert es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con la intensidad de la luz que ingresa a un medio y la atenuación de la intensidad mientras atraviesa el medio. Esta relación se expresa para explicar la absorbancia en una muestra, ecuación 5:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-A} \quad \text{ó} \quad A = \log \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

## Capítulo III. Metodología

Para llevar a cabo este Trabajo, se implementó una metodología que se centró en la obtención de fotocatalizadores basados en películas delgadas de ZnO y la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ , utilizando el método de Depósito por Baño Químico (DBQ). Una vez obtenidas las películas delgadas, se realizaron caracterizaciones estructurales, ópticas y morfológicas utilizando los respectivos métodos de caracterización disponibles.

Posteriormente, se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas delgadas y la heterounión con fin de evaluar el comportamiento de los materiales propuestos, específicamente en la degradación del colorante azul de metileno (AM). Se llevó a cabo un análisis exhaustivo del comportamiento de los materiales evaluados durante dicho proceso.

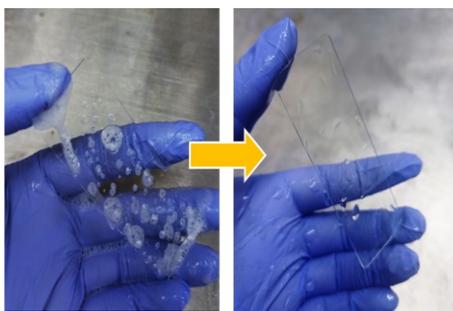
### 3.1. Depósito de películas delgadas por baño químico

La obtención de películas delgadas de ZnO y heterouniones  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  se llevó a cabo mediante el método DBQ. Este método se caracteriza por ser simple, accesible y altamente viable para la síntesis de películas delgadas semiconductoras. Una de sus ventajas es que no requiere de equipos sofisticados ni de alto vacío, lo que reduce significativamente el consumo de energía. Además, el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables de la UNICACH (IIER-UNICACH) cuenta con los equipos necesarios para llevar a cabo este método de manera eficiente.

#### 3.1.1. Limpieza de los sustratos

Los sustratos utilizados para los depósitos fueron Portaobjetos de vidrio con bordes cortados, los cuales recibieron un tratamiento previo sencillo. Este tratamiento consistió en un lavado utilizando jabón alcalino para los depósitos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y jabón comercial para los depósitos de ZnO. Con la finalidad de eliminar partículas y grasas de la superficie de los sustratos como se muestra en la Figura 3. 1. Posteriormente, se enjuagaron con agua desionizada para

eliminar cualquier residuo, y se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que se eliminó el agua de su superficie.



*Figura 3. 1. Limpieza de substratos, lavado con jabón alcalino/roma.*

### 3.1.2. Depósito por Baño Químico

#### 3.1.2.1. Depósito de películas delgadas de sulfuro de antimonio

Para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), se empleó un baño químico compuesto por cloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ) y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). La preparación de dicho baño químico requiere los siguientes componentes: (1) 10 ml de una solución de  $\text{SbCl}_3$  en acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) a 0.28 M, (2) 25 ml de solución saturada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a una concentración de 0.5 M y (3) agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  DI) para completar el volumen restante hasta alcanzar un volumen total de 100 ml. A continuación, se detallan los pasos para preparar el baño químico:

1. Preparar la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  agitándola con una varilla de vidrio hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, colocarla en un baño ultrasónico y agitar hasta lograr completa homogeneización.
2. Preparar la solución de cloruro de antimonio en acetona y agitarla con una varilla de vidrio para asegurar una buena solución. Posteriormente, colocarla en un baño ultrasónico hasta lograr una completa homogeneización.
3. Enfriar las soluciones y el  $\text{H}_2\text{O}$  DI individualmente a una temperatura de 10 °C.
4. Agregar la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a la solución de  $\text{SbCl}_3$ , manteniendo una agitación constante con la varilla. Al lograr una mezcla homogénea agregar el resto de  $\text{H}_2\text{O}$  DI para un volumen de 100 ml.

5. Por último, colocar los sustratos en posición vertical y sumergirlos en el baño químico a una temperatura de 10 °C durante un período de 24 horas.



Figura 3. 2. Proceso de DBQ de  $Sb_2S_3$ .

Transcurrido el tiempo de depósito, se deben extraer las películas delgadas del baño químico, que se observa en la Figura 3. 2, y enjuagarlas con agua desionizada utilizando un algodón húmedo para eliminar los residuos del depósito. Finalmente, se deben dejar secar a temperatura ambiente.

Posterior al depósito, se llevó a cabo un tratamiento térmico en un ambiente azufre-aire para lograr la cristalización del material depositado. El tratamiento consistió en colocar una pequeña cantidad de azufre en polvo de forma lineal en una caja Petri, como se observa en la Figura 3. 3 a). Luego, se introdujo la muestra depositada en la caja Petri y se selló herméticamente. La caja Petri se colocó en una mufla marca Felisa modelo FE-340, la cual tiene un rango de operación de 50 °C a 1,100 °C.

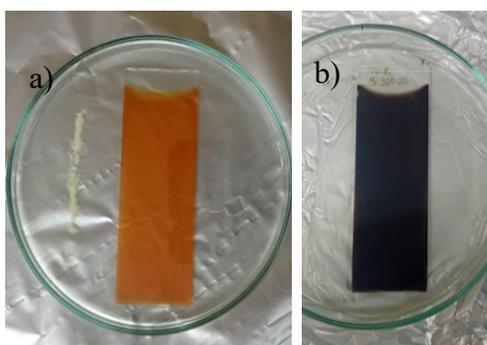


Figura 3. 3. película de  $Sb_2S_3$  a) amorfa previo al tratamiento térmico, b) posterior al tratamiento térmico.

Se llevaron a cabo diversos tratamientos térmicos, variando la temperatura y el tiempo en cada prueba, con el objetivo de estudiar el proceso de cristalización y encontrar al adecuado. Las pruebas se realizaron en un rango de temperaturas de 250 a 450 °C y se aplicaron diferentes intervalos de tiempo, desde 1 hora hasta 5 horas.

### 3.1.2.2. Depósito de películas delgadas de óxido de zinc

En el depósito de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO), se empleó un baño químico compuesto por nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ ), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y Hexametilentetramina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ). La preparación del baño químico requiere las siguientes soluciones: (1) una solución de  $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$  en agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$  DI) a 0.33 M, (2) una solución a 0.33 M a base de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  DI, (3) hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y (4) el resto de  $\text{H}_2\text{O}$  DI para un volumen total de 100ml.

1. Preparar 15 ml de la solución (1) a base de  $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ , colocarla en un baño ultrasónico durante 5 min hasta lograr una completa homogeneización de la solución.
2. Preparar 15 ml de la solución (2) a base de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , colocarla en un baño ultrasónico durante 5 min hasta lograr la completa homogeneización de la solución.
3. Colocar 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  DI en un vaso de precipitado de 100 ml y agregar lentamente la solución (1) en agitación constante en el baño ultrasónico hasta su homogeneización, de igual manera agregar la solución (2) hasta lograr una solución homogénea.
4. Posteriormente, con ayuda de un agitador magnético mantener agitación y agregar 1ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
5. Inmediatamente, colocar el resto de  $\text{H}_2\text{O}$  DI hasta un volumen total de 100ml.
6. Finalmente, colocar 2 sustratos en posición vertical en el baño químico a una temperatura de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante un período de 60 min como se muestra en la Figura 3. 4 a).

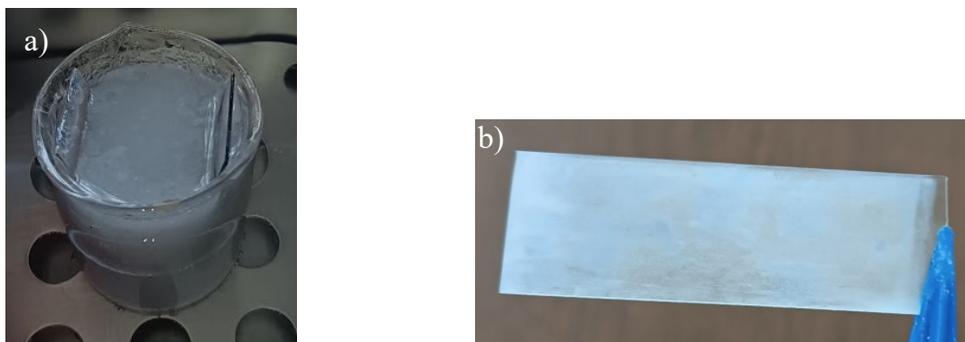


Figura 3. 4. Depósito de ZnO, a) Proceso del depósito del baño químico de ZnO, b) Película delgada de ZnO

Después de completar el tiempo de depósito, las películas delgadas se extrajeron del baño químico y se enjuagaron cuidadosamente con agua desionizada para eliminar residuos como se observa en la Figura 3. 4. Posteriormente, Las películas delgadas de ZnO se llevaron a un tratamiento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, en una mufla marca Felisa modelo FE-340.

### 3.1.2.3. Heterounión $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$

Con el objetivo de obtener la heterounión de películas delgadas, se implementó un procedimiento que involucró dos depósitos sucesivos sobre el mismo sustrato. En primera instancia, se llevó a cabo el depósito de sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) mediante el método previamente descrito y de igual manera se realizó su respectivo tratamiento térmico. Este paso fue esencial para establecer la base sobre la cual se desarrollaría la heterounión.

En una segunda fase, se procedió con el depósito de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) sobre la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  utilizando la misma metodología detallada anteriormente para el depósito de películas delgadas de  $\text{ZnO}$ . Este enfoque secuencial permitió la formación de la heterounión deseada, donde las propiedades únicas de cada material se combinan en la interfaz entre  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{ZnO}$ . Este método de deposición secuencial aseguró la coherencia y la integridad de la heterounión.

El uso de la misma técnica para ambos depósitos no solo simplificó el proceso experimental. Este enfoque estratégico es esencial para comprender y optimizar las propiedades de la heterounión, ya que las características de la interfaz desempeñan un papel crucial en las aplicaciones fotocatalíticas de estos materiales.

## 3.2. Caracterización de las películas delgadas

En este estudio, se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de los materiales depositados. Para ello, se emplearon diversas técnicas de análisis, incluyendo Difracción de Rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina de los materiales, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para analizar las propiedades ópticas, y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) para examinar la morfología de la película, Perfilometría para conocer el espesor de las películas. Estas técnicas de caracterización nos permitieron obtener información detallada sobre las propiedades físicas de los materiales y su estructura, lo cual es fundamental para comprender su comportamiento y su potencial aplicativo en el proceso de fotodegradación.

### 3.2.1. Difracción de rayos X

En los análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras en películas delgadas, se obtuvo información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes, así como detalles sobre el estado estructural de las películas. Cada material cristalino posee un diagrama de difracción único con posiciones angulares e intensidades relativas distintas, lo que permite identificar los compuestos y determinar su composición química al comparar el diagrama de difracción de una muestra desconocida con el de una muestra patrón.

Los análisis por DRX se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de Rayos X marca Rigaku, modelo Ultima IV (Figura 3. 5), que se encuentra en funcionamiento en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables de la UNICACH. El difractómetro cuenta con un generador de rayos X que utiliza un ánodo de cobre con una potencia máxima de 3 kW. Para las mediciones, se utilizó radiación Cu – K $\alpha$  con una longitud de onda de 1.5418 Å.

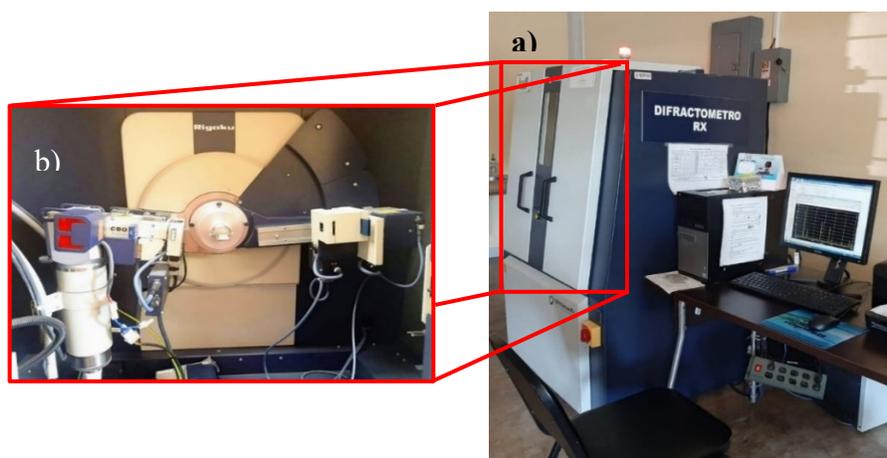


Figura 3. 5. Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV.  
a) Vista externa, b) Vista interna.

Para la caracterización de las muestras, se empleó el método de Haz Paralelo (Parallel Beam), el cual implica un haz rasante  $2\theta$  con un ángulo fijo incidente de  $0.5^\circ$ . Se realizó un barrido en un rango de  $10$  a  $60^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  a una velocidad de escaneo de  $2^\circ/\text{min}$ . Este enfoque permitió obtener una descripción detallada de la estructura cristalina de las películas delgadas analizadas como tamaño de cristal, micro estrés, densidad de dislocación, parámetros de red y volumen de la celda.

En el análisis de los difractogramas obtenidos, se empleó la técnica de Williamson-Hall (W - H), donde al asimilar el arreglo matemático a la ecuación de la recta (ecuación 6) esta nos puede proporcionar una caracterización detallada de la estructura cristalina de los materiales, a partir de dos características de cada pico de difracción que son: el ángulo  $2\theta$  y el ancho de pico medio (FWHM).

$$y = mx + b \quad (6)$$

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta = \varepsilon 4 \operatorname{sen} \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (7)$$

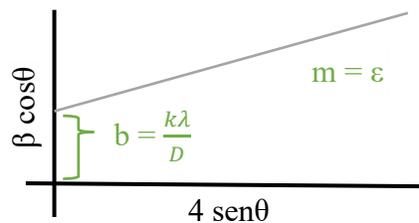


Figura 3. 6. Representación gráfica de W-H asimilada con la ecuación de la recta.

Donde en la ecuación 7:  $\beta$  es el ancho de pico medio en radianes ( $\beta = FWHM \frac{\pi}{180}$ ),  $\varepsilon$  es el Strain,  $k = 0.9$ , la longitud de la onda incidente es  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  y  $D$  es el tamaño de cristal.

Así mismo al graficar la ecuación de Williamson-Hall como la ecuación de la recta y representa gráficamente  $y = \beta \cos \theta$  frente a  $x = \operatorname{sen} \theta$  como se muestra en la Figura 3. 6, la pendiente ( $m$ ) proporciona el término de  $\varepsilon$  y el intercepto ( $b$ ) con el eje “y” proporciona el tamaño de cristal a partir de  $b = \frac{k\lambda}{D}$ .

A través de esta sistemática, se lograron extraer datos esenciales que ofrecen una comprensión más profunda de las películas delgadas de sulfuro de antimonio. En particular, se determinaron parámetros cruciales, como el tamaño de cristal, que revela la dimensión de las estructuras cristalinas presentes; el micro estrés, indicativo de las tensiones internas en la red cristalina; y la densidad de dislocación, un parámetro esencial para entender la calidad estructural de los materiales. Estos resultados brindan una valiosa visión de la influencia de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina de las películas delgadas y su impacto en las propiedades fundamentales del material.

Del mismo modo, al conocer el sistema cristalino de acuerdo con la carta cristalográfica y los índices de Miller correspondientes a cada pico de difracción, resulta sencillo calcular los

espaciados interplanares utilizando estos índices  $(h \ k \ l)$  y los valores de los parámetros reticulares. En el caso del sistema ortorrómbico, donde  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , los parámetros de red pueden determinarse mediante la ecuación 8:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

En el caso del sistema hexagonal donde  $a = b \neq c$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , los parámetros de red pueden determinarse mediante la ecuación 9:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

### 3.2.2. Espectroscopía UV-Vis

Se llevaron a cabo mediciones de espectroscopia UV-Vis para comprobar la brecha de energía de las películas delgadas propuestas como fotocatalizadores, lo cual permitió determinar la energía necesaria para excitarlas y poder llevar a cabo el proceso de fotodegradación.

Para lograr lo antes mencionado, se realizaron las mediciones de transmitancia con el objetivo de calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  con la ecuación 10 y posteriormente poder calcular la brecha de energía utilizando la gráfica de Tauc directa con la ecuación 11. Es decir,  $(\alpha \ hv)^2$  vs  $h\nu$  lo cual dará una línea recta, y la intersección con el eje  $h\nu$  dará el valor del ancho de banda.

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (10)$$

$$(\alpha \ hv)^2 = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (11)$$

Donde:  $\alpha$  corresponde al coeficiente de absorción,  $T$  la transmitancia del material,  $d$  el espesor de la película y  $h\nu$  corresponde a la energía del fotón.

Por otro lado, cuando en las mediciones de transmitancia no se observa una pendiente en la debido a su porosidad se realizan mediciones de reflectancia difusa que mayormente es

utilizada para muestras en polvo. En este caso no es posible calcular el coeficiente de absorción por eso se utilizó la formulación de Kubelka-Munk de la ecuación 12, la cual es una aproximación al coeficiente de absorción que es utilizada cuando se miden polvos o muestras porosas mediante reflectancia difusa.

$$F(R) = \frac{\left(1 - \frac{\%R}{100}\right)}{2\left(\frac{\%R}{100}\right)} \quad (12)$$

Las mediciones de transmitancia para cada una de las películas se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro Shimadzu modelo 3600 UV-Vis-NIR (Figura 3. 7), que se encuentra en operación en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, El rango de barrido de medición en las muestras abarcó desde 2500 nm hasta 250 nm para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y 250 nm a 700 nm para ZnO.



Figura 3. 7. Espectrofotómetro marca Shimadzu modelo 3600 UV-Vis-NIR.

De igual manera, para las muestras de las heterouniones se midieron con un aditamento llamado esfera integradora, con este aditamento es posible medir la transmitancia total de las muestras porosas o polvos.

### 3.2.3. Microscopía de fuerza atómica

Para caracterizar la morfología de las muestras, se empleó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Esta técnica permitió obtener una imagen tridimensional de las variaciones en la topografía de la muestra, así como analizar parámetros morfológicos relevantes como tamaño de grano y rugosidad.

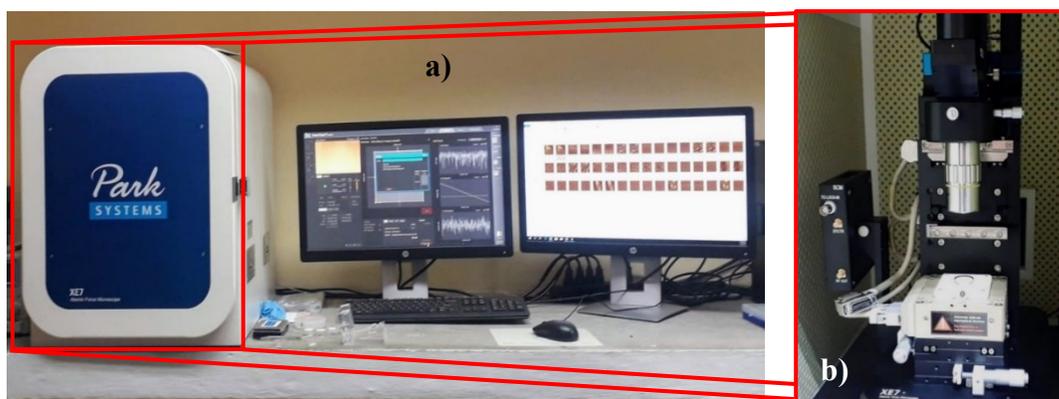


Figura 3. 8. Microscopio de fuerza atómica modelo Park-XE7.  
a) Vista externa, b) Vista interna.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el microscopio de fuerza atómica Park-XE7 de la marca Park System el cual se observa en la Figura 3. 8. Este equipo se encuentra en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIIER). Se utilizó el modo de contacto intermitente (Tapping), el cual emplea un cantiléver de silicio de alta frecuencia de resonancia y un revestimiento reflectante NCHR (Non-Contact/Tapping Mode-High Resonance Frequency-Reflex Coating)

El cantiléver utilizado presentaba una longitud de 115-135  $\mu\text{m}$ , con una punta que tenía una altura de 10-15  $\mu\text{m}$  y un radio de curvatura inferior a 10 nm. Estas características permiten una exploración precisa de la muestra a nivel microscópico.

Durante las mediciones, se realizó un escaneo de la superficie de la muestra a una frecuencia de escaneo (Scan Rate) de 1 Hz en un área de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ . Esto aseguró la adquisición de datos detallados y confiables de la topografía de las muestras.

### 3.3. Evaluación de fotodegradación

Para llevar a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas, se implementó el monitoreo del proceso de fotodegradación utilizando el colorante azul de metileno como sustancia modelo. A lo largo del experimento, se realizó la medición de la absorbancia de la solución con un espectrómetro UV-Vis, observando meticulosamente cómo disminuía el porcentaje de absorbancia a medida que el colorante experimentaba su degradación. Este enfoque permitió registrar el proceso de fotodegradación y evaluar las películas delgadas como fotocatalizadores.

De esta manera, en el experimento de fotodegradación, se implementó la siguiente metodología:

- Se colocaron 20 ml de solución de azul de metileno en una caja Petri de vidrio pírax junto con la película a evaluar. Inmediatamente se colocó el recipiente dentro del reactor de fotodegradación manteniendo una agitación constante durante todo el experimento.
- Inicio del experimento: para descartar el fenómeno de adsorción/desorción de las películas se mantuvo en oscuridad por 60 min, donde a la par se realizaron mediciones\* cada 15 min hasta observar una estabilización de la absorbancia.
- Activación de la radiación: Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción/desorción, se encendieron las luces ultravioleta y visible. Estas luces actuarán como fuente de radiación para activar al semiconductor e iniciar el proceso de fotodegradación.
- Monitoreo de la disminución de la absorbancia: Se midió la absorbancia de la solución cada 20 minutos. Estas mediciones permitieron evaluar la degradación del colorante a lo largo del tiempo y determinar la eficacia de la película delgada como fotocatalizador.
- Duración del experimento: El monitoreo de la absorbancia se realizó durante un periodo de 180 minutos. En caso de ser necesario, se extendió el tiempo de evaluación para obtener una caracterización más completa de la actividad fotocatalítica de la película delgada.

\*Consideraciones: Para mantener la consistencia de los resultados, la solución de las mediciones de absorbancia se devuelve a la caja Petri para asegurar que la concentración del colorante no se altere por factores externos a lo largo del experimento

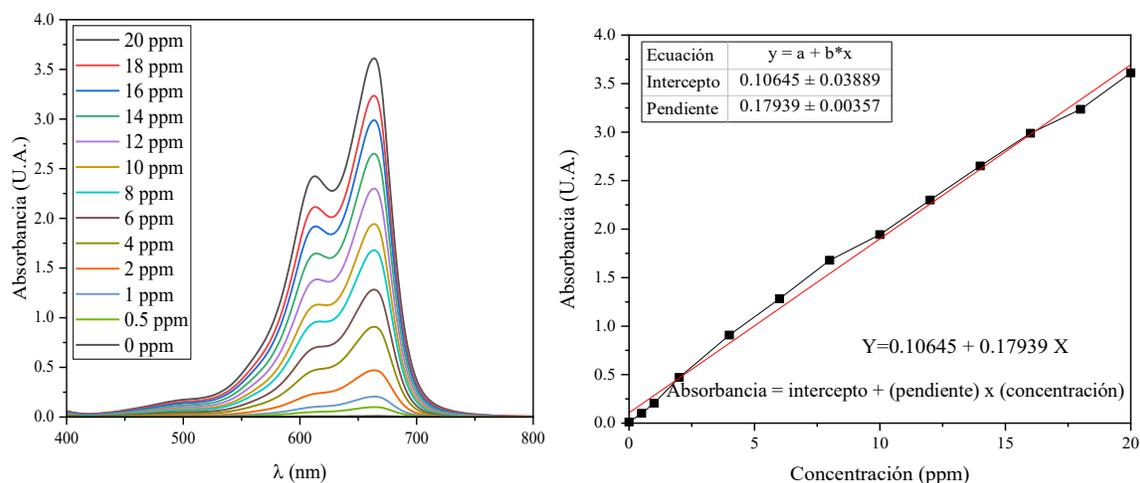
El análisis del experimento se realizó con ayuda de la curva de calibración de la solución de azul de metileno que se observa en la Gráfica 3. 1, esta curva de calibración nos permite obtener una ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración y nos permite determinar la concentración del colorante a lo largo del experimento.

Para obtener esta curva de calibración se realizaron distintas soluciones variando la concentración en partes por millón (ppm) del azul de metileno (ecuación 13), a dichas soluciones se midió la absorbancia desde 800 a 400 nm en el espectrofotómetro. Posteriormente se graficó el punto más alto del espectro que corresponde a una longitud de onda de 664 nm.

$$m_{\text{soluta}}(\text{en mg}) = \text{ppm} * V_{\text{solución}}(\text{en L}) \quad (13)$$

Así mismo, se procedió a calcular la pendiente y el intercepto de la recta obtenida, para posteriormente poder calcular la concentración a partir de la absorbancia según la ecuación 14.

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Absorbancia} - \text{Intercepto}}{\text{Pendiente}} \quad (14)$$



Gráfica 3. 1. Curva de calibración de azul de metileno.

### 3.3.1. Cinética de degradación

El proceso Langmuir-Hinshelwood se puede aplicar para describir el proceso de decoloración en fotocatalisis heterogénea (Low et al., 2012). Según el modelo de Langmuir-Hinshelwood ecuación 15, la velocidad de reacción es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato como lo describe la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (15)$$

Integrando, se obtiene la ecuación 16:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + k_r(C_0 - C) = k_r K t \quad (16)$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción (mg/L min),  $C$  es la concentración de AM en el tiempo  $t$  (mg/L),  $k_r$  es la constante de velocidad específica (mg/L min),  $\theta_x$  es la fracción de superficie cubierta por sustrato y  $K$  es la constante de equilibrio de AM (Farouq, 2018; Teh et al., 2015).

En general, cuando la concentración inicial del tinte es baja (hasta 50 mg/l), la ecuación se puede simplificar a una ecuación de pseudoprimer orden (ecuación 17) (Low et al., 2012):

$$C = C_0 e^{-k_0 t}$$

$$\ln(C) = -k_0 t + \ln(C_0)$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_0 t \quad (17)$$

donde  $C$  es la concentración en momentos seleccionados (mg/L);  $C_0$  es la concentración en el tiempo 0 (mg/L);  $k_0$  es la cinética de velocidad observada ( $\text{min}^{-1}$ ); y  $t$  es el tiempo (min).

### 3.3.2. Cálculo de bandas de conducción y valencia

Para comprender la mejora en la fotodegradación al tener una heterounión entre  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{ZnO}$  se procedió a calcular los bordes de la banda de conducción ( $E_{\text{CB}}$ ) y de la banda de valencia ( $E_{\text{VB}}$ ) de los semiconductores, los cuales se calculan mediante la teoría de electronegatividad de Mulliken (Basu et al., 2014; L. Wang et al., 2017).

En este sentido, la electronegatividad del semiconductor ( $X$ ) se puede calcular por la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los elementos constituyentes, en nuestro caso corresponden a  $X_{\text{Sb}} = 4.85$  eV,  $X_{\text{S}} = 6.22$  eV,  $X_{\text{O}} = 7.54$  eV y  $X_{\text{Zn}} = 4.45$  eV (Pearson, 1988). Para un compuesto  $M_aX_b$  la electronegatividad absoluta se calcula a partir de la ecuación 18, mientras que para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{ZnO}$  a partir de las ecuaciones 19 y 20 respectivamente:

$$X_{M_aX_b} = ((X_M)^a (X_X)^b)^{\left(\frac{1}{a+b}\right)} \quad (18)$$

$$X_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = ((X_{\text{Sb}})^2 \cdot (X_{\text{S}})^3)^{\left(\frac{1}{2+3}\right)} \quad (19)$$

$$X_{\text{ZnO}} = (X_{\text{Zn}} \cdot X_{\text{O}})^{\frac{1}{1+1}} \quad (20)$$

En el año 2000, Xu & Schoonen describen que la estructura electrónica de los semiconductores se caracteriza por la presencia de una banda prohibida  $E_g$  un intervalo de energía con pocos estados electrónicos entre la banda de valencia y la de conducción, que tienen una alta densidad de estados.

En la mayoría de los semiconductores, los niveles en la banda de valencia están ocupados y los de la banda de conducción están vacíos, siendo el nivel ocupado más alto el borde superior de la banda de valencia ( $E_V$ ), que mide el potencial de ionización (I) del material. El nivel desocupado más bajo coincide con el borde inferior de la banda de conducción ( $E_C$ ), que mide la afinidad electrónica (A) del material.

El nivel de Fermi ( $E_F$ ) representa el potencial químico de los electrones y corresponde a la electronegatividad absoluta  $-X$  del semiconductor puro, situándose a mitad de entre los bordes de las bandas de conducción y valencia. Xu & Schoonen presentan esta descripción en la Figura 3. 9.

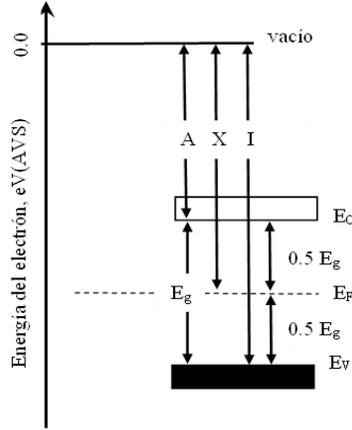


Figura 3. 9. Posición de  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_g$  y el nivel  $E_F$  de un semiconductor con respecto al vacío como referencia de energía cero.  $A$ , es afinidad electrónica;  $\chi$  es electronegatividad;  $I$  es energía de ionización. (Xu & Schoonen, 2000).

Considerando lo anterior la relación entre las energías de los bordes de banda y la electronegatividad puede expresarse como (ecuaciones 21 y 22):

$$E_C = -A = -X + 0.5E_g \quad (21)$$

$$E_V = -I = -X - 0.5E_g \quad (22)$$

Los valores de bandas se obtendrán en la escala de vacío absoluto eV (AVS), pero en la literatura geoquímica y electroquímica, los potenciales redox estándar se reporta generalmente respecto al electrodo de hidrógeno normal V (NHE). Para comparar los niveles de energía de los potenciales redox con los bordes de banda de un semiconductor, es necesario expresar todos los niveles de energía (como  $E_C$ ,  $E_V$ ) en una escala común, como la de NHE.

Dado que el cero en la escala AVS corresponde a electrones en reposo en un vacío, los bordes de banda calculados se expresan directamente en la escala AVS. Para convertir a la escala NHE, se usa la relación:  $E_{NHE} = -E_{AVS} - E_e$ . Aplicando esta conversión, las ecuaciones 21 y 22 se expresan como las ecuación 23 y 24 respectivamente:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (23)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (24)$$

## Capítulo IV. Resultados

En este estudio, se llevaron a cabo caracterizaciones estructurales, ópticas y morfológicas de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  sintetizadas mediante deposición por baño químico (CBD). Estas películas fueron depositadas utilizando el proceso de CBD, que se basa en la reacción química entre los precursores de la película y la solución de baño adecuada. El CBD ofrece ventajas como una preparación sencilla, baja temperatura de deposición y la capacidad de obtener películas uniformes sobre diversos sustratos. En este contexto, se utilizaron estas películas delgadas para llevar a cabo la fotodegradación del colorante azul de metileno, aprovechando su actividad fotocatalítica.

Para realizar la caracterización estructural, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX), que permitió determinar la estructura cristalina de las películas depositadas. Por otro lado, las propiedades ópticas de las películas se analizaron mediante espectrometría UV-VIS, lo que proporcionó información sobre la absorbancia y/o transmitancia en un rango de longitud de onda. Asimismo, se utilizó la microscopía de fuerza atómica para investigar la morfología de las películas, permitiendo la observación de la rugosidad superficial, el tamaño de grano y otras características topográficas.

Estos resultados proporcionan una comprensión fundamental sobre las características y el potencial de las películas delgadas depositadas por CBD como materiales fotocatalíticos para aplicaciones medioambientales y de remediación de contaminantes. Además, permiten establecer la relación entre la estructura, las propiedades ópticas y la morfología de las películas con su eficiencia en la fotodegradación del azul de metileno.

## 4.1. Películas delgadas de sulfuro de antimonio

Las películas de sulfuro de antimonio sintetizadas por el método de deposición por baño químico son de gran interés debido a sus propiedades ópticas y estructurales. En este estudio, se observó que estas películas presentan inicialmente un color naranja levemente espejado, el cual se transforma en un tono café oscuro tras el tratamiento térmico. Estas características visuales proporcionan una base para explorar y comprender las propiedades de estas películas delgadas.

Con el objetivo de establecer las condiciones óptimas de cristalización, se realizaron experimentos variando la temperatura y el tiempo de tratamiento. Mediante la manipulación controlada de la temperatura y el tiempo, se buscó determinar las condiciones óptimas para la cristalinidad y la estructura de las películas, lo cual es crucial para obtener propiedades físicas y ópticas deseables.

### 4.1.1. Estudio del tiempo de tratamiento térmico

En este estudio, se implementaron tratamientos térmicos a distintos intervalos de tiempo (1h a 5h) a una temperatura constante de 350 °C. El propósito central fue examinar detenidamente cómo estas variaciones de tiempo afectan las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas. La ejecución de estos tratamientos térmicos se llevó a cabo con la intención de investigar a fondo la relación entre el tiempo de tratamiento térmico y la cristalización, así como las propiedades que adquieren las películas en consecuencia.

#### 4.1.1.1. Caracterización estructural

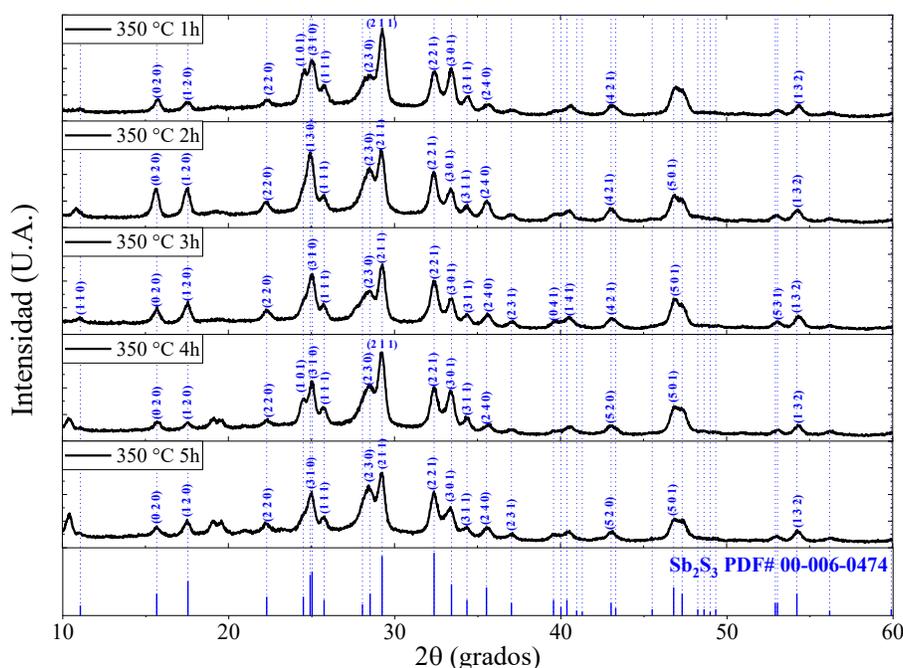
Para indagar a fondo en las propiedades estructurales de las muestras sometidas a tratamiento térmico, se llevó a cabo un análisis exhaustivo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).

La utilización de la DRX permitió obtener información detallada sobre la estructura cristalina de los materiales en estudio, revelando cambios en la disposición estructural, tamaño de cristal

y la formación de nuevas fases. Esta técnica posibilita no solo la identificación de los compuestos presentes, sino también la cuantificación de sus proporciones, arrojando datos sobre las transformaciones estructurales que experimentaron las muestras bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

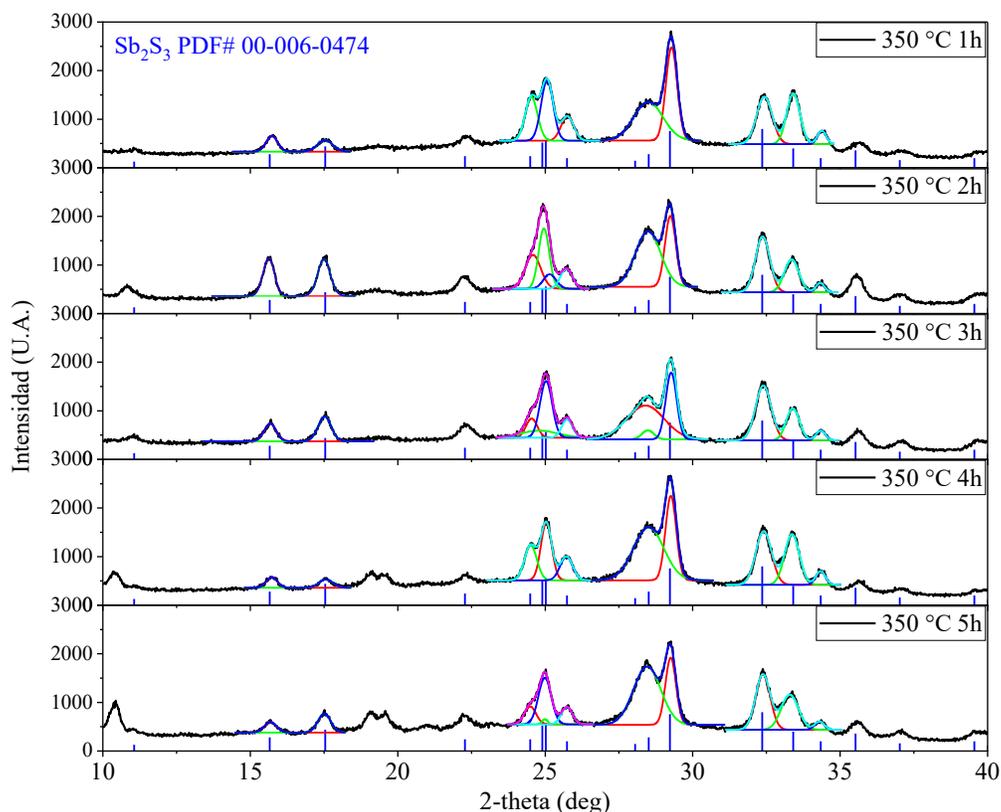
En el análisis estructural de las muestras sometidas a un tratamiento térmico a 350 °C, pero con diferentes tiempos, se confirmó la presencia de sulfuro de antimonio con una estructura ortorrómbica. Los difractogramas obtenidos para cada muestra coincidieron de manera consistente con los patrones de difracción establecidos en la carta cristalográfica PDF No: 00 – 006 – 0474, que corresponde a la Stibinita -  $Sb_2S_3$ .

Esta carta corresponde a las siguientes características de la estructura cristalina del sulfuro de antimonio: Sistema cristalino: ortorrómbico; Grupo espacial:  $Pbnm(62)$ ; Parámetros de red:  $a$ : 11.229 Å,  $b$ : 11.310 Å,  $c$ : 3.839 Å;  $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$ ; Volumen de la celda unitaria 487.553 Å<sup>3</sup>; , así mismo se observa que el pico con mayor intensidad presente en todas las muestras se encuentra en  $2\theta$ : 29.22° y corresponde al plano (2 1 1).



Gráfica 4. 1. Difractogramas de  $Sb_2S_3$ , estudio de tiempo de tratamiento. Stibinita  $Sb_2S_3$  Ortorrómbico PDF #00-006-0474.

Como se aprecia en la Gráfica 4. 1, los picos con intensidades más altas se encuentran muy próximos entre sí, lo que motivó a la realización de una deconvolución detallada como se muestra en la Gráfica 4. 2. Este procedimiento se llevó a cabo con el objetivo de obtener un análisis más preciso y discernir con claridad las contribuciones individuales de cada pico de difracción en las muestras analizadas y obtener el ancho de pico medio de cada contribución.

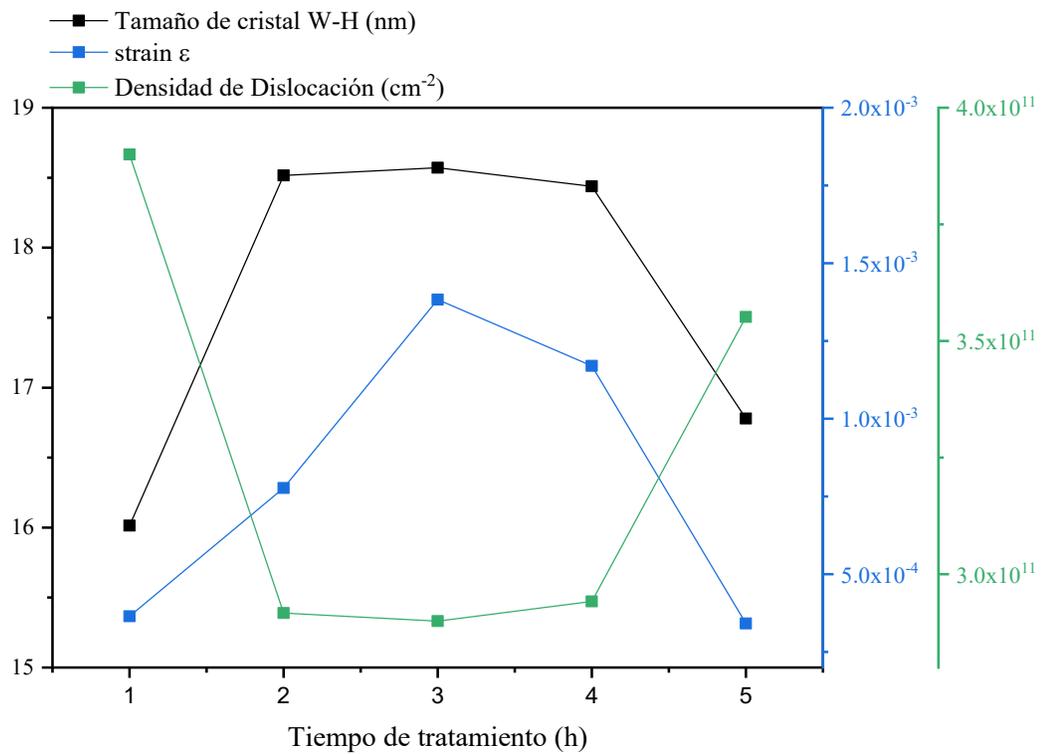


Gráfica 4. 2. Deconvolución de los difractogramas de difracción de rayos X para las muestras con variación de tiempo.

Al analizar los difractogramas mediante la técnica de Williamson-Hall de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en el estudio de variación del tiempo de tratamiento térmico se obtuvieron diversas características como los parámetros de red, el tamaño de cristal, el micro estrés y la densidad de dislocación así mismo se presentan en la Tabla 4. 1. Estos resultados fueron visualizados a través de la Gráfica 4. 3 para apreciar la tendencia experimentada por la red cristalina al cambiar el tiempo de tratamiento.

Tabla 4. 1. Análisis de difractogramas de  $Sb_2S_3$ , estudio de tiempo de tratamiento

Muestra	Sistema cristalino	Parámetro de Red (Å)			Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal (nm)		Strain $\epsilon$	Densidad de dislocación $\delta$ (cm <sup>-2</sup> )
		Stibinita, $Sb_2S_3$ ortorrómbico				Scherrer	W-H		
		a (11.229)	b (11.31)	c (3.839)	487.55				
1 h	Ortorrómbico	11.38	11.25	3.82	488.51	15.78	16.01	3.65E-4	3.90E+11
2h	Ortorrómbico	11.24	11.33	3.85	489.71	17.26	18.52	7.77E-4	2.92E+11
3h	Ortorrómbico	11.25	11.29	3.84	487.85	16.34	18.57	13.8E-4	2.90E+11
4h	Ortorrómbico	11.60	11.26	3.79	495.30	16.72	18.44	11.7E-4	2.94E+11
5h	Ortorrómbico	11.23	11.33	3.85	489.34	16.39	16.78	3.42E-4	3.55E+11



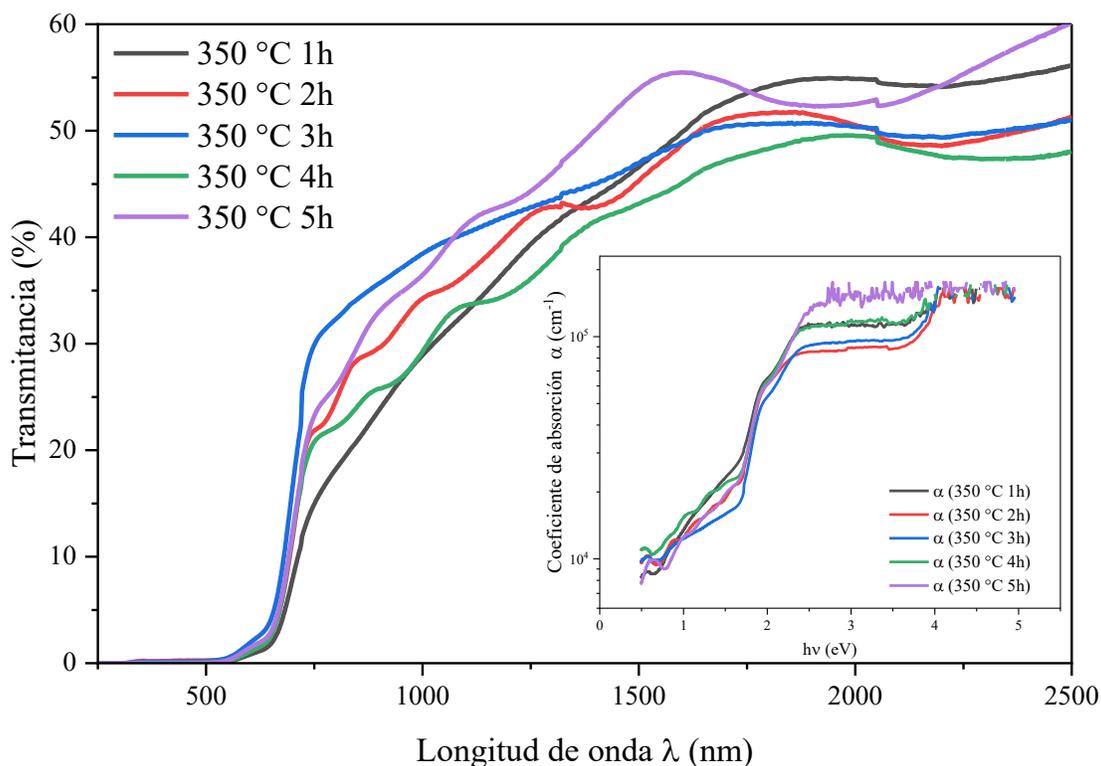
Gráfica 4. 3. tendencia de las propiedades cristalinas al variar el tiempo de tratamiento térmico.

En particular, se observó que la muestra tratada durante 3 horas mostró el mayor tamaño de cristal según Williamson-Hall que corresponde a 18.57 nm en comparación con las otras muestras. Esto se evidencia en la anchura de los picos de difracción, donde una menor anchura indica una menor distorsión cristalina y, por lo tanto, una menor presencia de tensiones internas en la película.

#### 4.1.1.2. Caracterización óptica

En este sentido, se realizó la medición de transmitancia en un rango de 2500 a 250 nm para evaluar las propiedades ópticas de las muestras. Se observó que, los valores de transmitancia presentaron una pendiente negativa (de una longitud de onda mayor a menor), Esta disminución indica que la radiación interactúa de manera distinta con el material evaluado en esa región espectral.

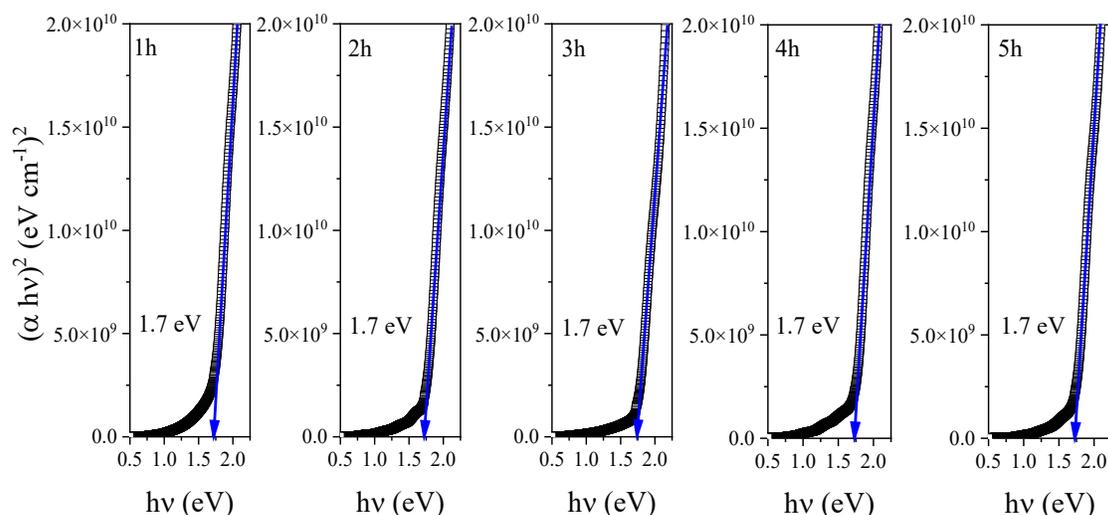
A partir del comportamiento de la transmitancia de la muestra es posible calcular el coeficiente de absorción como se muestra en la Gráfica 4. 4, así mismo, en este análisis se utilizó la relación  $(\alpha hv)^2 = \alpha_0(hv - E_g)$  para obtener la gráfica de Tauc y calcular el valor de la brecha de energía.



Gráfica 4. 4. Caracterización óptica de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con variación de tiempo. a) transmitancia y b) coeficiente de absorción.

La consistencia en los resultados entre la difracción de rayos X y la caracterización óptica es notable, ya que en la caracterización óptica revela que la brecha de energía es  $\approx 1.7$  eV para todas las muestras del estudio, como se observa en la Gráfica 4. 5, independientemente del tiempo de tratamiento térmico aplicado.

Esta brecha de energía es coherente con la presencia de Stibinita  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , confirmando la composición y estructura cristalina del material. Este hallazgo refuerza la fiabilidad de las técnicas utilizadas y subraya la estabilidad estructural del compuesto frente a diferentes condiciones de tratamiento térmico. Además, sugiere que las propiedades ópticas del material no se ven significativamente afectadas por las variaciones en el tiempo de exposición a la temperatura, lo que respalda su potencial aplicación en aplicaciones fotocatalíticas y otros campos de la ciencia de los materiales.



Gráfica 4. 5. Gráfica de  $Tauc$  para obtener Brecha de energía respecto a la Transmítancias de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con distintos tiempos de tratamiento.

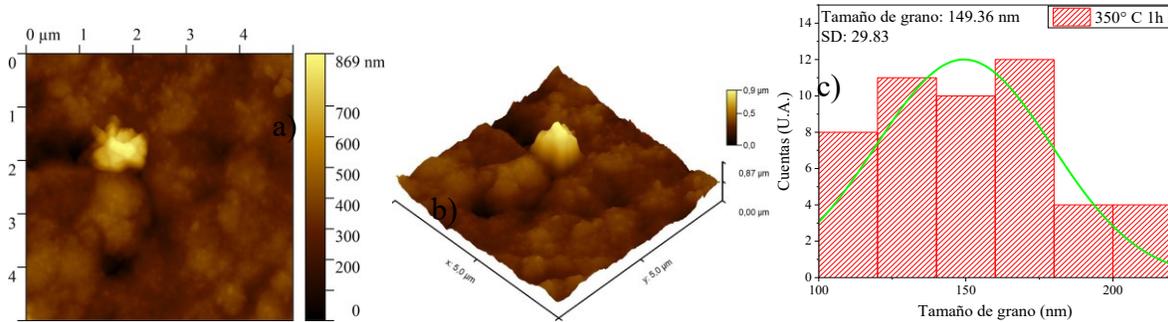
#### 4.1.1.3. Caracterización morfológica

En el análisis morfológico de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , se llevó a cabo la caracterización utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la topografía de las muestras en un área específica, en este estudio se realizaron mediciones de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .

Las imágenes capturadas revelan la topografía única de cada muestra, ofreciendo una visualización detallada de las características superficiales, que incluyen rugosidades, irregularidades y patrones específicos presentes en la superficie de las películas. Además, estas imágenes permiten una evaluación precisa de la uniformidad en la distribución de los granos y la detección de posibles defectos o aglomeraciones que puedan estar presentes en la

superficie. A continuación, se presentan las mediciones de las muestras con variación de tiempo de tratamiento térmico: 1 a 5 h.

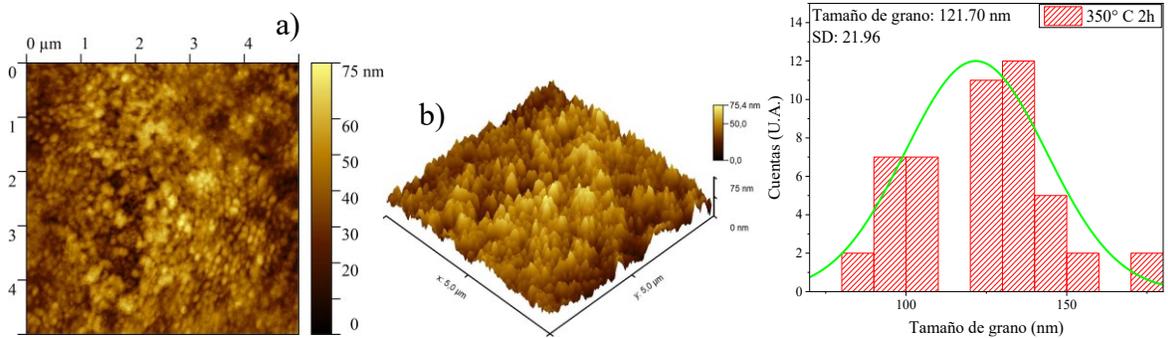
$Sb_2S_3$  350 °C 1h.



Gráfica 4. 6. Morfología de  $Sb_2S_3$  tratado a 350 °C por 1h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

Respecto a la morfología individual de las muestras, en la Gráfica 4. 6 se presenta la muestra de 1h donde se observa una topografía con una rugosidad de 51.68 nm. El tamaño de grano promedio tiene un valor de 149.36 nm con una desviación estándar de 29.83. Además, se puede observar un pico en el centro de la medición con una altura de 869 nm, lo cual indica la presencia de defectos prominentes en la superficie de la muestra.

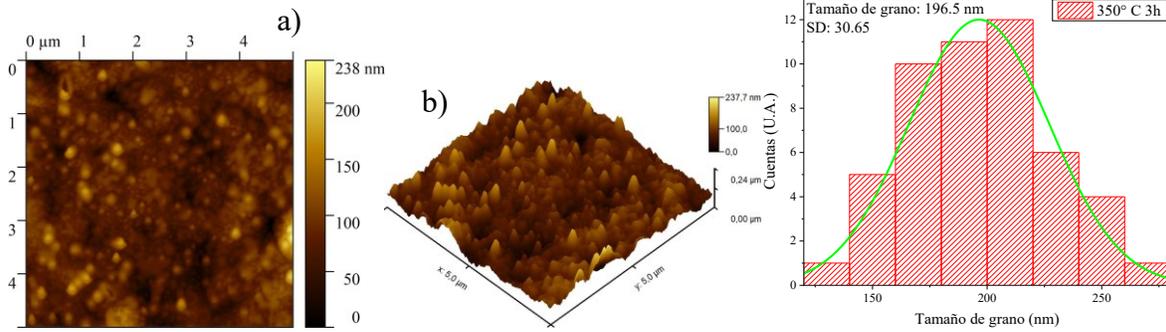
$Sb_2S_3$  350 °C 2h.



Gráfica 4. 7. Morfología de  $Sb_2S_3$  tratado a 350 °C por 2h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

En cuanto a la muestra de 2h, en la Gráfica 4. 7 se puede observar una topografía más estable en comparación con la anterior, con una disminución de la rugosidad hasta 11.09 nm. Esto se debe a que las variaciones de altura son menores, alcanzando hasta 75 nm en sus puntos más altos. El tamaño de grano promedio es de 121.70 nm, con una desviación estándar de 21.96. Sin embargo, se nota una distribución irregular del tamaño de grano, ya que el histograma no se ajusta a la curva de distribución de manera adecuada.

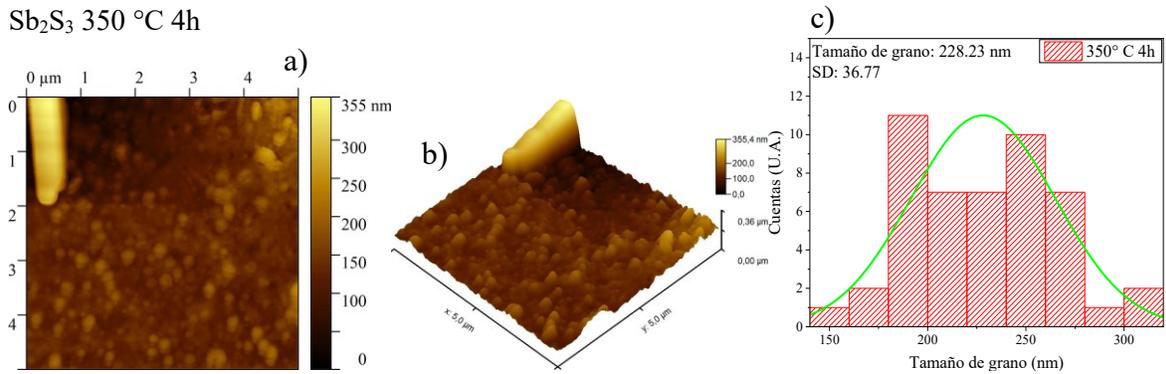
$Sb_2S_3$  350 °C 3h



Gráfica 4. 8. Morfología de  $Sb_2S_3$  tratado a 350 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

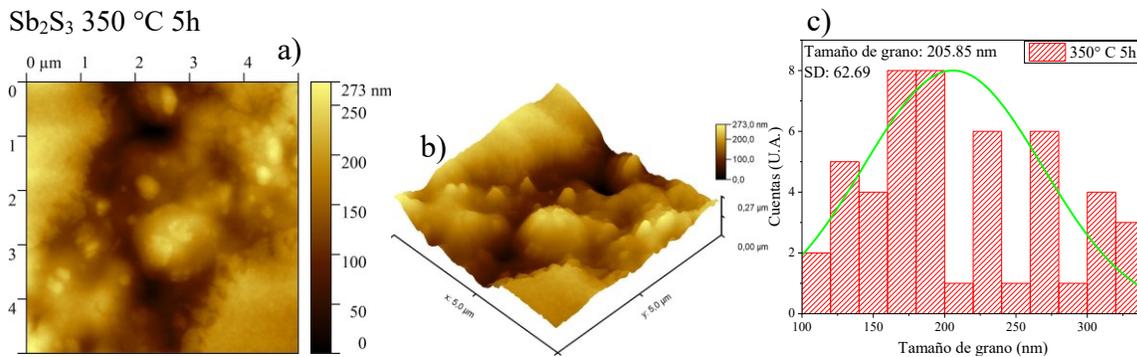
En la Gráfica 4. 8 se exhibe la muestra de 3h, la cual presenta una topografía uniforme en cuanto a la distribución de granos, donde el histograma se ajusta correctamente a la curva de distribución. Además, se observa la ausencia de defectos prominentes en la superficie, lo que indica una topografía invariable. El tamaño de grano promedio es de 196.5 nm, con una desviación estándar de 30.65. Los puntos más altos de la muestra se encuentran alrededor de 238 nm, lo que contribuye a un aumento en la rugosidad hasta 27.12 nm, indicando, en cierto modo, una mayor área superficial.

$Sb_2S_3$  350 °C 4h



Gráfica 4. 9. Morfología de  $Sb_2S_3$  tratado a 350 °C por 4h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

En cuanto a la muestra de 4h se presenta en la Gráfica 4. 9, donde se evidencia una topografía con una rugosidad de 31.12 nm. El tamaño promedio de los granos es de 228.23 nm, con una desviación estándar de 36.77. Además, se distingue una columna ascendente en la parte superior, aunque no se percibe en su totalidad, se alcanza a observar un punto máximo con una altura de 355 nm. Esta columna, presente en la muestra, sugiere la presencia de defectos notables en su superficie.



Gráfica 4. 10. Morfología de  $Sb_2S_3$  tratado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 5h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

Finalmente, en la Gráfica 4. 10 se presenta la muestra de 5h, en esta muestra se evidencian cúmulos de granos de considerable tamaño, atribuidos al prolongado tiempo de tratamiento, que propicia la formación de grandes aglomeraciones. A pesar de ello, se obtuvo un tamaño promedio de grano de 205.85 nm, con una desviación estándar de 62.69. Sin embargo, se observa en el histograma que la distribución del tamaño de grano es irregular, y la muestra presenta una rugosidad de 54.39 nm.

Los resultados detallados de todas las muestras se presentan en la Tabla 4. 2. Estos datos proporcionan una representación clara de la evolución de la morfología superficial de las muestras de  $Sb_2S_3$  a lo largo de distintos períodos de tratamiento térmico, permitiendo un análisis profundo de las variaciones morfológicas experimentadas por el  $Sb_2S_3$  en función del tiempo de exposición.

Tabla 4. 2. Resultados de caracterización morfológica por MFA, estudio de tiempo de tratamiento.

Tiempo de Tratamiento (h)	Tamaño de grano (nm)	Desviación estándar	Rugosidad RMS (nm)	Altura máxima (nm)
1	149.36	29.83	51.68	869 (grano)
2	121.70	21.96	11.09	75
3	196.50	30.65	27.12	238
4	228.23	36.77	31.12	355 (barra)
5	205.85	62.69	54.39	273

En la evaluación morfológica de las muestras del estudio de tiempo de  $Sb_2S_3$  se puede observar que la muestra con 3 h de tratamiento térmico presenta una morfología más uniforme con un tamaño de grano de 196.5 nm, con una desviación estándar de 30.65, así mismo presenta una rugosidad de 27.12 nm. De igual manera se observa un aumento en la desviación estándar respecto al aumento de tiempo, lo que te indica una mayor dispersión aleatoria de los granos en función del tiempo.

#### 4.1.2. Variación de la temperatura de tratamiento térmico

Habiendo determinado el tiempo de tratamiento en 3h se procedió a evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de tratamiento térmico. En este sentido, se diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas, las cuales fueron: 250, 300, 350, 400 y 450 °C.

Así mismo, se presentan los resultados obtenidos a partir de las correspondientes caracterizaciones realizadas en cada una de las muestras tratadas. Estas caracterizaciones proporcionarán información sobre las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas en relación con el estudio de temperatura de tratamiento.

##### 4.1.2.1. Caracterización estructural (Difracción de rayos X)

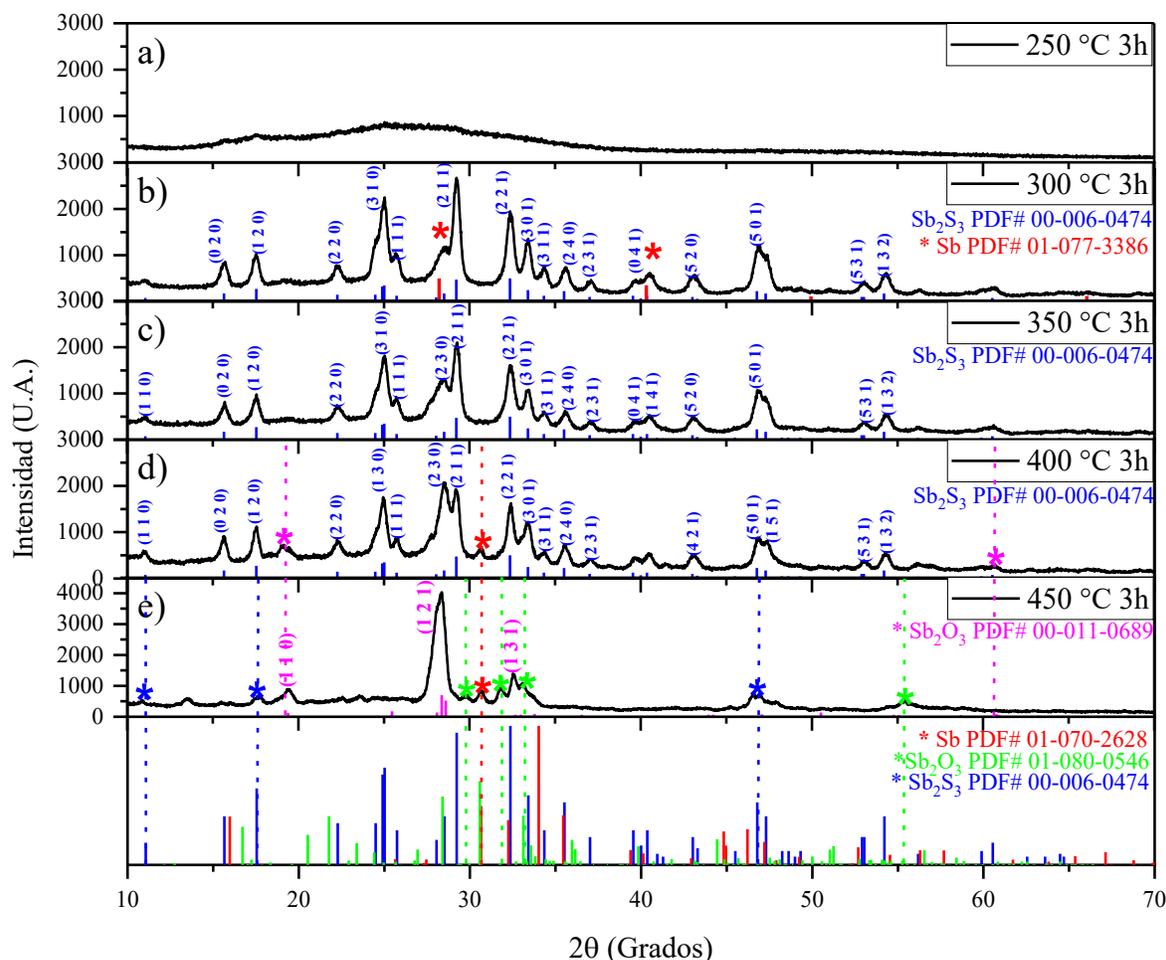
En el análisis estructural de las muestras sometidas a un tratamiento térmico de 3 h a distintas temperaturas de tratamiento (250 a 450 °C), se confirmó la presencia de sulfuro de antimonio con una estructura ortorrómbica a los 300 y 350 °C los cuales coinciden de manera consistente con los patrones de difracción establecidos en la carta cristalográfica PDF No: 00 – 006 – 0474 que corresponden a la Stibinita  $Sb_2S_3$ , pero a medida que aumenta la temperatura se observa presencia de óxido de antimonio.

Esta carta describe detalladamente las características de la estructura cristalina del sulfuro de antimonio en su estructura ortorrómbica, así mismo se observa que el pico con mayor intensidad presente en todas las muestras se encuentra en  $2\theta$ : 29.22° y corresponde al plano (2 1 1). En la Gráfica 4. 11, se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de DRX para las diferentes muestras en el estudio de temperatura de tratamiento.

Muestra tratada a 250 °C: En la Gráfica 4. 11 a), se evidencia una ausencia notable de picos de difracción en  $2\theta$  en el difractograma, lo cual sugiere la presencia de una estructura amorfa en la muestra analizada.

Muestra tratada a 300 °C: Los resultados de la difracción de rayos X para esta muestra, revelaron la presencia de picos más intensos en  $2\theta$ : 25.02, 29.23 y 32.36, los cuales corresponden a los planos (3 1 0), (2 1 1) y (2 2 1), característicos del sulfuro de antimonio, indicando una estructura cristalina ortorrómbica, conforme a la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 006 – 0474. Sin embargo, se observaron pequeños rastros de antimonio

cúbico en  $2\theta$ : 28.22 y 40.33, correspondientes a los planos (1 1 0) y (1 0 0) respectivamente, según la carta cristalográfica PDF No.: 01 – 077 – 3386.



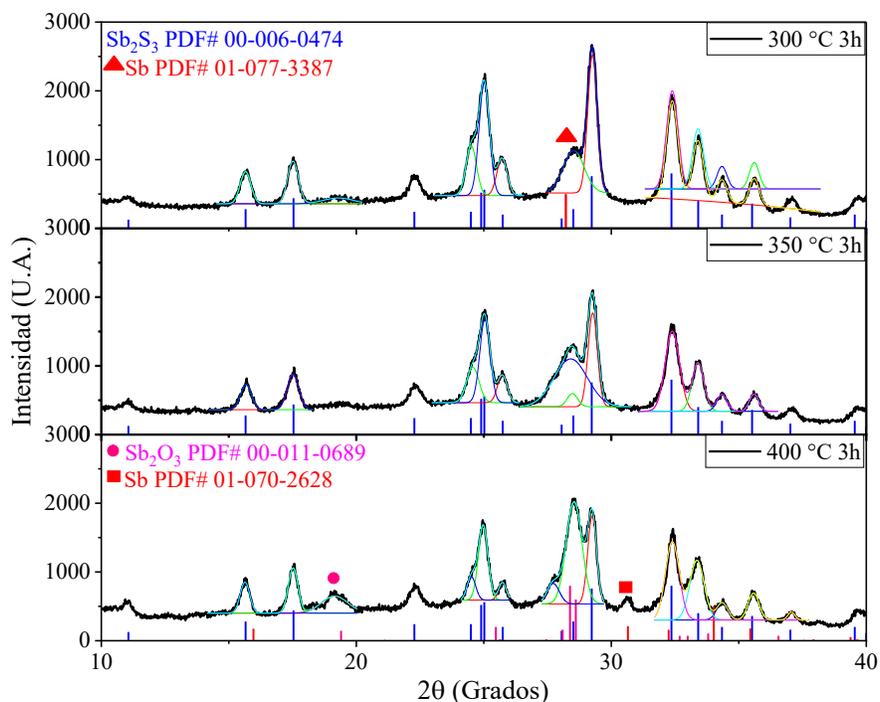
Gráfica 4. 11. Difractogramas del estudio de temperatura de tratamiento térmico de  $Sb_2S_3$ : a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C, d) 400 °C y e) 450 °C.

Muestra tratada a 350 °C: En este difractograma, se distingue claramente la presencia de picos de difracción característicos de una muestra cristalina. Estos picos están exclusivamente relacionados con el sulfuro de antimonio en fase Stibinita. Específicamente, la muestra exhibe un sistema cristalino ortorrómbico, como se confirma mediante la referencia a la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 006 – 0474. De igual manera, se puede observar que los picos más prominentes se localizan en  $2\theta$ : 25.02, 29.23 y 32.36, los cuales corresponden a los planos (1 3 0), (2 1 1) y (2 2 1) respectivamente, lo que confirma la cristalinidad de la muestra analizada.

Muestra tratada a 400 °C: Los resultados del análisis por DRX revelaron picos de difracción correspondientes a tres materiales distintos, como se aprecia en la Gráfica 4. 11. Los picos más prominentes se observaron en  $2\theta$ : 28.51 y 29.23, los cuales corresponden a los planos (2 3 0) y (2 1 1) de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , según la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 006 – 0474. Además, se identificaron picos en  $2\theta$ : 19.29 y 60.78, asociados a los planos (1 1 0) y (2 6 1) respectivamente, según la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 011 – 0689, la cual describe al óxido de antimonio  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina ortorrómbica. La presencia de este último material se atribuye al efecto de la alta temperatura, que induce la oxidación del material. Finalmente, se observó un pico en  $2\theta$ : 30.65, correspondiente al plano (0 1 1) de antimonio Sb monoclinico, de acuerdo con la carta cristalográfica PDF No.: 01 – 070 – 2628.

Muestra tratada a 450 °C: Se observó un cambio significativo en el patrón de difracción con respecto a las muestras anteriores. Aún se identificaron picos de difracción correspondientes a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ubicados en  $2\theta$ : 11.06, 17.54 y 46.79, los cuales corresponden a los planos (1 1 0), (1 2 0) y (5 0 1), respectivamente, según la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 006 – 0474. También se destacaron picos intensos en  $2\theta$ : 28.38, 32.68 y 19.4, que corresponden a los planos (1 2 1), (1 3 1) y (1 1 0) de la valentinita, es decir, óxido de antimonio  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina ortorrómbica, según la carta cristalográfica PDF No.: 00 – 011 – 0689. Así mismo, se observaron picos en  $2\theta$ : 29.96, 31.76, 33.12 y 55.26, correspondientes a los planos (-1 -3 1), (-1 0 2), (0 -1 2) y (2 -5 2) de la kermesita  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  del sistema cristalino triclinico, según la carta cristalográfica PDF No.: 01 – 080 – 0546. Finalmente, se detectó un pico en  $2\theta$ : 30.65, correspondiente al plano (0 1 1) de antimonio Sb monoclinico, de acuerdo con la carta cristalográfica PDF No.: 01 – 070 – 2628.

Estos resultados de difracción de rayos X son fundamentales para comprender la estructura cristalina de las muestras tratadas a distintas temperaturas, lo que ayuda a comprender mejor sus propiedades y comportamiento en respuesta al tratamiento térmico aplicado. Además, se observa que los picos de difracción con intensidades más altas están muy cercanos entre sí. Por esta razón, se llevó a cabo una deconvolución del difractograma, como se muestra en la Gráfica 4. 12, para analizar individualmente su contribución utilizando la técnica de Williamson-Hall.

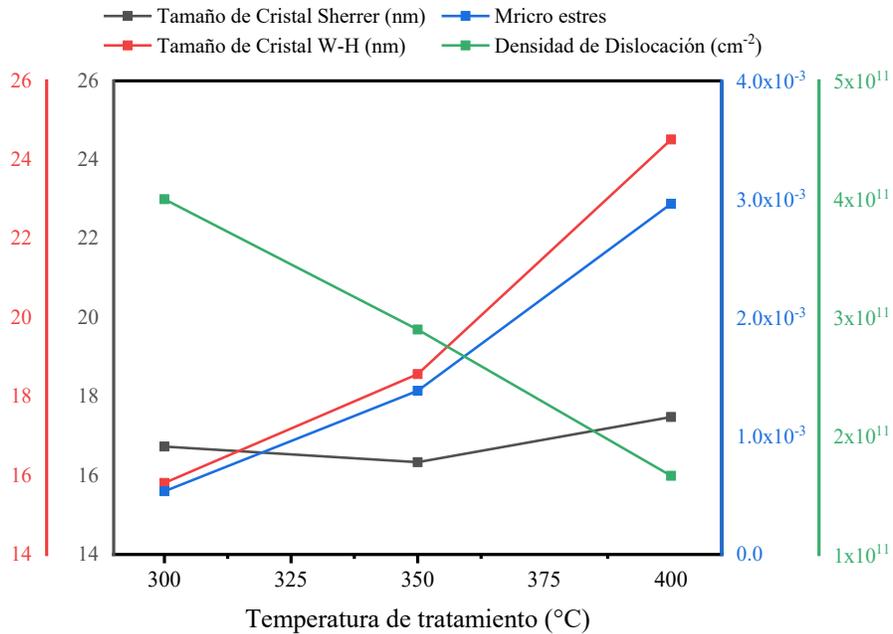


Gráfica 4. 12. Deconvolución de difractogramas del estudio de temperatura de tratamiento térmico.

La técnica de Williamson-Hall se empleó exhaustivamente en el análisis de los difractogramas para determinar parámetros clave como el tamaño de cristal, el micro estrés y la densidad de dislocación para cada muestra, estos resultados se muestran en la Tabla 4. 3 donde se observan las variaciones en estos parámetros en función de las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. En este sentido, se consideraron la integridad y estabilidad de las muestras al variar la temperatura, lo que resulta fundamental para comprender su comportamiento y sus aplicaciones potenciales.

Tabla 4. 3. Resultado de análisis de difracción por H-W, estudio de temperaturas de tratamiento térmico.

Muestra	Sistema cristalino	Parámetro de Red (Å)			Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal (nm)		Strain $\epsilon$	Densidad de dislocación $\delta$ (cm <sup>-2</sup> )
						Scherrer	W-H		
250 °C	Amorfo	---	---	---	---	---	---	---	---
		Stibinita, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ortorrómbico							
		<i>a</i> (11.229)	<i>b</i> (11.31)	<i>c</i> (3.839)	487.55				
300 °C	Ortorrómbico	11.32	11.30	3.83	489.72	16.73	15.81	5.34E-4	4.00E+11
350 °C	Ortorrómbico	11.25	11.29	3.84	487.85	16.34	18.57	13.8E-4	2.90E+11
400 °C	Ortorrómbico	11.21	11.32	3.85	488.55	17.48	24.51	29.6E-4	1.66E+11
		Valentinita, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ortorrómbico							
		<i>a</i> (4.9140)	<i>b</i> (12.468)	<i>c</i> (5.421)	332.13				
450 °C	Ortorrómbico	4.88	12.62	5.44	335.12	14.13	5.75	136.3E-4	3.02E+12



Gráfica 4. 13. Resultado de análisis de difracción por H-W, estudio de temperaturas de tratamiento térmico.

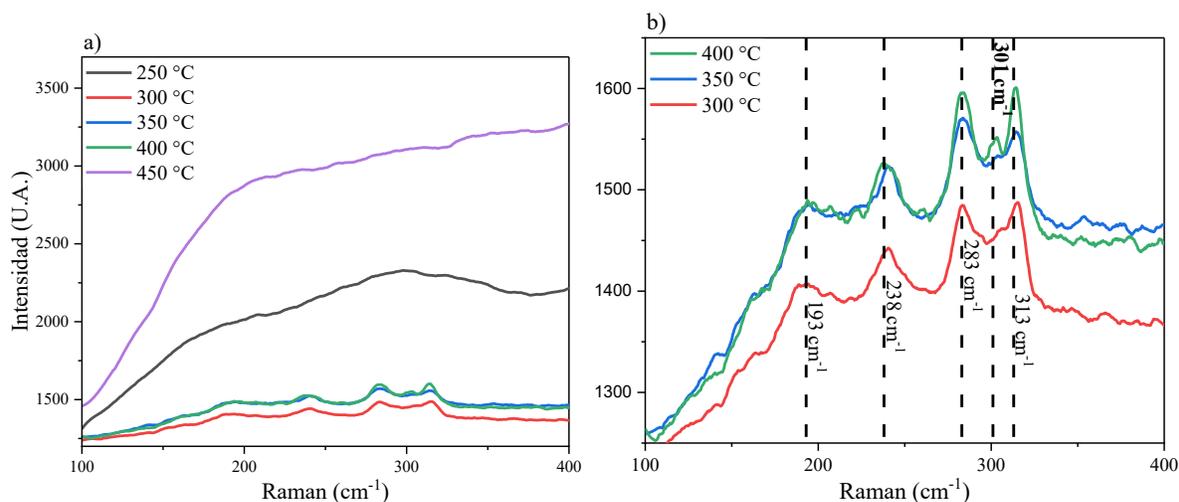
En la Gráfica 4. 13 se aprecia una tendencia descendente en la densidad de dislocaciones, mientras que tanto el tamaño de cristal como el microestrés muestran un incremento. No obstante, se observa un punto de inflexión a 350 °C, donde no se registra un tamaño de cristal tan reducido ni un microestrés y densidad de dislocación tan elevados. Además, en los difractogramas no se detecta la presencia de otros materiales, a diferencia de la muestra a 300 °C donde se identificó antimonio, y en la muestra a 450 °C donde se observaron antimonio y óxido de antimonio.

Estos resultados confirman que la variación de la temperatura en el tratamiento térmico afecta la estructura cristalina de las películas delgadas de sulfuro de antimonio, y que el proceso de oxidación se vuelve más prominente a temperaturas más altas. Estas determinaciones son relevantes para comprender cómo las condiciones de tratamiento influyen en las propiedades y el comportamiento de las películas sintetizadas.

#### 4.1.2.2. Caracterización estructural (Raman)

Para verificar la pureza de fase de la película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas, se empleó un espectrómetro con un láser de excitación de  $633\text{ nm}$  (rojo) a temperatura ambiente.

En la Gráfica 4. 14 a) se muestran los espectros Raman de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratadas a diferentes temperaturas ( $250$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 3 horas. En las muestras tratadas a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , no se observaron picos atribuidos a la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , lo que sugiere que estas películas pueden ser amorfas o haber sido oxidadas, consistente con las mediciones de difracción de rayos X previamente realizadas. Por otro lado, en las muestras tratadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se pueden identificar picos en el espectro Raman.



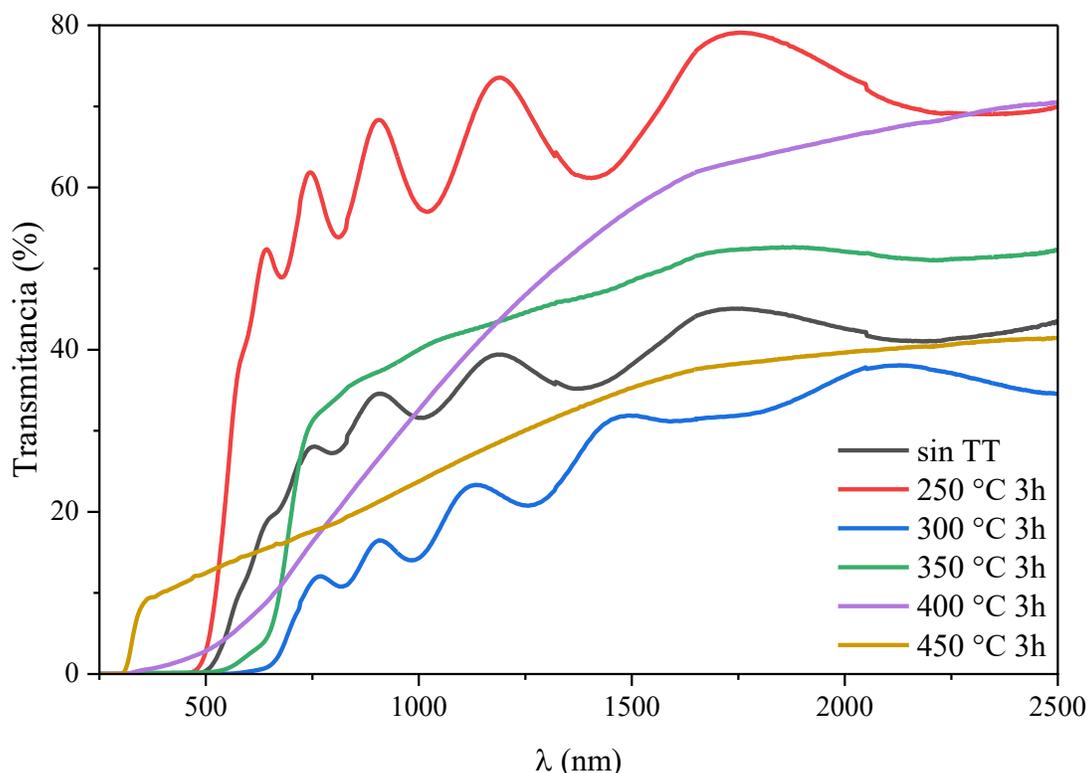
Gráfica 4. 14. Espectros Raman del estudio de temperatura de tratamiento térmico de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a)  $250$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $300$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Gráfica 4. 14 b), se presentan los espectros Raman de las muestras tratadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se confirmó previamente la presencia de sulfuro de antimonio en fase Stibinita con estructura ortorrómbica. En estos espectros se observan picos en  $193\text{ cm}^{-1}$ ,  $238\text{ cm}^{-1}$ ,  $283\text{ cm}^{-1}$ ,  $301\text{ cm}^{-1}$  y  $313\text{ cm}^{-1}$ , siendo el modo vibratorio de  $283\text{ cm}^{-1}$  el de mayor intensidad para la muestra tratada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . De acuerdo con la literatura, todos estos modos vibratorios corresponden a la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , con el modo de mayor intensidad ( $283\text{ cm}^{-1}$ ) asociado a vibraciones simétricas  $\text{C}_{3v}$  de elementos cónicos simétricos. Este análisis confirma lo observado en los patrones de difracción de rayos X, donde no se detectaron contribuciones de otras fases distintas a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

#### 4.1.2.3. Caracterización óptica

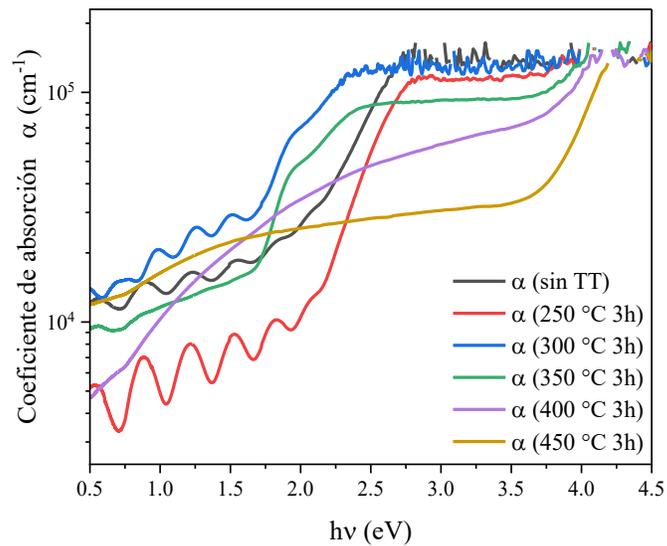
Para analizar las propiedades ópticas de las muestras, se realizaron mediciones de transmitancia. Como se demostró anteriormente en los difractogramas, la variación de la temperatura en el tratamiento térmico produce cambios significativos en las propiedades de cada muestra. En esta misma línea, se presentan ahora los cambios ópticos que ocurren al variar la temperatura de tratamiento.

En la Gráfica 4. 15 se observan diferentes comportamientos de la transmitancia según la temperatura de tratamiento térmico empleada en cada muestra. Para las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 350 °C, se aprecia un patrón oscilatorio seguido de una disminución abrupta en la transmitancia (considerando que las mediciones se realizan de longitudes de onda altas a bajas). En contraste, la muestra tratada a 400 °C no muestra una pendiente definida debido a la presencia de trazas de tres materiales en la muestra:  $Sb_2S_3$ , Sb y  $Sb_2O_3$ . Por último, las muestras tratadas a 350 °C y 450 °C exhiben transmitancias estables con una pendiente definida, en las cuales, en DRX se observó la presencia de un solo un material.

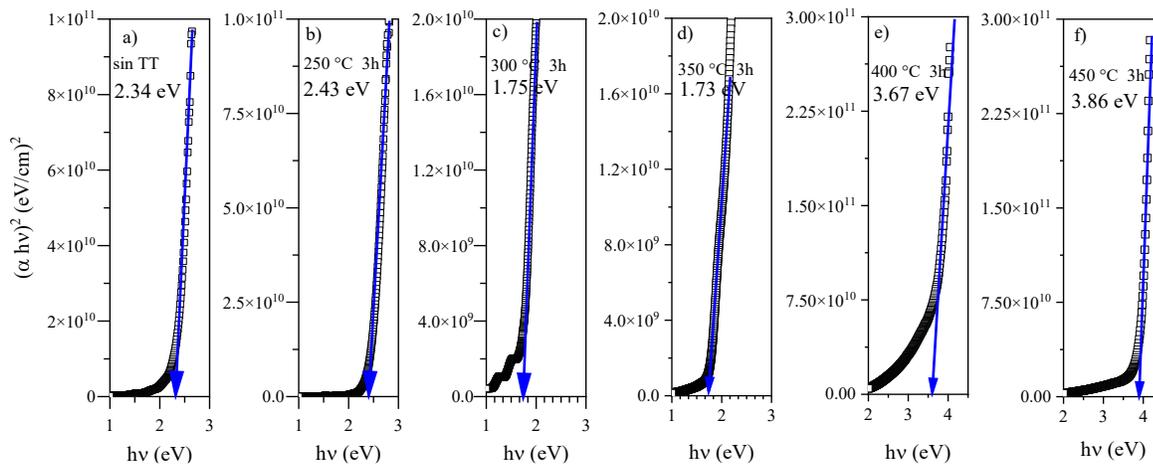


Gráfica 4. 15. Transmitancia del estudio de temperatura de tratamiento térmico.

En el análisis de las mediciones de transmitancia de cada muestra en el estudio de temperatura de tratamiento térmico, se calculó el coeficiente de absorción para cada una, como se muestra en la Gráfica 4. 16. Utilizando estos datos, se generaron gráficos de Tauc para cada muestra. En este análisis, se aplicó la relación  $(\alpha hv)^2 = \alpha_0(hv - Eg)$ , donde se graficó  $(\alpha hv)^2$  en función de  $hv$  y se trazó una línea recta. La intersección de esta línea con el eje  $hv$  proporciona el valor de la brecha de energía, como se observa en la Gráfica 4. 17.

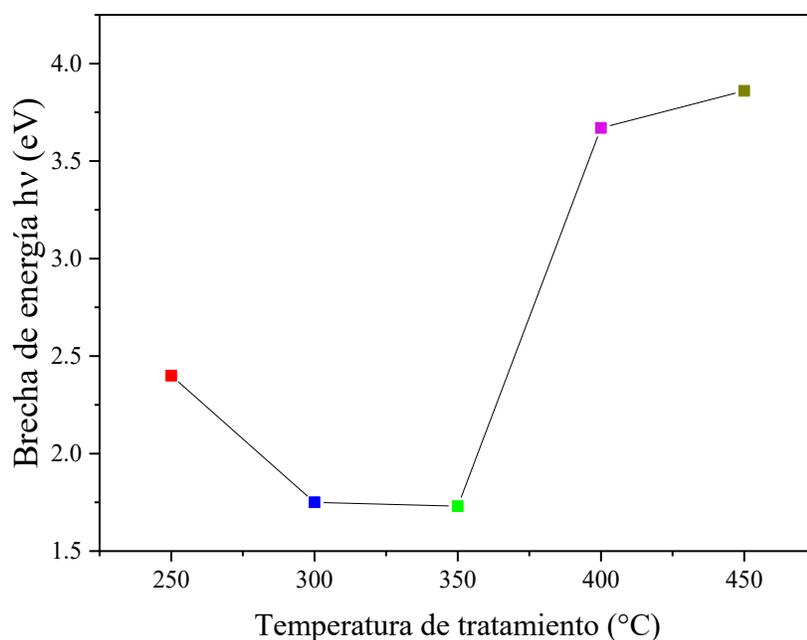


Gráfica 4. 16. Coeficiente de absorción del estudio de temperatura de tratamiento térmico.



Gráfica 4. 17. Brechas de energía del estudio de temperatura de tratamiento térmico: a) sin TT, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C, e) 400 °C y f) 450 °C.

Los resultados de las brechas de energía ofrecen información valiosa sobre las propiedades ópticas fundamentales de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en diversas condiciones de tratamiento térmico. A temperaturas más bajas, donde la muestra es amorfa, como a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , se evidencia una brecha de energía de  $2.43\text{ eV}$ . A medida que la temperatura aumenta, esta brecha disminuye hasta alcanzar su mínimo de  $1.73\text{ eV}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , marcando la menor brecha registrada. Sin embargo, al continuar aumentando la temperatura hasta  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , las brechas de energía aumentan, alcanzando  $3.86\text{ eV}$ , lo cual concuerda con las caracterizaciones estructurales que indican el óxido de antimonio.



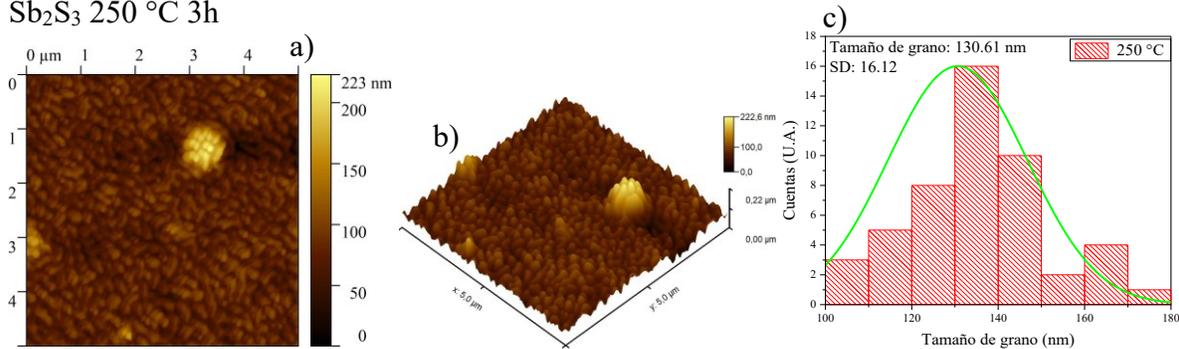
Gráfica 4. 18. Tendencia de brechas de energía del estudio de temperatura de tratamiento térmico.

Estas variaciones en las brechas de energía proporcionan información crucial sobre la respuesta del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a diferentes condiciones térmicas, siendo esencial para comprender su comportamiento en aplicaciones fotocatalíticas y otras áreas de interés, así mismo se muestra la tendencia en la Gráfica 4. 18.

#### 4.1.2.4. Caracterización morfológica

Las imágenes obtenidas muestran la topografía superficial de cada muestra en el estudio de temperatura de tratamiento térmico, en un área de 5 x 5  $\mu\text{m}$ , lo que permite visualizar características como rugosidades, tamaño de grano, irregularidades superficiales y patrones presentes en las películas. Este análisis nos permite evaluar la uniformidad en la distribución de los granos y detectar posibles defectos o aglomeraciones en la superficie. A continuación, se presentan las mediciones de las muestras con variación de temperatura de 250° a 450 °C.

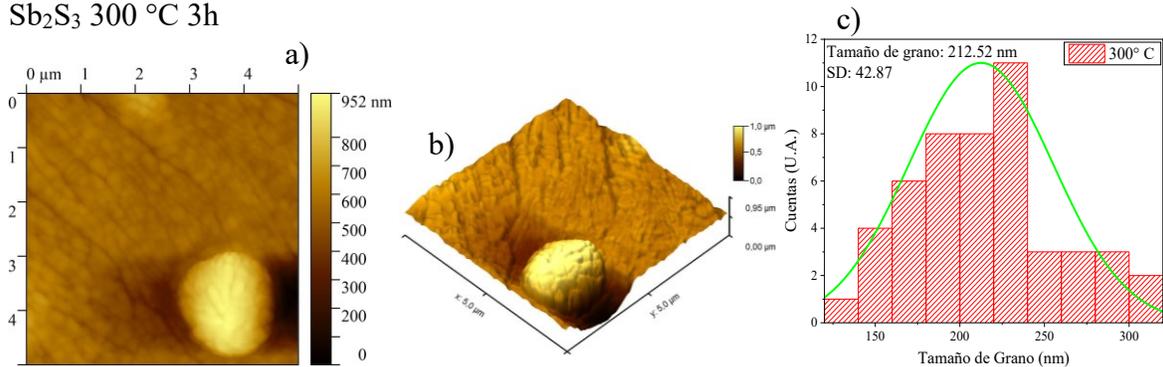
$\text{Sb}_2\text{S}_3$  250 °C 3h



Gráfica 4. 19. Morfología de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratado a 250 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

Respecto a la morfología específica de las muestras, en la Gráfica 4. 19 se presenta la muestra tratada a 250 °C. Se observa una topografía con una rugosidad de 14.98 nm y un tamaño de grano promedio de 13.61 nm, con una desviación estándar de 16.12. Estos granos presentan una forma similar a un arroz, y se observa un pico en el centro de la medición con una altura de 223 nm, indicando la presencia de defectos en la superficie de la muestra.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  300 °C 3h

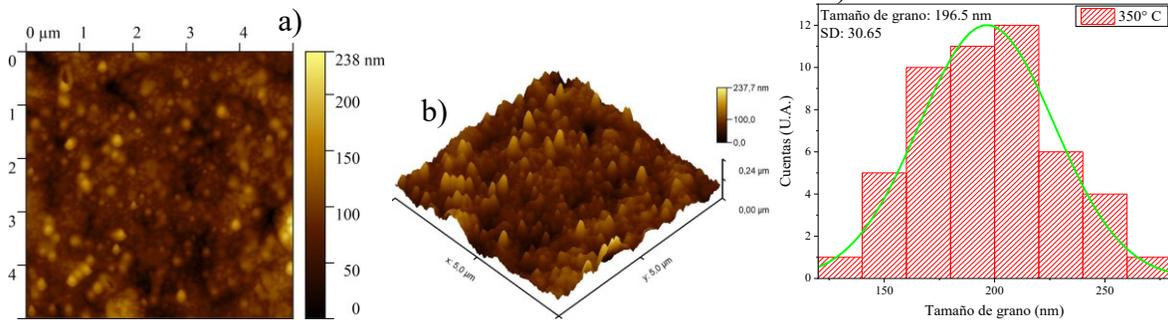


Gráfica 4. 20. Morfología de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratado a 300 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

En cuanto a la muestra de 300 °C, en la Gráfica 4. 20 se puede observar una topografía con menos variaciones en comparación con la anterior. Sin embargo, presenta un aumento en su rugosidad hasta 29.82 debido a la presencia de un defecto prominente, visible como un grano

de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  localizado en un agujero. Además, es la muestra con mayor distancia entre su punto más alto y el más bajo, presentando una altura máxima de casi una micra. El tamaño de grano promedio es de 212.52 nm, con una desviación estándar de 42.87. Se observa una distribución irregular del tamaño de grano, ya que el histograma no se ajusta adecuadamente a la curva de distribución.

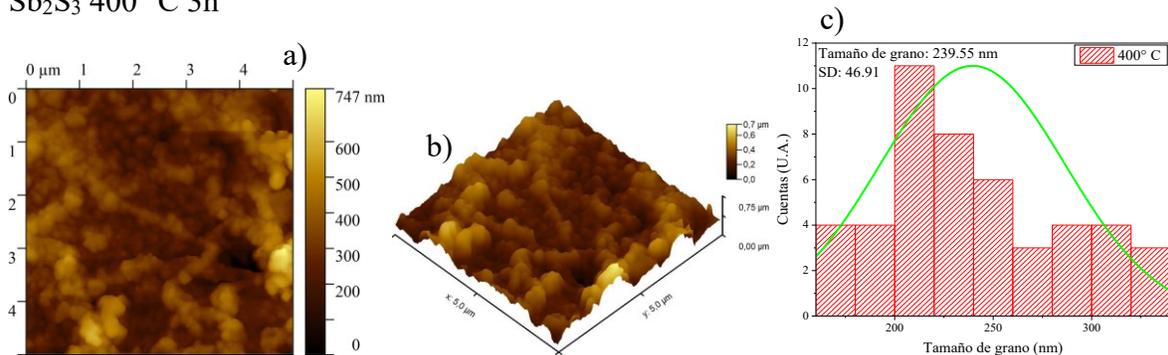
$\text{Sb}_2\text{S}_3$  350 °C 3h



Gráfica 4. 21. Morfología de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratado a 350 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

En la Gráfica 4. 21 se presenta la muestra de 350 °C, la cual muestra una topografía uniforme en cuanto a la distribución de granos. El histograma se ajusta correctamente a la curva de distribución, y se observa la ausencia de defectos prominentes en la superficie, indicando una topografía constante. El tamaño de grano promedio es de 196.5 nm, con una desviación estándar de 30.65. Los puntos más altos de la muestra se encuentran alrededor de 238 nm, lo que contribuye a un aumento en la rugosidad hasta 27.12 nm, indicando una mayor área superficial.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  400 °C 3h

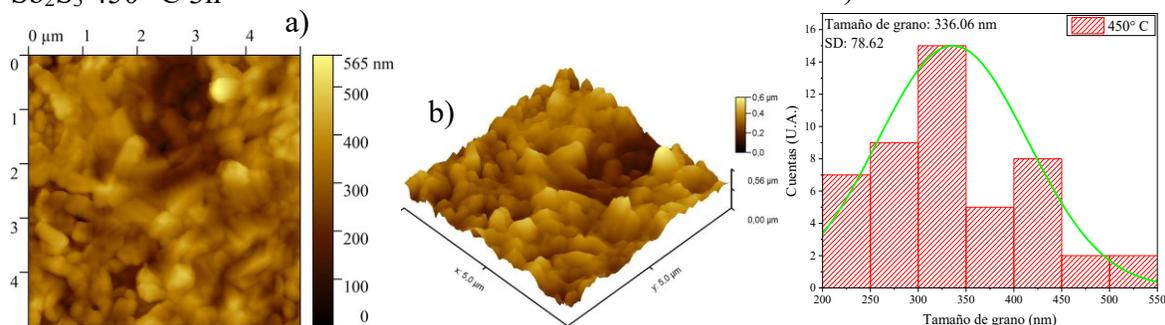


Gráfica 4. 22. Morfología de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tratado a 400 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

En cuanto a la muestra de 400 °C, presentada en la Gráfica 4. 22, se observa una topografía con una rugosidad de 73.86 nm. El tamaño promedio de los granos es de 239.55 nm, con una

desviación estándar de 46.91. Se observa en el histograma una distribución inadecuada, ya que las cuentas para la mayoría de los tamaños de grano se mantienen en un rango de 4. Los granos se aglomeran en forma lineal formando cadenas, aunque no se percibe en su totalidad un tipo de aglomeración definida, esto se atribuye a la alta temperatura utilizada en el tratamiento térmico.

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 450 °C 3h



Gráfica 4. 23. Morfología de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tratado a 450 °C por 3h. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de granos.

Finalmente, en la Gráfica 4. 23 se presenta la muestra de 450 °C, donde se evidencian granos en forma de barras de considerable tamaño, similares a las aglomeraciones observadas en la muestra de 400 °C. Esta forma de grano se atribuye a la alta temperatura de tratamiento. Se debe considerar que esta muestra corresponde en su mayoría a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según el análisis de rayos X, lo que resulta en un cambio en la forma de los granos. Se obtuvo un tamaño promedio de grano de 336.06 nm, con una desviación estándar de 78.62. Sin embargo, se observa en el histograma que la distribución del tamaño de grano es irregular, y la muestra presenta una rugosidad de 83.26 nm.

Tabla 4. 4. Resultados de análisis morfológico por MFA para variación de temperatura de tratamiento térmico.

Temperatura de Tratamiento (°C)	Tamaño de grano (nm)	Desviación estándar	Rugosidad RMS (nm)	Altura máxima (nm)
250	130.61	16.12	14.98	223 (grano)
300	212.52	42.87	29.82	952 (grano)
350	196.5	30.65	27.12	238
400	239.55	46.91	73.86	747
450	336.06	78.62	83.26	565

Durante el análisis morfológico, se observó una tendencia general de aumento gradual en el tamaño de los granos en las películas a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, como se muestra en la Tabla 4. 4. Asimismo, se observa un incremento en la desviación estándar. Sin embargo, en la muestra tratada a 350 °C, se observa que el aumento es menor, lo que indica una distribución más uniforme.

En particular, al examinar la muestra tratada a 350 °C, se evidenció una mejora notable en la distribución de granos en comparación con las demás muestras. Mediante las imágenes obtenidas por MFA, se pudo apreciar una mayor uniformidad en el tamaño y la forma de los granos presentes en la superficie de la película. Esta distribución más homogénea de granos indica una mayor regularidad en la estructura cristalina y un mejor ordenamiento a nivel microscópico.

## 4.2. Películas delgadas de óxido de zinc

Las películas de óxido de zinc sintetizadas mediante el método de deposición por baño químico son de gran interés debido a su fácil obtención y a sus óptimas propiedades ópticas y estructurales. En este estudio, se observó que estas películas exhiben un color blanco ligeramente reflectante, el cual se mantiene después del tratamiento térmico. Estas características visuales proporcionan una base sólida para explorar y comprender las propiedades de estas películas delgadas.

Con el objetivo de conocer en detalle las propiedades de esta película delgada, se llevaron a cabo las caracterizaciones necesarias de su estructura, morfología y óptica, las cuales se presentan a continuación.

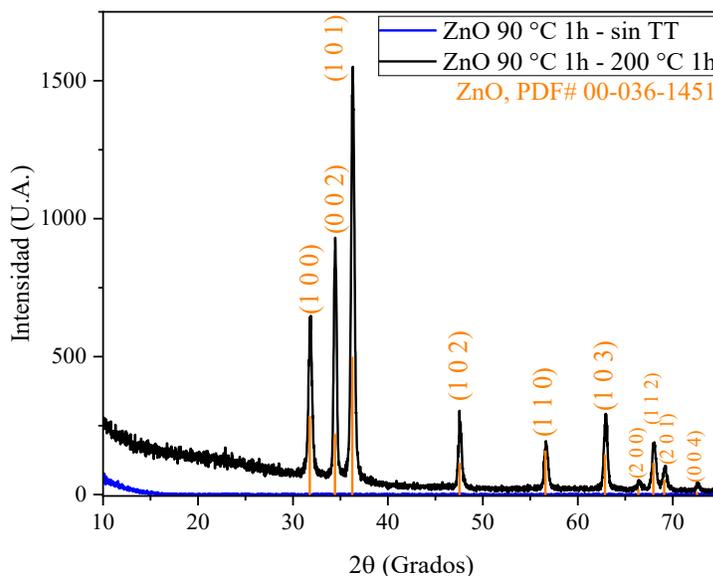
### 4.2.1. Caracterización estructural

A continuación, se presentan las mediciones estructurales mediante difracción de rayos X para las muestras de óxido de zinc (ZnO) obtenidas mediante deposición por baño químico. Se analizaron muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 200 °C durante 1 hora.

En la Gráfica 4. 24, se muestran los difractogramas de las muestras de ZnO, siendo de color azul la muestra sin tratamiento térmico y de color negro la muestra tratada térmicamente. Como se puede observar, la muestra sin tratamiento térmico no presenta picos de difracción, lo que indica que es amorfa, mientras que la muestra tratada térmicamente exhibe picos con una intensidad notable, localizados en  $2\theta$ : 31.77, 34.42 y 36.25, características del ZnO.

En este sentido, se confirmó la presencia de óxido de zinc con una estructura cristalina hexagonal. El difractograma de la muestra tratada térmicamente a 200 °C durante 1 hora coincide consistentemente con el patrón de difracción establecido en la carta cristalográfica PDF No: 00- 036 - 1451, correspondiente a Zincita - ZnO.

Esta carta cristalográfica describe una estructura cristalina hexagonal, con un sistema cristalino del grupo espacial P63mc(186), y parámetros de red de  $a=b$  (3.2498 Å),  $c$  (5.2066 Å), con ángulos  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ , y un volumen de celda unitaria de 47.622 Å<sup>3</sup>. Así mismo, en la carta cristalográfica el plano (1 0 1) se presenta como el pico con mayor intensidad ubicado en  $2\theta$ : 36.25.



Gráfica 4. 24. Difractograma de ZnO, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 200 °C por 1h. PDF# 00-036-1451.

Los picos mencionados anteriormente del difractograma de la muestra de ZnO tratada térmicamente corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1), respectivamente. Además, se analizó la muestra y se encontró que los parámetros de red son similares a los mencionados anteriormente, con valores de  $a=b$  (3.25 Å) y  $c$  (5.20 Å), y un volumen de celda cristalina de 54.86 Å<sup>3</sup>, lo que proporciona información sobre la ocupación del espacio de la celda unitaria en la red cristalina.

El tamaño de cristal Scherrer, obtenido mediante la técnica de difracción de rayos X, es de 27.91 nm, lo que indica la dimensión promedio de los cristales individuales en la muestra. Por otro lado, el tamaño de cristal Williamson-Hall, calculado en 23.03 nm, ofrece una perspectiva adicional sobre las dimensiones cristalinas.

El parámetro de deformación Strain ( $\epsilon$ ), se encuentra en  $3.28E-4$ , este parámetro revela deformaciones cristalinas de compactación o elongación en la muestra de ZnO. Este valor sugiere una deformación mínima en la red cristalina, indicando una estructura estable.

La densidad de dislocación se estima en  $1.88E11 \text{ cm}^{-2}$ , lo que proporciona información sobre la deformación rotacional en la red cristalina. Una densidad de dislocación más baja generalmente indica una mayor calidad cristalina y menos defectos en la red.

Tabla 4. 5. Análisis de Difracción de rayos X de ZnO.

ZnO	Parámetro de Red (Å)		Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal (nm)		Strain $\epsilon$	Densidad de dislocación (cm <sup>-2</sup> )
	Zincita, ZnO hexagonal			Scherrer	W-H		
	a=b (3.249)	c (5.206)	54.954				
Sin TT	---	---	---	---	---	---	---
200 °C 1h	3.25	5.20	54.86	27.91	23.03	3.28E-4	1.88E11

En la Tabla 4. 5 se presentan los resultados del análisis de DRX para la muestra de ZnO con un tratamiento térmico de 200 °C durante 1 hora. Estos resultados son consistentes con la estructura cristalina de la Zincita de ZnO, según se describe en la carta cristalográfica PDF No: 00- 036 - 1451. En conjunto, indican que la muestra de ZnO exhibe propiedades cristalinas definidas, con una estructura estable y un tamaño de cristal en la escala de nanómetros. La baja densidad de dislocación sugiere una buena calidad estructural, lo que puede ser crucial en diversas aplicaciones, desde dispositivos electrónicos hasta catalizadores fotocatalíticos.

#### 4.2.2. Caracterización óptica

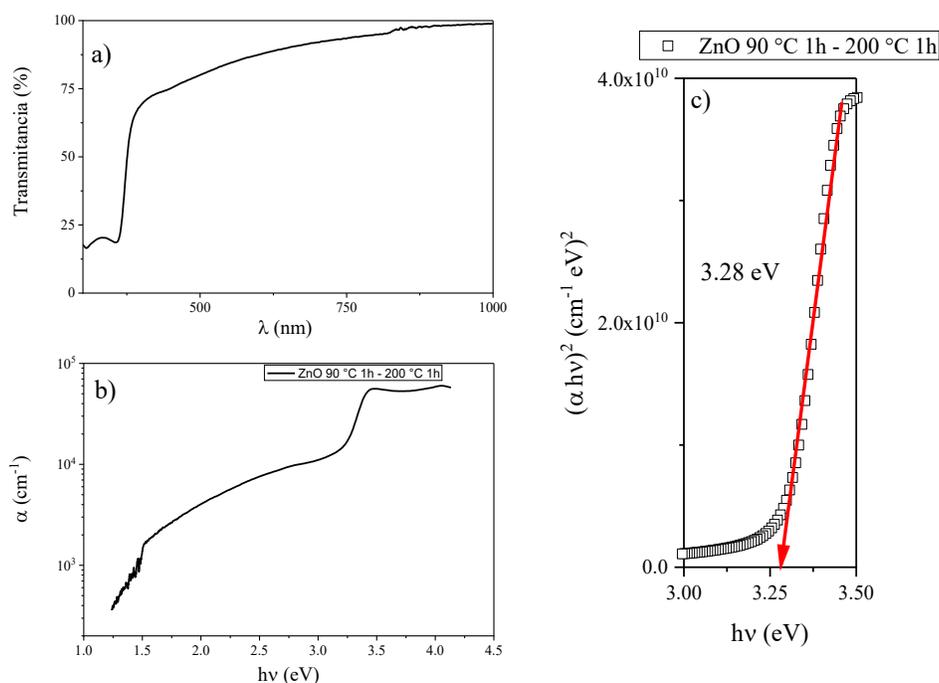
La caracterización óptica detallada de la muestra de ZnO se llevó a cabo utilizando la técnica de transmitancia total en el espectrómetro UV-Vis, con la ayuda de una esfera integradora. Esta elección fue estratégica debido a la porosidad inherente de las películas delgadas. Este

método permite obtener información crucial sobre las propiedades ópticas del material, especialmente en términos de su brecha de energía.

Este análisis se realizó con el interés particular de determinar la brecha de energía del ZnO. La brecha de energía es un parámetro fundamental que indica la energía mínima requerida para que un electrón se mueva de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual es esencial para entender las propiedades electrónicas y las posibles aplicaciones del material.

En este estudio, se puede observar en la Gráfica 4. 25 a) que la transmitancia presenta una pendiente negativa (de longitud de onda mayor a menor) alrededor de los 400 nm lo cual nos da indicio de la brecha de energía presente en el material.

En la Gráfica 4. 25 b) se presenta el coeficiente de absorción  $\alpha$  que presenta valores de entre  $10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Así mismo, en la gráfica de Tauc para el ZnO se obtuvo una brecha de energía de 3.28 eV, esto se presenta en la Gráfica 4. 25 c). Esta magnitud de brecha de energía sugiere que el ZnO es un semiconductor de banda ancha, lo que significa que es capaz de absorber y utilizar radiación que tenga una energía alta. Sin embargo, la radiación de menor energía es desperdiciada, ya que no es aprovechada por el semiconductor.

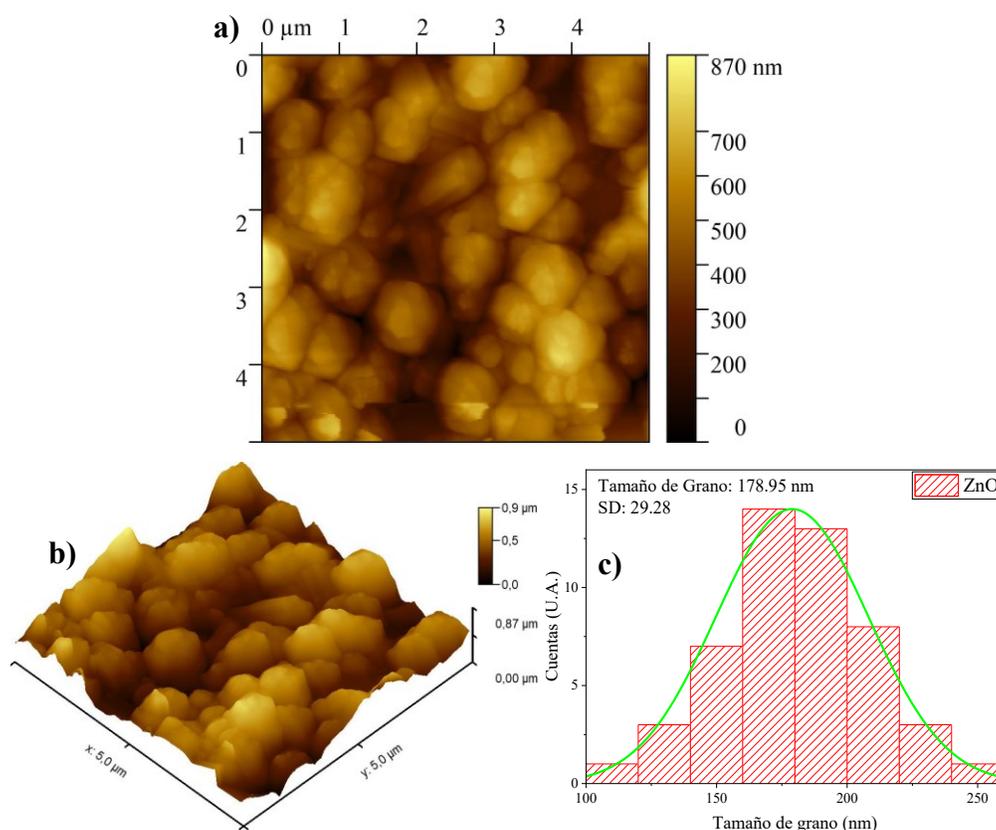


Gráfica 4. 25. Caracterización óptica de ZnO. a) Transmítancia, b) coeficiente de absorción y c) grafica de Tauc para calcular brecha de energía respecto a transmitancia total de ZnO.

En conclusión, la caracterización óptica mediante transmitancia total proporcionó valiosos datos sobre las propiedades de la muestra de ZnO, destacando una brecha de energía de 3.28 eV y un coeficiente de absorción alrededor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados ofrecen perspectivas significativas para la comprensión de las propiedades fotocatalíticas y optoelectrónicas de ZnO, así como para su potencial aplicación en dispositivos semiconductores y tecnologías relacionadas.

#### 4.2.3. Caracterización morfológica

La morfología de las películas delgadas de ZnO se evaluó utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), que proporciona una visión detallada de la topografía de la muestra y revela características notables que influyen en las propiedades físicas del material. En la Gráfica 4. 26 se presentan las imágenes 2D, 3D y el histograma de distribución de granos.



Gráfica 4. 26. Análisis morfológico de ZnO mediante MFA. MFA a) 2D, b) 3D y c) histograma de distribución de grano.

En la Gráfica 4. 26 a) se muestra la morfología en dos dimensiones medida mediante MFA de la muestra de ZnO. En estas imágenes, se puede observar detalladamente la morfología, los patrones y la forma de los granos del óxido de zinc con una estructura hexagonal, según se determinó mediante DRX. Los granos de la muestra de ZnO presentan una forma hexagonal particular y se observan aglomeraciones que alcanzan aproximadamente 1 micra, así como barras con una longitud aproximada de 0.8 micras.

Respecto al tamaño de grano promedio de la muestra de se registró 178.95 nm presentando una desviación estándar de 29.28, así mismo, se observa en el histograma una distribución homogénea de los tamaños de grano. En este contexto, el histograma sugiere una distribución relativamente uniforme de los tamaños de grano en la muestra.

Adicionalmente, se evaluó la rugosidad superficial, los resultados revelaron una rugosidad de 133.96 nm, con puntos máximo de hasta 870 nm indicando la magnitud de las irregularidades en la película delgada. Esta información es crítica para entender la uniformidad y la calidad de la superficie, lo que puede tener implicaciones significativas en aplicaciones donde la rugosidad es un factor determinante.

En resumen, el análisis de morfología mediante MFA proporciona un panorama detallado de la topografía superficial de las películas delgadas de ZnO. Los datos revelan un tamaño de grano promedio de 178.95 nm, una desviación estándar de 29.28 nm que sugiere uniformidad en la distribución de tamaños de grano, y una rugosidad de 133.96 nm, ofreciendo una comprensión integral de las características superficiales del material.

### 4.3. Heterounión de películas delgadas

La síntesis exitosa de la heterounión entre películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{ZnO}$  se logró mediante el método de deposición por baño químico. Esta heterounión es de gran interés debido a la expectativa de aprovechar un espectro más amplio de radiación para mejorar la degradación de colorantes en aplicaciones fotocatalíticas. Como se mencionó en el capítulo anterior, la heterounión se obtuvo mediante un doble depósito sobre un sustrato, lo que resultó en una película que presenta un tono café oscuro, aunque ligeramente opaco.

Con el propósito de examinar a fondo las propiedades de esta película delgada, se llevaron a cabo las caracterizaciones necesarias de su estructura, morfología y óptica, las cuales se detallan a continuación.

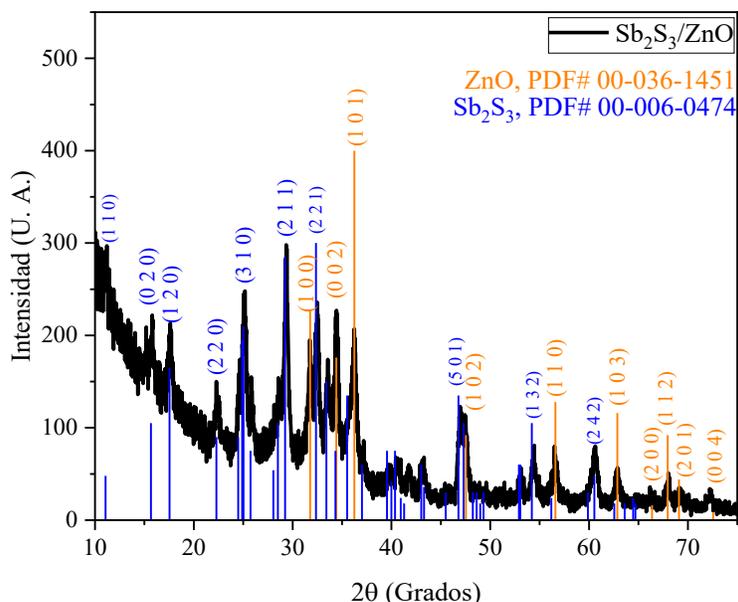
#### 4.3.1. Caracterización estructural

En el análisis estructural de la muestra de heterounión, se confirmó la presencia de dos materiales distintos. Principalmente, se identificó la presencia de sulfuro de antimonio con una estructura ortorrómbica, cuyos picos de difracción coinciden consistentemente con el patrón de difracción establecido en la carta cristalográfica PDF No: 00 - 006 - 0474, correspondiente a la Stibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) con dicha estructura ortorrómbica. Además, se observaron picos que concuerdan con el óxido de zinc, el cual presenta una estructura hexagonal en su fase Zincita, de acuerdo con el patrón de difracción establecido en la carta cristalográfica PDF No: 00- 036 – 1451.

En la Gráfica 4. 27 se presenta el difractograma de la muestra de heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ . En este difractograma, se distinguen claramente los picos de difracción característicos de una muestra cristalina; sin embargo, a diferencia de las muestras anteriores, se observan picos correspondientes a más de un material.

En cuanto a los picos correspondientes a la Stibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), se pueden observar los más prominentes localizados en  $2\theta$ : 25.02 y 29.23, los cuales corresponden a los (3 1 0) y (2 1 1), respectivamente. De igual manera, se pueden observar los tres picos característicos de  $\text{ZnO}$

localizados en  $2\theta$ : 31.77, 34.42 y 36.25, que corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1), respectivamente.



Gráfica 4. 27. Difractograma de la muestra de heterounión de  $Sb_2S_3/ZnO$ .

Continuando con el análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra de heterounión, es importante destacar los valores detallados de los parámetros de red, el tamaño del cristal y las deformaciones presentes en la muestra. Estos parámetros proporcionan una comprensión más profunda de la estructura cristalina y las interacciones entre los componentes de la heterounión.

En la Tabla 4. 6, se recopilan los valores calculados para cada fase presente en la muestra, que incluyen tanto el sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ) como el óxido de zinc ( $ZnO$ ), y se comparan con los valores presentados por estos materiales cuando se encuentran de manera individual. Es evidente que la muestra de heterounión exhibe ciertas discrepancias significativas en relación con las muestras individuales de  $Sb_2S_3$  y  $ZnO$ .

Particularmente, se observa una disminución considerable en el tamaño del cristal en la muestra de heterounión, lo que sugiere una posible restricción en el crecimiento cristalino debido a la interacción entre los dos materiales. Además, se detecta una mayor deformación en la estructura, tanto en términos de Strain como de densidad de dislocación. Estos cambios

son indicativos de una adaptación en la estructura cristalina para acomodar la presencia de ambos materiales en la misma muestra.

Tabla 4. 6. Análisis estructural de la muestra de heterounión de  $Sb_2S_3/ZnO$  en comparación con el análisis estructural de las películas individuales.

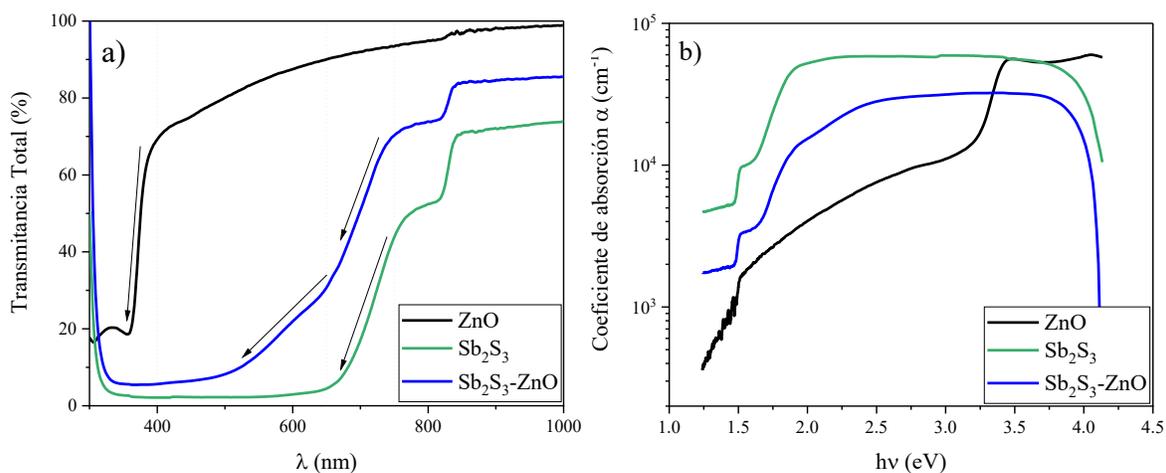
Material	Parámetro de Red (Å)			Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal (nm)		Strain $\epsilon$	Densidad de dislocación (cm <sup>-2</sup> )
					Scherrer	W-H		
ZnO	a=b (3.249) 3.247		c (5.206) 5.205	(54.954) 54.86	27.91	23.03	3.28E-4	1.88E11
ZnO Heterounión	3.253		5.205	55.08	17.24	13.02	13.60E-4	5.89 E11
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	a (11.229) 11.25	b (11.31) 11.29	c (3.839) 3.84	(487.55) 487.85	16.34	18.57	13.8E-4	2.90E11
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Heterounión	11.13	11.22	3.84	479.38	15.16	10.74	42.00E-4	8.67 E11

La combinación de estos resultados respalda la idea de que la presencia de dos materiales con diferentes estructuras cristalinas en la heterounión conduce a cambios significativos en las propiedades estructurales. Este fenómeno puede tener implicaciones importantes en términos de las propiedades eléctricas, ópticas y fotocatalíticas de la muestra de heterounión, y destaca la importancia de comprender y caracterizar en detalle la estructura cristalina en sistemas de heterounión de películas delgadas.

#### 4.3.2. Caracterización óptica

La caracterización óptica detallada de la muestra de heterounión  $Sb_2S_3/ZnO$  se llevó a cabo utilizando la técnica de transmitancia total en el espectrómetro UV-Vis, con la ayuda de una esfera integradora. Para comparar el cambio óptico experimentado por la muestra, también se midió la transmitancia total de las películas de  $Sb_2S_3$  y ZnO. Este método proporciona información sobre las propiedades ópticas del material para muestras que son relativamente porosas.

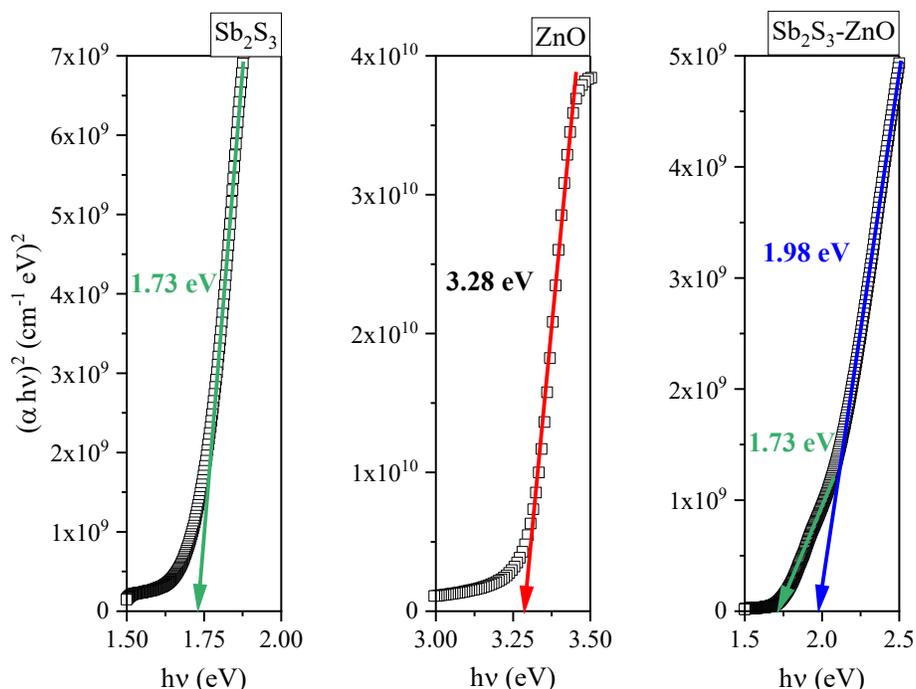
El análisis se realizó con el interés particular de determinar la brecha de energía de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  y cómo se ve afectada por la presencia de dos materiales con distintas brechas de energía, 1.7 eV para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y 3.2 eV para  $\text{ZnO}$ .



Gráfica 4. 28. Caracterización óptica mediante espectrofotometría UV-Vis. a) Transmitancia y b) coeficiente de absorción de las muestras de ZnO,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y Heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ .

En la Gráfica 4. 28 a), se muestra la transmitancia total correspondiente para las muestras mencionadas anteriormente, donde se observan pendientes negativas (de longitud de onda mayor a menor) para cada medición. El  $\text{ZnO}$  muestra una pendiente alrededor de los 400 nm, mientras que para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se observa una pendiente aproximada en 750 nm, la cual también está presente en la heterounión. Sin embargo, esta última muestra presenta otra pendiente ubicada en 650 nm aproximadamente. En la Gráfica 4. 28 b), se presenta el coeficiente de absorción  $\alpha$ , que muestra valores entre  $10^3$  a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Gráfica 4. 29 se muestran las gráficas de Tauc para las tres muestras analizadas. En la gráfica de Tauc de la heterounión se observan dos brechas de energía: la primera, igual a la brecha de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (1.73 eV), se atribuye a la pendiente que comienza en 750 nm, ya que la base de la heterounión corresponde a este material. Por otro lado, se observa una segunda brecha de energía con un valor de 1.98 eV, atribuida a la pendiente ubicada en 650 nm en la transmitancia de la muestra.



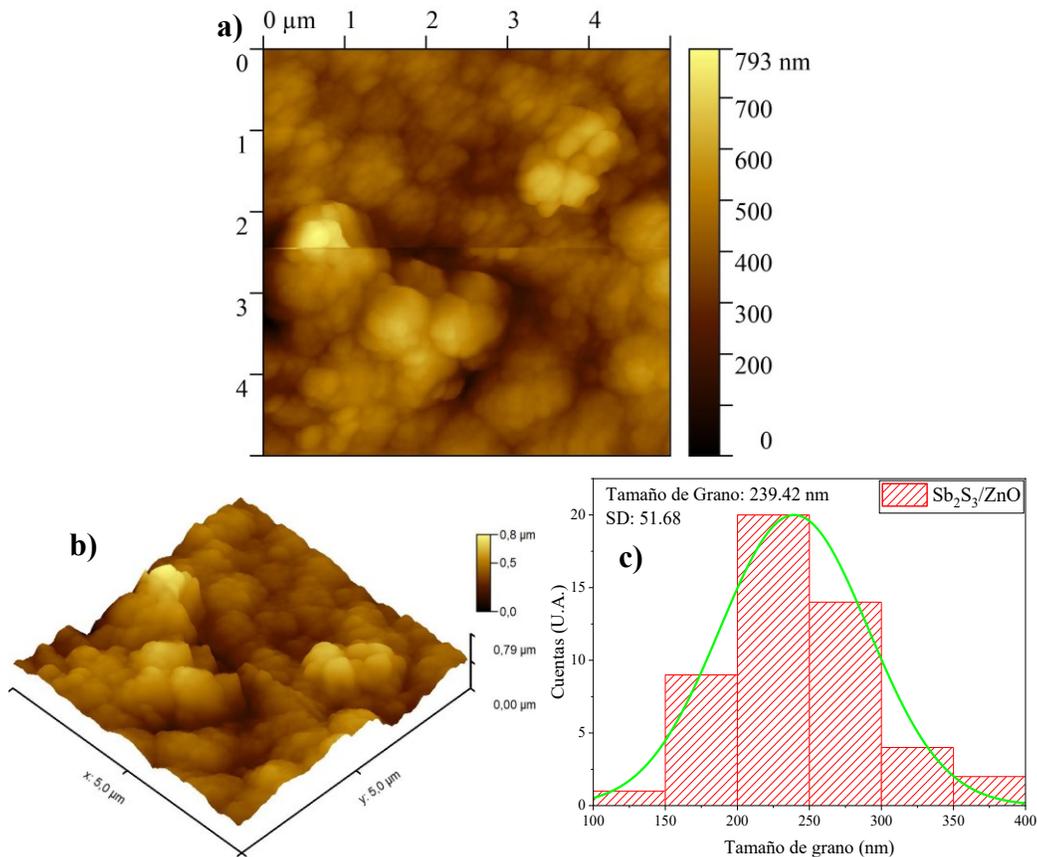
Gráfica 4. 29. Brecha de energía mediante la gráfica de Tauc de las muestras de ZnO, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO.

Este segundo valor de brecha de energía (1.98 eV) corresponde a la heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO, lo cual es consistente con la suposición inicial donde se mencionaba la reducción de la energía mínima requerida para activar el fotocatalizador. Esto se logra mediante un desplazamiento de la brecha de energía de ZnO (3.28 eV) hacia valores más bajos, permitiendo así el aprovechamiento de la radiación visible con una menor energía de activación.

#### 4.3.3. Caracterización morfológica

La morfología de las películas delgadas de la heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO se evaluó utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), la cual proporciona una visión detallada de la topografía de la muestra y revela características notables que influyen en las propiedades físicas del material, como el tamaño de grano y la rugosidad. En la Gráfica 4. 30 se presentan las imágenes 2D, 3D y el histograma de distribución de grano de la muestra analizada.

En la Gráfica 4. 30 a), se muestra la morfología en dos dimensiones medida mediante MFA de la muestra de heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ . En estas imágenes, se puede observar detalladamente la morfología de la heterounión. Como se determinó mediante DRX, se encuentran presentes dos materiales en la misma muestra, y se espera observar al menos la morfología del material que se depositó al final.



Gráfica 4. 30. Análisis morfológico de heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  mediante MFA. MFA a) 2D b) 2D con filtro, c) 3D y d) histograma de distribución de grano.

En la Gráfica 4. 30, se pueden distinguir dos tipos de granos en la morfología de la muestra. Principalmente, se observan granos ovalados que se atribuyen al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; además, se distinguen granos con una forma hexagonal particular los cuales se atribuyen al  $\text{ZnO}$ . También se observan aglomeraciones que alcanzan aproximadamente 1 micra.

En cuanto al tamaño de grano, se registró un tamaño de grano promedio de 239.42 nm, con una desviación estándar de 51.68. Además, se observa en el histograma una distribución

homogénea de los tamaños de grano. Este resultado sugiere una buena distribución de los tamaños de grano en la muestra. Adicionalmente, se evaluó la rugosidad superficial, revelando una rugosidad de 99.94 nm, donde el punto más alto de la muestra se localiza alrededor de los 800 nm.

En la Tabla 4. 7, se presentan los valores del análisis morfológico para cada muestra. Se observa que, para la heterounión, el tamaño de grano es mayor que para las películas de un solo material, lo cual puede deberse al doble depósito realizado sobre la misma muestra. Por otro lado, se observa que la rugosidad se encuentra entre los valores de las muestras individuales, al igual que la altura máxima presente en la heterounión.

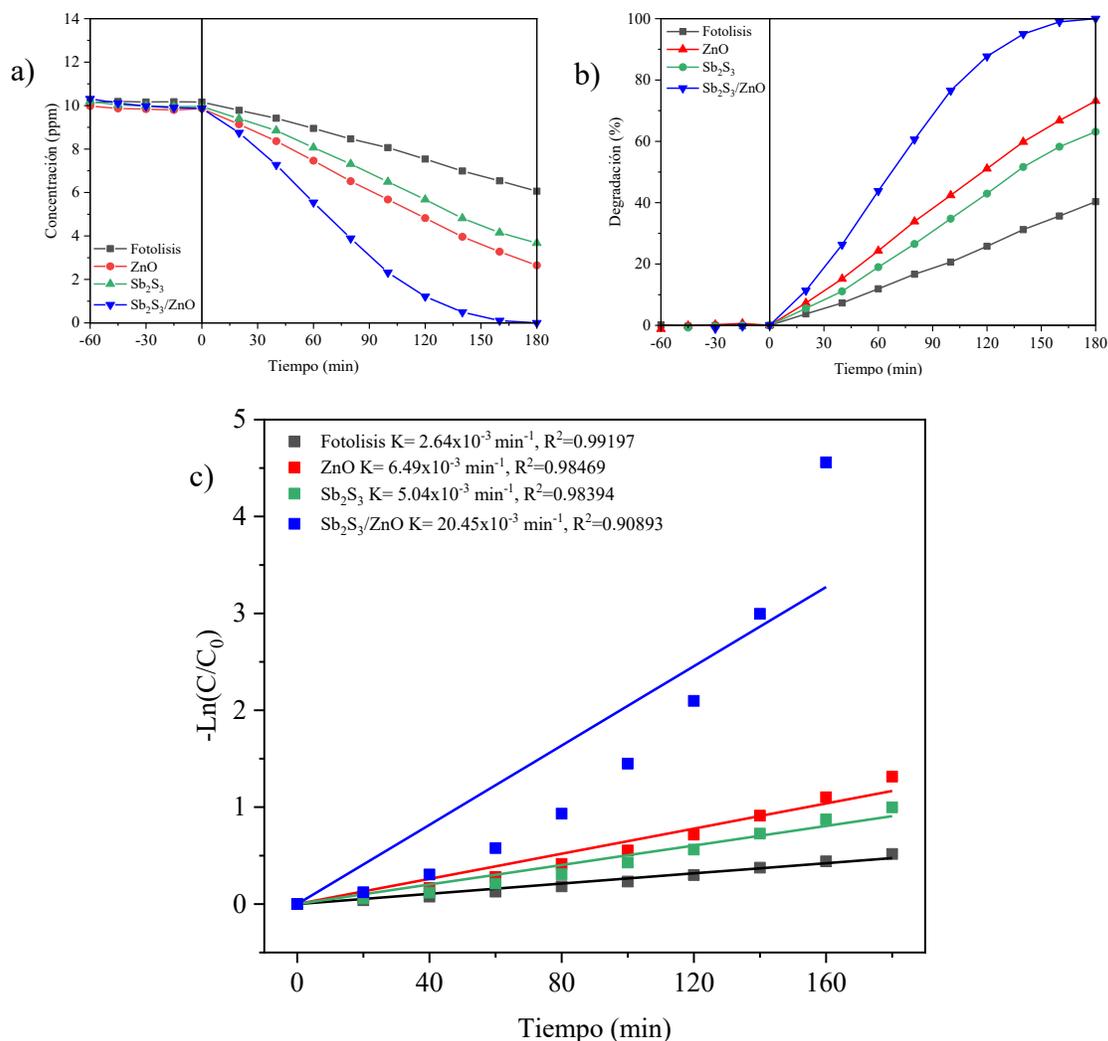
*Tabla 4. 7. Comparación del análisis morfológico de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnO y heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO mediante MFA.*

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de grano (nm)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Rugosidad RMS (nm)</b>	<b>Altura máxima (nm)</b>
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	196.5	30.65	27.12	238
ZnO	178.95	29.28	133.96	870
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO	239.42	51.68	99.94	793

Finalmente, el análisis morfológico detallado mediante Microscopía de Fuerza Atómica revela importantes características de las películas delgadas de heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO. Se observa una distribución homogénea de los tamaños de grano, con un tamaño promedio mayor que en las muestras individuales. Además, se determina una rugosidad superficial moderada y una altura máxima similar a las muestras individuales. Estos hallazgos respaldan la viabilidad de la técnica de deposición por baño químico para la síntesis de heterouniones y brindan información relevante para optimizar su rendimiento en aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas.

#### 4.4. Evaluación fotocatalítica

En la evaluación fotocatalítica de las muestras, se calculó la cinética de degradación, un aspecto crítico en la evaluación de la degradación de contaminantes orgánicos. En este estudio, se analizó la fotodegradación de cada una de las películas delgadas al degradar azul de metileno: ZnO, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y la heterounión Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO, además de la fotólisis.



Gráfica 4. 31. Evaluación fotocatalítica de Fotólisis, ZnO Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y heterounión. a) concentración de AM, b) porcentaje de degradación y c)  $-\ln(C/C_0)$  vs  $t$ .

En la Gráfica 4. 31 a) se presenta el comportamiento de la concentración de azul de metileno a lo largo del experimento de fotodegradación, mostrando cómo disminuye la concentración en diferentes escalas para cada material evaluado. De manera similar, en la Gráfica 4. 31 b) se muestra el porcentaje de degradación del colorante a lo largo del experimento. Finalmente,

en la Gráfica 4. 31 c) se presenta el modelo de Langmuir-Hinshelwood en pseudoprimer orden, a partir del cual es posible obtener la cinética de degradación.

La fotólisis, que se refiere a la degradación causada directamente por la radiación incidente, reveló una cinética de degradación ( $k$ ) de  $2.64 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Este valor evidencia la eficacia del proceso de fotodegradación inducido por la radiación en ausencia de un fotocatalizador, proporcionando una referencia de punto de partida.

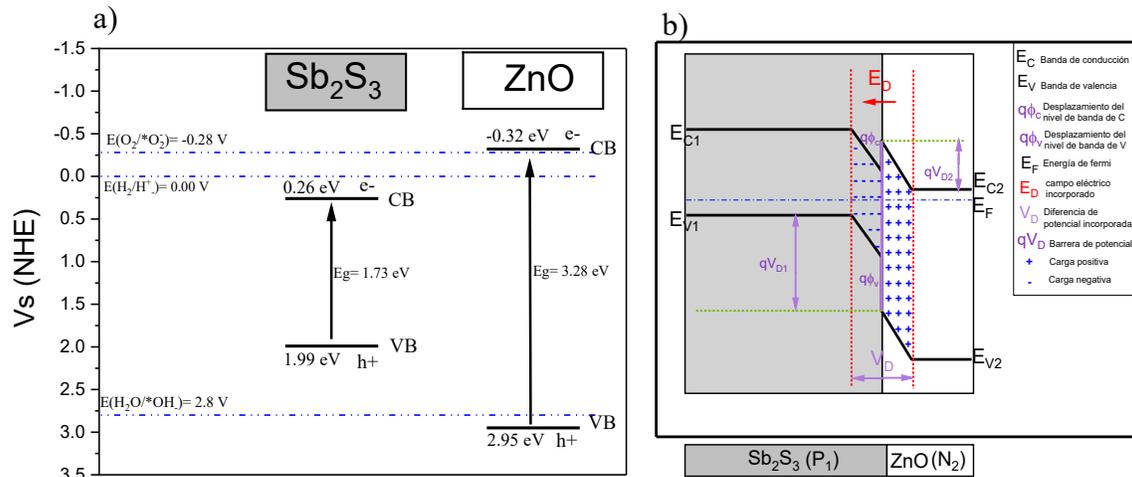
En el caso del ZnO, se obtuvo un porcentaje de degradación del 73.16% en 180 minutos, con una cinética de degradación de  $6.49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , lo que indica una mejora significativa en la degradación en comparación con la fotólisis. Este aumento en la tasa de degradación subraya la capacidad del ZnO como un fotocatalizador eficaz para la eliminación de azul de metileno en solución.

Respecto a la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ , se observó un aumento considerable, con un porcentaje de degradación del 100% en 180 minutos. Se creó que se degradó todo el colorante en un menor tiempo, ya que a los 160 minutos presentaba una degradación del 98.95%. Además, presenta una cinética de degradación de  $20.45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Aunque este valor podría indicar una mayor eficiencia fotocatalítica, es crucial considerar también otros factores como la selectividad y la estabilidad del material en aplicaciones prácticas.

Correlativamente, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  presentó un porcentaje de degradación del 63.11% en 180 minutos, con una cinética de degradación de  $5.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , siendo baja en comparación con el ZnO y la heterounión.

En cuanto a la comprensión de la mejora en la fotodegradación, se analizó el proceso de fotodegradación considerando las bandas de conducción y valencia. Se determinó que la electronegatividad para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y ZnO, calculada a partir de las ecuaciones 19 y 20, es de 5.63 eV y 5.79 eV, respectivamente. Tomando en cuenta las brechas de energía previamente calculadas para cada semiconductor ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $E_g = 1.73 \text{ eV}$  y ZnO,  $E_g = 3.28 \text{ eV}$ ), se obtuvieron los valores de los bordes de banda  $E_C$  y  $E_V$ . Para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , estos bordes corresponden a 0.26 V y 1.99 V (NHE), respectivamente, mientras que para ZnO corresponden a -0.32 V y 2.95 V.

Estos resultados fueron obtenidos de acuerdo con la teoría de electronegatividad, (ecuaciones 23 y 24), como se muestra en la Gráfica 4. 32 a.



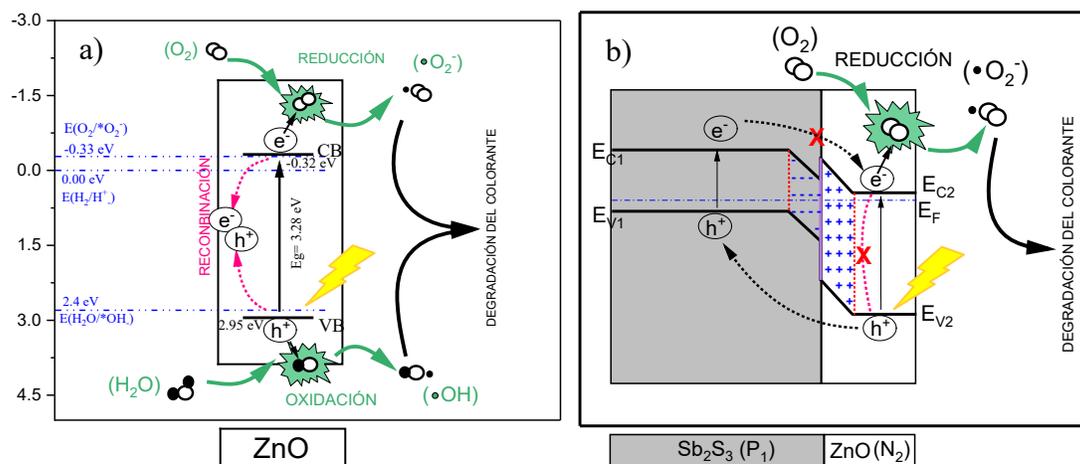
Gráfica 4. 32. Bordes de banda  $E_{CB}$  y  $E_{VB}$  para a)  $Sb_2S_3$  y  $ZnO$ , b) Equilibrio de la heterounión  $Sb_2S_3/ZnO$ .

En cuanto a la heterounión  $Sb_2S_3/ZnO$ , partiendo de que se utilizan un semiconductor de tipo P ( $Sb_2S_3$ ) y un semiconductor de tipo N ( $ZnO$ ) y considerando las posiciones de las bandas calculadas previamente (Gráfica 4. 32 a), se observa que las bandas del  $Sb_2S_3$  se sitúan entre los niveles de bandas del  $ZnO$  por lo cual la función trabajo  $W_N$  es menor que la función trabajo  $W_P$ .

H. Yang en 2021 describe que, en una heterounión P-N donde las bandas del material tipo P se sitúan entre los niveles de bandas del material tipo N y presenta la función trabajo del material N menor que la función trabajo del material P ( $W_N < W_P$ ), como es nuestro caso, los electrones se difunden espontáneamente de N a P, dado que el primero tiene un nivel de energía de Fermi más alto que el del segundo donde se forman centros de carga positiva en la región de interfaz de  $ZnO$  y centros de carga negativa en la región de interfaz de  $Sb_2S_3$ . Esto provoca, la difusión continua de electrones de  $ZnO$  a  $Sb_2S_3$  se suprime gradualmente por el campo eléctrico incorporado que se forma en la interfaz, lo que finalmente crea una heterounión n-p termodinámicamente equilibrada, como se muestra en la Gráfica 4. 32 b.

En la Gráfica 4. 33 se muestra el posible proceso catalítico para el  $ZnO$  y para la heterounión  $Sb_2S_3/ZnO$ . En cuanto al proceso de fotodegradación utilizando  $ZnO$  como fotocatalizador (Gráfica 4. 33 a), se presenta el mecanismo conocido donde, al ser activado el semiconductor por radiación, se genera un par electrón-hueco. Los electrones fotoexcitados se transfieren a la banda de conducción del  $ZnO$ , donde reaccionan con  $O_2$  para reducirlo y generar radicales

superóxido ( $O_2^-$ ). Al mismo tiempo, los huecos fotoexcitados en la banda de valencia interactúan con  $H_2O$ , oxidándola para formar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ), los cuales posteriormente degradan el colorante. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la recombinación de los pares electrón-hueco interfiere negativamente la eficiencia del proceso.



Gráfica 4. 33. posible proceso fotocatalítico para a) el ZnO y para b) la heterounión  $Sb_2S_3/ZnO$ .

De igual manera H. Yang en 2021 describe el siguiente comportamiento de los electrones y huecos durante la fotocatalisis: los huecos fotoexcitados se transfieren desde la banda de valencia del ZnO hacia la banda de valencia del  $Sb_2S_3$  bajo la acción del campo eléctrico incorporado, mientras que la transferencia de electrones entre las bandas de conducción de ZnO y  $Sb_2S_3$  no ocurre debido a la existencia de barreras de potencial  $qV_{D2}$  y  $q\phi_c$  (Gráfica 4. 33 b).

Esto sugiere una separación eficiente de los pares electrón-hueco en ZnO, permitiendo que los electrones fotoexcitados en la banda de conducción del ZnO participen de manera más efectiva en las reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, los huecos fotoexcitados acumulados en la banda de valencia del  $Sb_2S_3$  no participarían en las reacciones fotocatalíticas, ya que este material no se encuentra en contacto directo con el medio.

Es importante destacar que, además de la cinética de degradación, otros parámetros como la selectividad y la estabilidad deben evaluarse en estudios futuros. No obstante, este análisis detallado de la transferencia de portadores fotoexcitados ofrece una visión valiosa para optimizar a fotocatalizadores.

### 5.1 Conclusiones

En el estudio de variación térmica y temporal de tratamiento térmico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se llegó a las siguientes conclusiones: respecto al estudio de tiempo no se observó cambios notables en la estructura cristalina del material identificando en los difractogramas la fase ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , al igual que la brecha de energía se mantuvo en un valor de 1.7 eV, sin embargo, presentó un punto de inflexión favorables a 3h.

Respecto al estudio de temperatura realizada, se observó que antes de alcanzar los 300 °C, la película muestra un patrón de difracción difuso y sin picos definidos, lo que indica una estructura amorfa sin una organización cristalina a nivel molecular.

A una temperatura de 350 °C, se observa la aparición de picos de difracción característicos de la fase ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Estos picos indican la formación de una estructura cristalina ordenada del sulfuro de antimonio.

A partir de los 400 °C, se empiezan a observar rastros de oxidación en la muestra, lo cual se refleja en cambios en la intensidad y posición de los picos de difracción. Esto sugiere que el sulfuro de antimonio está empezando a reaccionar con el ambiente, probablemente debido a la presencia de oxígeno.

Finalmente, a una temperatura de 450 °C, se observa un cambio significativo en el patrón de difracción, indicando la formación de la fase ortorrómbica de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Esto indica una transformación estructural adicional del sulfuro de antimonio, donde el material se ha oxidado y ha pasado a la fase óxido correspondiente.

Las variaciones en las brechas de energía para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico sugieren cambios en su estructura y composición. Sin embargo, se obtuvo una brecha de 1.73 eV para la muestra tratada a 350 °C por 3h.

El análisis morfológico por MFA muestra un tamaño de grano de 643.40 nm, una desviación estándar de 178.95 nm y una rugosidad de 133.96 nm para ZnO, destacando su naturaleza porosa. En cambio, para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se obtuvo un tamaño de grano de 196.5 nm, una desviación estándar de 30.65 y una rugosidad de 27.12 nm.

En lo que respecta a las películas de ZnO sintetizadas mediante el método de depósito por baño químico con su respectivo tratamiento térmico, exhiben una estructura cristalina con parámetros de red correspondientes a la carta cristalográfica PDF No: 00- 036 – 1451 perteneciente al óxido de zinc con una estructura cristalina hexagonal.

En el análisis estructural de la heterounión se observaron dos fases cristalinas correspondientes al óxido de zinc con estructura hexagonal y al sulfuro de antimonio con estructura ortorrómbica.

Respecto a la brecha de energía de heterounión se observó un cambio notable, presentando una brecha de energía de 1.98 eV, cumpliendo con la hipótesis de un recorrido a la brecha de energía del ZnO.

Los estudios cinéticos de degradación indican tasas de degradación (k) variables para diferentes fotocatalizadores. La heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  muestra la tasa más alta, señalando una unión positiva entre ambos materiales.

En resumen, estos resultados subrayan la importancia de considerar no solo las propiedades intrínsecas de cada material, sino también las interacciones en las heterouniones y la influencia del tratamiento térmico. Esta comprensión profunda es esencial para diseñar y optimizar materiales fotocatalíticos para aplicaciones medioambientales y otras áreas afines.

## 5.2 Trabajos a futuro

La investigación presentada abre la posibilidad a una serie de trabajos futuros que podrían profundizar en la comprensión y aplicación de las heterouniones  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  y películas delgadas de óxido de zinc.

1. Optimización de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ : se propone investigar métodos alternativos para mejorar aún más el efecto fotocatalítico de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ . Esto podría incluir la modificación de las condiciones de depósito, la adición de dopantes u otros materiales a la heterounión, o la experimentación con diferentes relaciones de espesor de película.
2. Caracterización avanzada de películas delgadas: Para comprender mejor lo ocurrido en la interfaz de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  se propone un estudio más detallado de las propiedades de las películas obtenidas, utilizando técnicas avanzadas de caracterización, como:
  - Microscopía electrónica de barrido, lo cual nos permitiría visualizar la morfología superficial de los materiales con alta resolución.
  - Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), la cual nos proporcionaría información detallada sobre la composición química en cada una de las muestras.
  - Caracterización de secuestrantes, para identificar qué tipo de radicales son los que tienen mayor actividad de degradación del colorante.
  - Pruebas de Mott-Shotkly, para conocer los bordes de las bandas reales y conocer el mecanismo de conversión fotoeléctrica (que tipo de esquema tiene).
  - Pruebas cíclicas de fotodegradación, para conocer el tiempo de vida del fotocatalizador.
  - Fotoluminiscencia, para conocer cómo se ven influenciadas las recombinaciones del electrón-hueco. En la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  respecto al  $\text{ZnO}$ .
3. Aplicaciones: se podría estudiar la capacidad de la heterounión  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  para la degradación de otros contaminantes orgánicos o la generación de energía a partir de la conversión de luz solar.
4. Síntesis y caracterización de nuevos materiales: Explora la síntesis y caracterización de otros materiales semiconductores que puedan formar heterouniones con el  $\text{ZnO}$  para mejorar aún más las propiedades fotocatalíticas.

## Referencias

- A. Mohammed, H., A. Khaleefa, S., & I. Basheer, M. (2022). PHOTOLYSIS OF METHYLENE BLUE DYE USING AN ADVANCED OXIDATION PROCESS (ULTRAVIOLET LIGHT AND HYDROGEN PEROXIDE). *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 25(1), 59–67. <https://doi.org/10.31272/jeads.25.1.5>
- Aghabeygi, S., & Khademi-Shamami, M. (2018). ZnO/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite: Sonosynthesis, characterization and its application for wastewater treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.020>
- Ahmed, Y., Yaakob, Z., & Akhtar, P. (2016). Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 6(4), 1222–1232. <https://doi.org/10.1039/C5CY01494H>
- Albayati, T. M., Sabri, A. A., & Alazawi, R. A. (2016). Separation of Methylene Blue as Pollutant of Water by SBA-15 in a Fixed-Bed Column. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(7), 2409–2415. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1867-7>
- Andrade Siqueira, T. C., Zanette da Silva, I., Rubio, A. J., Bergamasco, R., Gasparotto, F., Aparecida de Souza Paccola, E., & Ueda Yamaguchi, N. (2020). Sugarcane Bagasse as an Efficient Biosorbent for Methylene Blue Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(2), 526. <https://doi.org/10.3390/ijerph17020526>
- Aparicio Guzmán, A. E. (2011). Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> usados como capa absorbente en celdas solares. *Departamento de Física*.
- Arias Arias, F., Guevara, M., Tene, T., Angamarca, P., Molina, R., Valarezo, A., Salguero, O., Vacacela Gomez, C., Arias, M., & Caputi, L. S. (2020). The Adsorption of Methylene Blue on Eco-Friendly Reduced Graphene Oxide. *Nanomaterials*, 10(4), 681. <https://doi.org/10.3390/nano10040681>

- Ashfold, M. N. R., Claeysens, F., Fuge, G. M., & Henley, S. J. (2004). Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Reviews*, 33(1), 23. <https://doi.org/10.1039/b207644f>
- Baia, L., Orbán, E., Fodor, S., Hampel, B., Kedves, E. Z., Saszet, K., Székely, I., Karácsonyi, É., Réti, B., Berki, P., Vulpoi, A., Magyari, K., Csavdári, A., Bolla, C., Coșoveanu, V., Hernádi, K., Baia, M., Dombi, A., Danciu, V., ... Pap, Z. (2016). Preparation of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.042>
- Balarak, D., Bazzi, M., Shehu, Z., & Chandrika, K. (2020). Application of Surfactant-Modified Bentonite for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 36(02), 293–299. <https://doi.org/10.13005/ojc/360212>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Qtaishat, M. (2005a). Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. *Desalination*, 174(1), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.004>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Qtaishat, M. (2005b). Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. *Desalination*, 174(1), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.004>
- Basu, M., Garg, N., & Ganguli, A. K. (2014). A type-II semiconductor (ZnO/CuS heterostructure) for visible light photocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, 2(20), 7517–7525. <https://doi.org/10.1039/C3TA15446G>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Bera, A., Das Mahapatra, A., Mondal, S., & Basak, D. (2016). Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD Inorganic–Organic Hybrid p–n Junction Diode for High Performance Self-Powered Photodetector. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50), 34506–34512. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09943>

- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 76, pp. 1393–1421). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Caree V. Regunton, P., Erl P. Sumalapao, D., & R. Villarante, N. (2018). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Coconut (*Cocos Nucifera*) Shell-Derived Activated Carbon-Chitosan Composite. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(1), 115–124. <https://doi.org/10.13005/ojc/340113>
- Chen, Z., & Chen, G. (2020). The effect of absorber thickness on the planar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cell: Trade-off between light absorption and charge separation. *Solar Energy*, 201, 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.074>
- Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., Peng, X., & Turng, L.-S. (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5(10), 5389–5400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04425>
- Choi, Y. C., Lee, D. U., Noh, J. H., Kim, E. K., & Seok, S. Il. (2014). Highly Improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Sensitized-Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 24(23), 3587–3592. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304238>
- Choquehuanca, A., Ruiz-Montoya, J. G., & La Rosa-Toro Gómez, A. (2021). Discoloration of methylene blue at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions using crystalline and amorphous iron oxides. *Open Chemistry*, 19(1), 1009–1020. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0077>
- Cisneros León, D. G. (2019). *Estudio de la degradación de detergentes en aguas residuales domésticas empleando una celda DiaClean® dotada con electrodo de diamante dopado con boro*. Quito, 2019.
- Comyns, A. E. (1989). Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes Edited by Lisa C. Klein; Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey,

1988. pp. xxi + 407, price \$72.00 (USA). ISBN 0-8155-1154-X. *British Polymer Journal*, 21(4), 361–362. <https://doi.org/10.1002/pi.4980210420>
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Dante, R. C., Trakulmututa, J., Meejoo-Smith, S., Martín-Ramos, P., Chamorro-Posada, P., Rutto, D., & Sánchez-Arévalo, F. M. (2019). Methylene blue-carbon nitride system as a reusable air-sensor. *Materials Chemistry and Physics*, 231, 351–356. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.031>
- de Castro Carranza, C. (2013). En defensa de una teoría Gaia orgánica. *Ecosistemas*, 22(2), 113–118.
- De Crozals, G., Farre, C., Sigaud, M., Fortgang, P., Sanglar, C., & Chaix, C. (2015). Methylene blue phosphoramidite for DNA labelling. *Chemical Communications*, 51(21), 4458–4461. <https://doi.org/10.1039/C4CC10164B>
- Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Colección Documentos*.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- Farouq, R. (2018). Investigation of the kinetics and optimization of photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65(11), 1333–1339. <https://doi.org/10.1002/jccs.201800029>
- FN, C., & MF, M. (2017). Factors Affecting Water Pollution: A Review. *Journal of Ecosystem & Ecography*, 07(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225>
- Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>

- G., M. Á., . J., . I., & . M. Á. (2003). Degradación fotocatalítica de fluoresceína sódica con óxido de titanio. *CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva*, 10. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10410109>
- García, M. C., Mora, M., Esquivel, D., Foster, J. E., Rodero, A., Jiménez-Sanchidrián, C., & Romero-Salguero, F. J. (2017). Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, 180, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.126>
- Garnacho Saucedo, G. M., Salido Vallejo, R., & Moreno Giménez, J. C. (2020). Efectos de la radiación solar y actualización en fotoprotección. *Anales de Pediatría*, 92(6), 377.e1-377.e9. <https://doi.org/10.1016/j.anpedi.2020.04.014>
- Gopalakrishnan, A., Singh, S. P., & Badhulika, S. (2020). Reusable, few-layered-MoS<sub>2</sub> nanosheets/graphene hybrid on cellulose paper for superior adsorption of methylene blue dye. *New Journal of Chemistry*, 44(14), 5489–5500. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00246A>
- Guergueb, M., Nasri, S., Brahmi, J., Loiseau, F., Molton, F., Roisnel, T., Guerineau, V., Turowska-Tyrk, I., Aouadi, K., & Nasri, H. (2020). Effect of the coordination of  $\pi$ -acceptor 4-cyanopyridine ligand on the structural and electronic properties of meso-tetra(para-methoxy) and meso-tetra(para -chlorophenyl) porphyrin cobalt(ii) coordination compounds. Application in the catalytic degradation of methylene blue dye. *RSC Advances*, 10(12), 6900–6918. <https://doi.org/10.1039/C9RA08504A>
- Hammad, A. H., ElMandouh, Z. S., & Elmeleegi, H. A. (2015). Structure and Some Physical Properties of Chemically Deposited Nickel Sulfide Thin Films. *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 901–903. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.901>
- Hanif, M. A., Lee, I., Akter, J., Islam, M. A., Zahid, A. A. S. M., Sapkota, K. P., & Hahn, J. R. (2019). Enhanced photocatalytic and antibacterial performance of ZnO nanoparticles prepared by an efficient thermolysis method. *Catalysts*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/catal9070608>
- Hannachi, A., Segura, A., & Maghraoui-Meherzi, H. (2016). Growth of manganese sulfide ( $\alpha$ -MnS) thin films by thermal vacuum evaporation: Structural, morphological and

- optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 181, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.066>
- Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153–169. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.10.044>
- Hoffmann, A. A., Dias, S. L. P., Rodrigues, J. R., Pavan, F. A., Benvenutti, E. V., & Lima, E. C. (2008). Methylene blue immobilized on cellulose acetate with titanium dioxide: an application as sensor for ascorbic acid. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(5), 943–949. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000500020>
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. In *Catalysts* (Vol. 3, Issue 1, pp. 189–218). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- Ibrahim, A., & Shitu, A. (2014). Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(1), 91–102. [www.isca.me](http://www.isca.me)
- Imron, M. F., Kurniawan, S. B., Soegianto, A., & Wahyudianto, F. E. (2019). Phytoremediation of methylene blue using duckweed (*Lemna minor*). *Heliyon*, 5(8), e02206. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02206>
- Jara, C., Fundación, J. M., & De La Psoriasis, E. (2015). *Efectos de la radiación solar en la piel* (Vol. 4). [www.arturosoria.com](http://www.arturosoria.com).
- Jawad, N. H., & Najim, S. T. (2018). Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 454, 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012023>
- Jiang, L., Chen, J., Wang, Y., Pan, Y., Xiao, B., Ouyang, N., & Liu, F. (2018). Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Heterojunction Composite Thin Film Photoanode Prepared via Chemical Bath Deposition and Post-Sulfidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16), H1052–H1058. <https://doi.org/10.1149/2.0581816jes>
- Kazemi, F., Mohamadnia, Z., Kaboudin, B., & Karimi, Z. (2016). Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight.

*Journal of Applied Polymer Science*, 133(19), n/a-n/a.  
<https://doi.org/10.1002/app.43386>

Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Khan, I., Zhang, B., & Sadiq, M. (2020). Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104364. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104364>

Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>

Khosa, M. A., Shah, S. S., & Nazar, M. F. (2011). Application of Micellar Enhanced Ultrafiltration for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(2), 260–264. <https://doi.org/10.1080/01932691003659171>

Kilany, M. (2017). Isolation, screening and molecular identification of novel bacterial strain removing methylene blue from water solutions. *Applied Water Science*, 7(7), 4091–4098. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0565-x>

Kim, J., Yeom, C., & Kim, Y. (2016). Electrochemical degradation of organic dyes with a porous gold electrode. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(6), 1855–1859. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0033-6>

Koyuncu, H., & Kul, A. R. (2020). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.), as a novel biosorbent. *Applied Water Science*, 10(2), 72. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1156-9>

Lau, Y.-Y., Wong, Y.-S., Teng, T.-T., Morad, N., Rafatullah, M., & Ong, S.-A. (2015). Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Advances*, 5(43), 34206–34215. <https://doi.org/10.1039/C5RA01346A>

- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., & Yang, P. (2005). Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4(6), 455–459. <https://doi.org/10.1038/nmat1387>
- Lee, H., Park, S. H., Kim, B. H., Kim, S.-J., Kim, S.-C., Seo, S.-G., & Jung, S.-C. (2012). Contribution of Dissolved Oxygen to Methylene Blue Decomposition by Hybrid Advanced Oxidation Processes System. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2012/305989>
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761–1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>
- Liu, J., Li, P., Xiao, H., Zhang, Y., Shi, X., Lü, X., & Chen, X. (2015). Understanding flocculation mechanism of graphene oxide for organic dyes from water: Experimental and molecular dynamics simulation. *AIP Advances*, 5(11), 117151. <https://doi.org/10.1063/1.4936846>
- Liu, L., He, D., Pan, F., Huang, R., Lin, H., & Zhang, X. (2020). Comparative study on treatment of methylene blue dye wastewater by different internal electrolysis systems and COD removal kinetics, thermodynamics and mechanism. *Chemosphere*, 238, 124671. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124671>
- Liu, Q.-X., Zhou, Y.-R., Wang, M., Zhang, Q., Ji, T., Chen, T.-Y., & Yu, D.-C. (2019). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, 37(3–4), 312–332. <https://doi.org/10.1177/0263617419827437>
- Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H. (2010). Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.002>
- LIVAGE, J., SANCHEZ, C., HENRY, M., & DOEUFF, S. (1989). The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics*, 32–33, 633–638. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90338-X)

- Lokhande, A. C., Chalapathy, R. B. V., He, M., Jo, E., Gang, M., Pawar, S. A., Lokhande, C. D., & Kim, J. H. (2016). Development of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *153*, 84–107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.003>
- López-Carballo, Muriel-Galet, Hernández-Muñoz, & Gavara. (2019). Chromatic Sensor to Determine Oxygen Presence for Applications in Intelligent Packaging. *Sensors*, *19*(21), 4684. <https://doi.org/10.3390/s19214684>
- Lorenz, M., & Ramachandra Rao, M. S. (2014). 25 years of pulsed laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *47*(3), 030301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/3/030301>
- Lovelock, J. E., & Margulis, L. (1974). Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the gaia hypothesis. *Tellus*, *26*(1–2), 2–10. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v26i1-2.9731>
- Low, F. C. F., Wu, T. Y., Teh, C. Y., Juan, J. C., & Balasubramanian, N. (2012). Investigation into photocatalytic decolorisation of CI Reactive Black 5 using titanium dioxide nanopowder. *Coloration Technology*, *128*(1), 44–50. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00326.x>
- Lowndes, D. H., Geohegan, D. B., Puretzky, A. A., Norton, D. P., & Rouleau, C. M. (1996). Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition. *Science*, *273*(5277), 898–903. <https://doi.org/10.1126/science.273.5277.898>
- Maas, A. S. Van Der, Silva, N. J. R. da, Costa, A. S. V. da, Barros, A. R., & Bomfeti, C. A. (2018). The degradation of methylene blue dye by the strains of *Pleurotus* sp. with potential applications in bioremediation processes. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, *13*(4), 1. <https://doi.org/10.4136/ambiente-agua.2247>
- Maghraoui-Meherzi, H., Ben Nasr, T., Kamoun, N., & Dachraoui, M. (2011). Physical properties of chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. *Comptes Rendus Chimie*, *14*(5), 471–475. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007>

- Makeswari, M., & Saraswathi, P. (2020). Photo catalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi-metal oxide composite. *SN Applied Sciences*, 2(3), 336. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1980-4>
- Malligavathy, M., Ananth Kumar, R. T., Das, C., Asokan, S., & Pathinettam Padiyan, D. (2015). Growth and characteristics of amorphous Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films of various thicknesses for memory switching applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.038>
- Mane, R. S., & Lokhande, C. D. (2000). Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 65(1), 1–31. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00217-0)
- Mediouni, N., Guillard, C., Dappozze, F., Khrouz, L., Parola, S., Colbeau-Justin, C., Amara, A. B. H., Rhaïem, H. Ben, Jaffrezic-Renault, N., & Namour, P. (2022). Impact of structural defects on the photocatalytic properties of ZnO. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6, 100081. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100081>
- Meza Avendaño, C. A. (2017). *Desarrollo de Películas Semiconductoras Nanoestructuradas de SnSSe y Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> para Aplicación en Celdas Solares* [Tesis de Doctorado]. Universidad de Guadalajara.
- Mijinyawa, A. H., Durga, G., & Mishra, A. (2019). A sustainable process for adsorptive removal of methylene blue onto a food grade mucilage: kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation. *International Journal of Phytoremediation*, 21(11), 1122–1129. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1606785>
- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., & Bee Abd Hamid, S. (2014). Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes. *The Scientific World Journal*, 2014, 1–25. <https://doi.org/10.1155/2014/692307>
- Nannavecchia, P. S. (2016). *Contaminación antrópica de los cuerpos de agua. Estudio de su efecto sobre organismos del fitoplancton a escala ecológica y de bioensayos de laboratorio*. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

- Naresh Yadav, D., Anand Kishore, K., & Saroj, D. (2021). A Study on removal of Methylene Blue dye by photo catalysis integrated with nanofiltration using statistical and experimental approaches. *Environmental Technology*, 42(19), 2968–2981. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1720303>
- Nguyet, P. N., Watari, T., Hirakata, Y., Hatamoto, M., & Yamaguchi, T. (2021). Adsorption and biodegradation removal of methylene blue in a down-flow hanging filter reactor incorporating natural adsorbent. *Environmental Technology*, 42(3), 410–418. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1629636>
- Nurhidayani, Muzakkar, M. Z., Maulidiyah, Wibowo, D., & Nurdin, M. (2017). A Novel of Buton Asphalt and Methylene Blue as Dye-Sensitized Solar Cell using TiO<sub>2</sub> /Ti Nanotubes Electrode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 267, 012035. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/267/1/012035>
- Orava, J., Kohoutek, T., & Wagner, T. (2014). Deposition techniques for chalcogenide thin films. In *Chalcogenide Glasses* (pp. 265–309). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.265>
- Pang, Y., Tong, Z., Tang, L., Liu, Y., & Luo, K. (2018). Effect of Humic Acid on the Degradation of Methylene Blue by Peroxymonosulfate. *Open Chemistry*, 16(1), 401–406. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0044>
- Parakala, S., Moulik, S., & Sridhar, S. (2019). Effective separation of methylene blue dye from aqueous solutions by integration of micellar enhanced ultrafiltration with vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122015>
- Park, H., Kim, H., Moon, G., & Choi, W. (2016). Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO<sub>2</sub>. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 411–433. <https://doi.org/10.1039/C5EE02575C>
- Parmon, V. N. (1997). Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today*, 39(3), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00095-3)

- Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27(4), 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
- Rahimnejad, M., Najafpour, G. D., Ghoreyshi, A. A., Shakeri, M., & Zare, H. (2011). Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20), 13335–13341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.059>
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., Khaleel, A., & Ahmed, A. (2010). Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chemical Engineering Journal*, 157(2–3), 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.017>
- Reda, S. M., & El-Sherbieny, S. A. (2010). Dye-sensitized nanocrystalline CdS and ZnS solar cells with different organic dyes. *Journal of Materials Research*, 25(3), 522–528. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0077>
- Richardson, J. T. (1970). *Principles of Catalyst Development*, 1989. New York: Plenum Press.
- Rodríguez, M. (2009). *La hidrosfera. El ciclo del agua. La contaminación del agua. Métodos de análisis y depuración. El problema de la escasez del agua* (p. 26).
- Rojas Michea, C. V. (2016). *Actividad fotocatalítica de nanoestructuras ZnO y ZnO: M (M: Fe, Cu, Ag)*.
- Sahu, S., Pahi, S., Sahu, J. K., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2020). Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(18), 22579–22592. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08561-2>
- Salomé, P. M. P., Rodriguez-Alvarez, H., & Sadewasser, S. (2015). Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.011>

- Samuel, J. J., & Yam, F. K. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania. *Materials Research Express*, 7(1), 015051. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6409>
- Sanz Hervás, A. (1995). *Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución* [Universidad Politécnica de Madrid]. <https://doi.org/10.20868/UPM.thesis.9593>
- Shaikh, S. K., Inamdar, S. I., Ganbavle, V. V., & Rajpure, K. Y. (2016). Chemical bath deposited ZnO thin film based UV photoconductive detector. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.226>
- Siqueira, T. C. A., da Silva, I. Z., Rubio, A. J., Bergamasco, R., Gasparotto, F., Paccola, E. A. de S., & Yamaguchi, N. U. (2020). Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(2). <https://doi.org/10.3390/ijerph17020526>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & others. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
- Štrbac, D., Aggelopoulos, C. A., Štrbac, G., Dimitropoulos, M., Novaković, M., Ivetić, T., & Yannopoulos, S. N. (2018). Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO<sub>2</sub> and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.007>
- Sun, M., Chen, G., Zhang, Y., Wei, Q., Ma, Z., & Du, B. (2012). Efficient Degradation of Azo Dyes over Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction under Visible Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(7), 2897–2903. <https://doi.org/10.1021/ie2025882>
- Sun, Y., Cheng, S., Lin, Z., Yang, J., Li, C., & Gu, R. (2020). Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121307>

- Tan, K. A., Morad, N., & Ooi, J. Q. (2016). Phytoremediation of Methylene Blue and Methyl Orange Using *Eichhornia crassipes*. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(10), 724–728. <https://doi.org/10.18178/ijesd.2016.7.10.869>
- Tao, W., Chang, J., Wu, D., Gao, Z., Duan, X., Xu, F., & Jiang, K. (2013). Solvothermal synthesis of graphene-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite and the degradation activity under visible light. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.053>
- Teh, C. Y., Wu, T. Y., & Juan, J. C. (2015). Facile sonochemical synthesis of N,Cl-codoped TiO<sub>2</sub>: Synthesis effects, mechanism and photocatalytic performance. *Catalysis Today*, 256, 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.014>
- Thabede, P. M., Shooto, N. D., & Naidoo, E. B. (2020). Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. *South African Journal of Chemical Engineering*, 33, 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002>
- Tir, M., Moulai-Mostefa, N., & Nedjhioui, M. (2015). Optimizing decolorization of methylene blue dye by electrocoagulation using Taguchi approach. *Desalination and Water Treatment*, 55(10), 2705–2710. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940652>
- Velanganni, S., Pravinraj, S., Immanuel, P., & Thiruneelakandan, R. (2018). Nanostructure CdS/ZnO heterojunction configuration for photocatalytic degradation of Methylene blue. *Physica B: Condensed Matter*, 534, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.027>
- Voicu, G., Oprea, O., Vasile, B. S., & Andronescu, E. (2013). PHOTOLUMINESCENCE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Mn-DOPED ZnO NANOPARTICLES. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 8(2).
- Wang, L., Zhai, H., Jin, G., Li, X., Dong, C., Zhang, H., Yang, B., Xie, H., & Sun, H. (2017). 3D porous ZnO–SnS p–n heterojunction for visible light driven photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(25), 16576–16585. <https://doi.org/10.1039/C7CP01687E>

- Wang, Z., Deb, A., Srivastava, V., Iftekhar, S., Ambat, I., & Sillanpää, M. (2019). Investigation of textural properties and photocatalytic activity of PbO/TiO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> towards the photocatalytic degradation Benzophenone-3 UV filter. *Separation and Purification Technology*, 228, 115763. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115763>
- Wang, Z., Gao, M., Li, X., Ning, J., Zhou, Z., & Li, G. (2020). Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110196. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110196>
- Xu, Y., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4), 543–556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- Yang, C., Dong, W., Cui, G., Zhao, Y., Shi, X., Xia, X., Tang, B., & Wang, W. (2017). Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO<sub>2</sub> nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO<sub>2</sub> and P2ABSA. *RSC Advances*, 7(38), 23699–23708. <https://doi.org/10.1039/C7RA02423A>
- Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
- Yukawa, R., Yamamoto, S., Ozawa, K., Emori, M., Ogawa, M., Yamamoto, S., Fujikawa, K., Hobara, R., Kitagawa, S., Daimon, H., Sakama, H., & Matsuda, I. (2014). Electron-hole recombination on ZnO(0001) single-crystal surface studied by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 105(15). <https://doi.org/10.1063/1.4897934>
- Zaghbani, N., Hafiane, A., & Dhahbi, M. (2007). Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 55(1), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.008>
- Zamel, D., Hassanin, A. H., Ellethy, R., Singer, G., & Abdelmoneim, A. (2019). Novel Bacteria-Immobilized Cellulose Acetate/Poly(ethylene oxide) Nanofibrous Membrane

- for Wastewater Treatment. *Scientific Reports*, 9(1), 18994. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55265-w>
- Zhang, J., Zhang, Y., Lei, Y., & Pan, C. (2011). Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO<sub>2</sub>: a HRTEM study. *Catalysis Science & Technology*, 1(2), 273. <https://doi.org/10.1039/c0cy00051e>
- Zhang, L.-C., Jia, Z., Lyu, F., Liang, S.-X., & Lu, J. (2019). A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects. *Progress in Materials Science*, 105, 100576. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100576>
- Zhang, S., Wang, D., Zhang, S., Zhang, X., & Fan, P. (2013). Ozonation and Carbon-assisted Ozonation of Methylene Blue as Model Compound: Effect of Solution pH. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.066>
- Zhang, Y., An, Y., Wu, L., Chen, H., Li, Z., Dou, H., Murugadoss, V., Fan, J., Zhang, X., Mai, X., & Guo, Z. (2019). Metal-free energy storage systems: combining batteries with capacitors based on a methylene blue functionalized graphene cathode. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(34), 19668–19675. <https://doi.org/10.1039/C9TA06734E>
- Zheng, L., Su, Y., Wang, L., & Jiang, Z. (2009). Adsorption and recovery of methylene blue from aqueous solution through ultrafiltration technique. *Separation and Purification Technology*, 68(2), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.010>