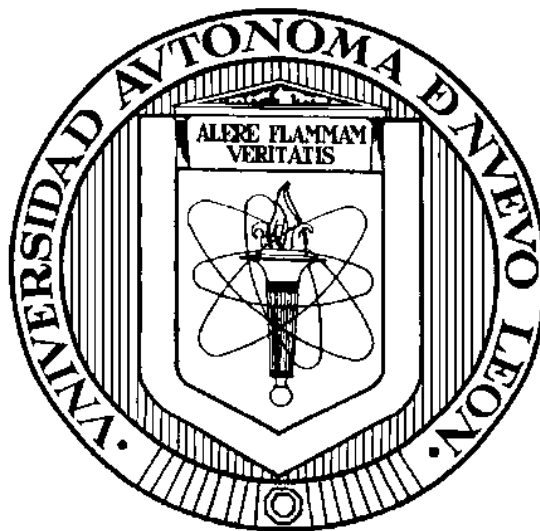


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE  
PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR “SPUTTERING”  
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN  
EN FOTOCATÁLISIS.**

**Por**

**RUBÉN AHUMADA LAZO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS, CON ORIENTACIÓN EN  
INGENIERÍA AMBIENTAL.**

**Abril de 2014**

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE  
PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR “SPUTTERING”  
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN  
FOTOCATÁLISIS**

Aprobación de la Tesis:

---

**DRA. MAYRA ZYSLILA FIGUEROA TORRES**

**Directora de Tesis**

---

**DRA. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA**

**Co-Directora de Tesis**

---

**DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO**

**Evaluador Externo**

---

**DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**

**Subdirector de Estudios de Postgrado**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. VICTOR HUGO GUERRA COBIAN**

Coordinador de la Maestría en Ciencias con  
Orientación en Ingeniería Ambiental  
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL  
Presente.-

Estimado Dr. Guerra:

Por medio de la presente me permito certificar que la tesis titulada "**Crecimiento y Caracterización de Películas de ZnO por Sputtering para su Potencial Aplicación en Fotocatálisis**", presentada por el estudiante **Rubén Ahumada Lazo**, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, cumple satisfactoriamente con los requisitos establecidos para su revisión por parte del comité de evaluación.

Para lo cual, se propone como revisor interno a la **Dra. Leticia M. Torres Martínez**, co-directora de esta tesis y jefa del departamento de Ecomateriales y Energía. Y como revisor externo al **Dr. Dwight R. Acosta Najarro**, Investigador titular del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En base a lo anterior le pido su apoyo para comenzar con los trámites correspondientes para continuar con el proceso formal para la titulación del estudiante.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente

*"Alere Flamman Veritatis"*

Ciudad Universitaria, 14 de marzo de 2014

**Dra. Mayra Zylila Figueroa Torres**  
Profesor-Investigador, Directora de la Tesis





**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Oficio EM-18/2014

**Dr. César Antonio Juárez Alvarado**  
**Subdirector de Estudios de Posgrado**  
**Facultad de Ingeniería Civil UANL.**

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designada como Evaluador de la Tesis **“Crecimiento y Caracterización de Películas de ZnO por Sputtering para su Potencial Aplicación en Fotocatálisis”**, que presenta el I.Q. **Rubén Ahumada Lazo**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le retiro mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE  
**“ALERE FLAMMAM VERITATIS”**  
Cd. Universitaria, a 20 de marzo de 2014

**Dra. Leticia M. Torres Guerra**

Catedrática de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

## INSTITUTO DE FÍSICA DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA

### ANÁLISIS CRÍTICO Y COMENTARIOS PARTICULARES

En la tesis del alumno Rubén Ahumada Lazo se desarrolla un tema muy interesante que vincula aspectos de ciencia básica en la parte de síntesis de materiales por métodos físicos y de su uso a partir de los resultados en una aplicación práctica muy relevante en remediación ambiental.

El trabajo en general está bien realizado en sus diversas etapas: Planteamiento, Introducción, Fundamentación Teórica, Planeación y Ejecución de la parte experimental, Presentación y Discusión de los Resultados obtenidos en cada etapa del trabajo y presentación de las Conclusiones; se aprecia un trabajo sistemático y metódico con el rigor académico y científico suficientes para una tesis de Maestría. Los logros experimentales proviene de un trabajo cuidadoso en cada etapa y se resumen en haber encontrado las condiciones óptimas de depósito de películas de Oxido de Zinc con propiedades relevantes por la técnica de sputtering, y haber realizado una caracterización experimental bastante buena y extensa de los materiales obtenidos. La evaluación del comportamiento fotocatalítico de los materiales se ha realizado siguiendo los protocolos y estándares del caso y los resultados son bastante relevantes en torno a la capacidad del material para degradar contaminantes orgánicos como es el caso del colorante Orange G, usado como material de prueba. En algunas partes de la tesis hay que realizar ajustes menores, sobre todo en la redacción para enfatizar puntos específicos y relevantes que se le han indicado al candidato a Maestro en Ciencias, pero en términos generales encuentro que el trabajo reúne de manera suficiente los méritos académicos para ser aprobada para su defensa ante los sinodales universitarios correspondientes.

Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

Instituto de Física de la UNAM

México D.F. a 25 de marzo del 2014

RECIBO  
25/marzo/2014



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
**Oficio SDEP-164-2014**

**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **I.Q. Rubén Ahumada Lazo**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
"ALERE FLAMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 26 de marzo del 2014

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ÁLVARADO**  
Subdirector de Estudios de Posgrado



**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO**

C.c.p. Archivo.  
Rtp.



**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

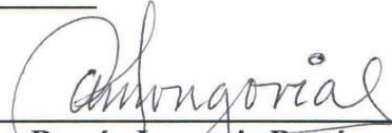
**COMPROBANTE DE CORRECCIÓN**

Tesista: RUBÉN AHUMADA LAZO

Tema de la tesis: CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA, PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales: (NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:   
Arq. Ramón Longoria Ramírez

  
**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 27 de MARZO de 2014

# RESUMEN

Rubén Ahumada Lazo

Fecha de Graduación: Abril, 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR “SPUTTERING” PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS.**

**Número de páginas: 117**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias, con Orientación en Ingeniería Ambiental.**

**Propósito y Método del Estudio:** El uso de películas fotocatalíticas presenta ciertas ventajas sobre el uso de fotocatalizadores en polvo, para el desarrollo de nuevas y mejores técnicas de aplicación práctica. Aunque se han hecho esfuerzos continuos por mejorar la calidad de películas de ZnO para diversas aplicaciones, es necesario explorar técnicas de depósito novedosas y relacionar las condiciones de trabajo con las características de las películas y su actividad fotocatalítica.

En este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO utilizando el método de RF “Sputtering” en atmósfera de argón. Las películas se prepararon a partir de blancos de ZnO sobre sustratos de vidrio; las condiciones de depósito exploradas se encuentran en el intervalo de potencia (100-300W), la temperatura del sustrato (23-500°C), el flujo de gas de proceso (15-35 SCCM) y el tiempo de depósito (5-60 min). Empleando las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) se determinaron las características estructurales y el tamaño de partícula. La morfología se observó utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).



El espesor de las películas se midió utilizando un espectrofotómetro Filmetrics. Las propiedades ópticas se determinaron por espectroscopía de UV-Vis así como el ancho de banda prohibida utilizando la técnica de reflectancia difusa. La actividad fotocatalítica para degradar el colorante orange G se evaluó utilizando radiación UV (365 nm) en un reactor de vidrio.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados muestran que la técnica de RF Sputtering utilizando atmósfera de argón produce películas con una orientación preferencial en el plano (002), en todas las condiciones exploradas. Se encontró que la temperatura del sustrato tiene una fuerte influencia en el tamaño de las partículas que componen las películas; mientras que la potencia influye en la cristalinidad, la morfología, la rugosidad y la tasa de depósito. No se observaron cambios significativos en el valor del ancho de banda prohibida. Todas las películas presentan en promedio, un valor de 3.2 eV. Las películas depositadas a 300W y temperatura ambiente, presentaron la mejor actividad fotocatalítica, logrando una decoloración mayor al 60% de una solución de 10 ppm del colorante Orange G en 24 horas. Además, estas películas presentan una alta estabilidad fotocatalítica; es decir, su comportamiento se mantiene constante después de 5 ciclos de degradación y no se observa desprendimiento del material. Aún a diferentes condiciones de pH. Lo anterior indica que la técnica de “Sputtering” es una alternativa para preparar películas fotocatalíticas de ZnO con buena adherencia y durabilidad.

---

**Dra. Mayra Z. Figueroa Torres**  
**Directora de la Tesis**

---

**Dra. Leticia M. Torres Guerra**  
**Co-directora de la Tesis**

“There are some things in the world we can’t change - gravity, entropy, the speed of light, and our biological nature that requires clean air, clean water, clean soil, clean energy and biodiversity for our health and well being. Protecting the biosphere should be our highest priority or else we sicken and die. Other things, like capitalism, free enterprise, the economy, currency, the market, are no forces of nature, we invented them. They are not immutable and we can change them. It makes no sense to elevate economics above the biosphere”.

David Suzuki

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres, **Rubén Ahumada Salaiz y Blanca Alicia Lazo Salinas**, por enseñarme que la educación es un arma muy valiosa, por alentarme a conseguir lo que quiero y por apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones que he tomado.

A mi hermano **Jorge Arturo**, por compartir tantas experiencias conmigo; esas que me han permitido llegar a ser quien soy.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la directora de esta Tesis, **Dra. Mayra Zyzlila Figueroa Torres**, por guiarme y apoyarme con paciencia y dedicación en todas las etapas de este trabajo, por compartir conmigo sus conocimientos y por su constante disposición para ayudarme a superar todas las dificultades que se presentaron en este reto.

A la co-directora de la Tesis **Dra. Leticia Myriam Torres Martínez**, por exigirme siempre un poco más, por señalarme mis errores y ayudarme a enmendarlos. Porque con su experiencia y su pasión por la ciencia me ha inspirado a mantenerme en el camino de la investigación.

Al revisor externo **Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro**, porque sus comentarios y sugerencias, hechos de manera objetiva y desde un punto de vista exterior, enriquecieron grandemente la calidad de este trabajo.

Al grupo docente del Departamento de Ecomateriales y Energía, **Dr. Isaías Juárez, Dr. Miguel Ruíz, Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Christian Gómez, Dr. Daniel Sánchez y Dr. Juan Carlos Ballesteros** cuyos comentarios y aportaciones contribuyeron ampliamente a este trabajo y a mi formación.

Al cuerpo técnico y administrativo del departamento: **LQI. Magda Hernández, LQI. Yazmin García, LQI. Ali Huerta y Srita. Cristina Cisneros**, por todo el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.

A **TODOS mis amigos y compañeros**, quienes recorrieron conmigo el camino de la maestría y con quienes compartí esta experiencia. Por su apoyo y sus enseñanzas.

A **Claudia Lorena Compeán González**, por todo esto y mucho más...

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Agradezco también a las siguientes instituciones:

A la **Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León**, por la oportunidad de pertenecer a esta máxima casa de estudios y por la beca de manutención proporcionada. Así como por el apoyo otorgado a través del proyecto PAICyT-UANL-IT881-11.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil**, por abrirme sus puertas, facilitarme todos los recursos y la infraestructura para desarrollar la experimentación de este trabajo.

Al **Centro de Investigación en Materiales Avanzados, unidad Monterrey** por su apoyo en la caracterización de muestras.

Al **Kleberg Advanced Microscopy Center, Department of Physics & Astronomy, University of Texas at San Antonio** también por su apoyo en la caracterización de muestras.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada, así como por el apoyo a través de los proyectos CB-2012/177099, INFRA-2012-01-187552 y FON.INST./75/2012 “Fotosíntesis artificial”.

A la **Secretaría de Educación Pública (SEP)**, por el apoyo otorgado a través del proyecto PROMEP/103.5/13/6644. Folio: UANL-PTC-688.

# TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
ANTECEDENTES .....	3
1.1 El óxido de zinc .....	3
1.2 Tecnologías avanzadas de oxidación .....	6
1.2.1 Fotocatálisis heterogénea .....	7
1.3 Materiales utilizados como fotocatalizadores.....	10
1.4 Óxido de Zinc como fotocatalizador .....	13
1.4.1 El óxido de zinc como fotocatalizador en forma de polvo .....	14
1.4.2 El óxido de Zinc como fotocatalizador en películas .....	16
1.5 Sistema de deposición por Sputtering (pulverización catódica) .....	24
1.6 Hipótesis .....	31
1.7 Objetivo general .....	31
1.7.1 Objetivos específicos.....	31
CAPÍTULO 2.....	32
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
2.1 Preparación de las películas .....	33

2.1.1	Materiales.....	33
2.1.2	Preparación de los sustratos .....	34
2.1.3	Preparación de las películas .....	34
2.2	Caracterización del blanco, el sustrato y las películas depositadas .....	38
2.2.1	Caracterización estructural .....	38
2.2.1.1	Difracción de rayos – X .....	38
2.2.1.2	Microscopía electrónica de Transmisión .....	39
2.2.2	Caracterización de la morfología superficial .....	40
2.2.2.1	Microscopía electrónica de barrido.....	40
2.2.2.2	Microscopía de fuerza atómica .....	41
2.2.3	Determinación de las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida.....	42
2.2.4	Determinación del espesor de las películas .....	43
2.3	Evaluación de la actividad fotocatalítica por medio de la degradación del colorante Orange G. ....	44
	CAPÍTULO 3.....	48
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	48
3.1	Caracterización del blanco de ZnO y el sustrato .....	48

3.2 Efecto de los condiciones de preparación en las características estructurales y morfológicas de las películas.....	51
3.2.1 Efecto de la temperatura del sustrato .....	53
3.2.2 Efecto de la potencia .....	64
3.2.3 Efecto del flujo de Argón .....	72
3.2.4 Efecto de la combinación de variables.....	75
3.2.5 Efecto del tiempo de depósito .....	79
3.3 Determinación de las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida (Eg).....	82
3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica .....	85
3.4.1 Reutilización de las películas .....	95
3.4.1.1 Efecto del pH.....	97
CAPÍTULO 4.....	105
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	105
4.1 Conclusiones .....	105
4.2 Recomendaciones.....	107
REFERENCIAS .....	108



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
Figura 1. Estructuras cristalinas del óxido de zinc.....	4
Figura 2. Planos en la estructura wurtzita.....	4
Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula semiconductora.....	8
Figura 4. Evolución anual de publicaciones dedicadas a la fotocatalisis con materiales alternativos al TiO <sub>2</sub> .....	11
Figura 5. Diagrama esquemático del método de “sputtering” con magnetrón.....	27
Figura 6. Representación esquemática de una cámara de “sputtering”.....	28
Figura 7. Etapas de la Metodología Experimental.....	32
Figura 8. Arreglo experimental del sistema de “sputtering”.....	37
Figura 9. Estructura molecular del “Orange G”.....	44
Figura 10. Arreglo experimental del sistema fotocatalítico.....	45
Figura 11. Difractogramas a) del blanco de ZnO y b) del sustrato.....	49
Figura 12. Micrografías a) blanco de ZnO, b) sustrato de vidrio.....	50
Figura 13. Difractograma de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato....	53
Figura 14. Diagrama de diferentes texturas obtenidas en películas de ZnO a) (002) y b) (110)....	57
Figura 15. Micrografía de MET de alta resolución.....	60
Figura 16. Micrografías de MET de la superficie de las películas.....	61
Figura 17. Morfología de las películas a diferentes temperaturas de sustrato.....	62
Figura 18. Difractograma de películas depositadas a diferentes potencias.....	64
Figura 19. Micrografías de alta resolución por MET.....	67

Figura 20. Morfología de las películas depositadas a diferentes potencias a) 100 W, b) 200 W, c) y d) 300 W.....	68
Figura 21. Imágenes de MFA de películas depositadas a diferentes potencias, a) 100 W y b) 300W .....	71
Figura 22. Difractograma de películas depositadas a diferentes flujos de Argón.....	72
Figura 23. Micrografías de las películas depositadas a diferentes flujos de Ar, a) 20 SCCM, b) 25 SCCM, c) 30 SCCM y d) 35 SCCM.....	74
Figura 24. Difractograma de películas depositadas usando combinación de condiciones. ....	75
Figura 25. Comparación entre películas depositadas a la misma potencia pero temperaturas de sustrato diferentes, a) 23 °C y b) 300 °C .....	76
Figura 26. . Imágenes de MFA de películas depositadas a la misma potencia, pero diferentes temperaturas de sustrato, a) 23°C y b) 300°C .....	77
Figura 27. Gráfica del espesor en función del tiempo.....	79
Figura 28. Gráfica de la tasa de depósito en función de la potencia. ....	80
Figura 29. Correlación entre el peso y el espesor de las películas .....	81
Figura 30. Espectros de absorbancia y transmitancia .....	83
Figura 31. Espectro de degradación del Orange G en función del tiempo.....	85
Figura 32. Cambio de concentración del colorante OG utilizando diferentes muestras. ....	87
Figura 33. Modelos estructurales del ZnO que muestra vistas de los planos a) (100) y b) (00 $\bar{1}$ ) ..	91
Figura 34. Reutilización de polvos y películas .....	96
Figura 35. Morfología superficial de las películas a) antes y b) después de varios ciclos de reacción fotocatalítica.....	101
Figura 36. Difractogramas de las películas antes y después de la reacción fotocatalítica .....	103

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
TABLA 1. Resumen de trabajos enfocados a estudiar la actividad fotocatalítica del ZnO en polvo. .....	15
TABLA 2. Resumen de trabajos enfocados a estudiar la actividad fotocatalítica del ZnO en película .....	17
TABLA 3. Condiciones de depósito exploradas .....	35
TABLA 4. Composición elemental del sustrato de vidrio .....	51
TABLA 5. Posición angular y tamaño de cristalito en películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato .....	56
TABLA 6. Posición angular y tamaño de cristalito en películas depositadas a diferentes potencias .....	66
TABLA 7. Posición angular y tamaño de cristalito en películas depositadas a diferentes flujos de Argón .....	73
TABLA 8. Espesor y peso de las películas en función del tiempo de depósito y la potencia empleada .....	81
TABLA 9. Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) .....	84
TABLA 10. Tasas de degradación del colorante orange G con diferentes muestras de ZnO en polvo y en película .....	94
TABLA 11. Concentración de Zn en solución después de 4 y 5 ciclos de degradación .....	100

## NOMENCLATURA

**MEB** = Microscopía electrónica de Barrido.

**HPLC** = High Performance Liquid Chromatography, Cromatografía de líquidos de alto desempeño.

**CVD** = Chemical Vapor Deposition, Deposición Química de Vapor.

**PVD** = Physical Vapor Deposition, Deposición Física de Vapor.

**DC** = Direct Current, Corriente Directa.

**RF** = Radio Frecuencia.

**ICDD** = International Centre of Diffraction Data, Centro Internacional de Datos de Difracción.

**FWHM** = Full Width at Half Maximum, Anchura total a la mitad del pico máximo.

**FETEM** = Field Emission Transmission Electron Microscope, Microscopio Electrónico de Transmisión con Emisión de Campo.

**EDS** = Energy Dispersive Spectroscopy, Espectroscopía de Energía Dispersiva.

**XPS** = X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

El óxido de Zinc (ZnO) es un material que presenta una amplia gama de propiedades ópticas, piezoeléctricas, mecánicas y fotocatalíticas que lo hacen útil para un gran número de aplicaciones tecnológicas. Este versátil material puede adoptar una rica variedad de morfologías y nanoestructuras así como ser depositado en forma de películas de distinto espesor y sobre diversos sustratos, por diferentes métodos de deposición. Entre los métodos empleados para la deposición de películas de ZnO, la técnica de “Sputtering” resalta debido a su aplicabilidad sobre una gran variedad de sustratos; por la facilidad que presenta para ajustar diversas condiciones de trabajo, las altas tasas de depósito obtenidas, la fuerte adherencia de las películas al sustrato y la posibilidad de escalar el proceso a sustratos de gran tamaño para aplicaciones a nivel industrial.

El óxido de zinc ha sido ampliamente empleado como fotocatalizador en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos e inorgánicos; principalmente en disoluciones acuosas, en forma de polvos o nanopartículas y en menor medida, depositado sobre algún sustrato como película. Igualmente ha sido comparado en numerosos estudios contra el dióxido de titanio, (actualmente el fotocatalizador más utilizado), llegando a tener ciertas ventajas en la eficiencia, dependiendo las condiciones del análisis.

Aunque se han hecho esfuerzos continuos por mejorar la calidad de las películas depositadas para varias aplicaciones, aún existe la necesidad de un estudio sistemático sobre las diferentes condiciones de depósito y el efecto que éstas producen en las propiedades de las películas. Por esta razón, el propósito de este trabajo es explorar y determinar mediante pruebas sistemáticas, los parámetros óptimos de depósito por la técnica de "Sputtering" y su efecto en las características de las películas, para obtener películas de óxido de zinc con buenas propiedades fotocatalíticas.

# ANTECEDENTES

## 1.1 El óxido de zinc.

El ZnO es un material semiconductor, tipo *n*, de la familia, II-VI que en condiciones ambientales posee una estructura hexagonal tipo wurtzita, con parámetros de red  $a = 0.325$  nm y  $c = 0.5201$  nm (figura 1a) y pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$ . Ésta es la fase más estable, debido a que la diferencia de electronegatividades entre el zinc (1.65) y el oxígeno (3.44) produce un alto grado de ionicidad, lo que provoca una repulsión considerable en sus nubes de carga. Así, cada ion de  $Zn^{2+}$  está ligado a un tetraedro de cuatro iones  $O^{2-}$ , representando una estructura que puede ser descrita como una serie de planos alternados de iones de zinc y oxígeno apilados a lo largo del eje *c* <sup>[1]</sup>.

La estructura de blenda de zinc (figura 1b) puede obtenerse creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) (figura 1c) puede obtenerse a presiones relativamente altas <sup>[2]</sup>.

Las cuatro caras con terminaciones más comunes de la wurtzita son las caras polares (001) y  $(00\bar{1})$  terminadas en Zn y O respectivamente (orientadas hacia el eje *c*) y las caras no polares (110) y (100), orientadas hacia el eje *a*, que contienen igual número de átomos de Zn y O (figura 2) <sup>[3]</sup>.

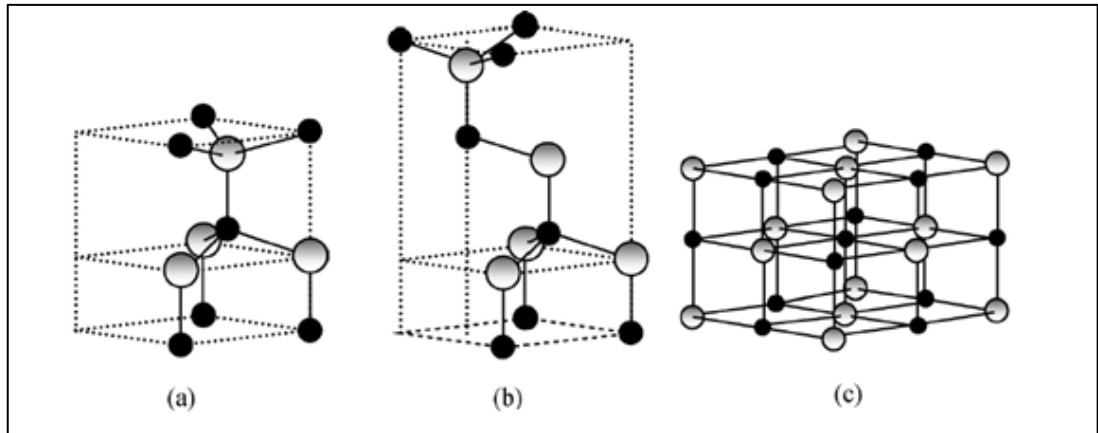


Figura 1. Estructuras cristalinas del óxido de zinc. <sup>[2]</sup>

a) Wurtzita, b) Blenda de zinc y c) Sal de roca, las esferas grises y negras representan al Zn y al O, respectivamente.

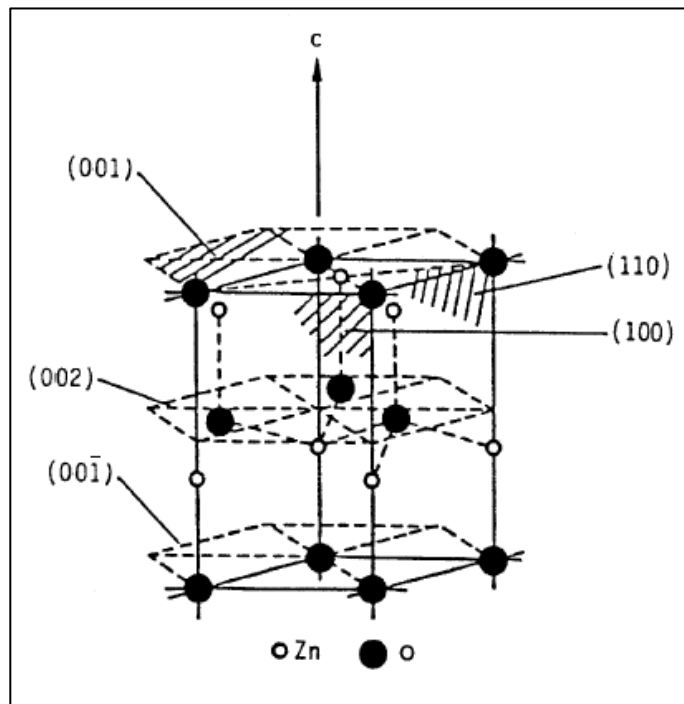


Figura 2. Planos en la estructura wurtzita <sup>[4]</sup>.



El ZnO es un semiconductor utilizado para la fabricación de una gran cantidad de dispositivos, ya que posee cualidades que lo hacen superior a otros. Exhibe un alto coeficiente piezoeléctrico ( $1.2 \text{ cm}^{-2}$ ), una conductividad térmica mayor que otros materiales de su tipo (unos  $0.05 \text{ WK}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  más que el GaAs) y la mayor energía de enlace de excitón (60 meV) de todos los semiconductores II-VI y III-V; además, su valor de energía de banda prohibida es de 3.2 eV. Estas propiedades lo hacen atractivo para una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas <sup>[5]</sup>.

Además, por medio de variaciones en el proceso de deposición, así como modificaciones en las propiedades de la película durante el depósito, se puede obtener un conjunto de propiedades inusuales que no son posibles de lograr con el material en masa <sup>[4]</sup>. Por esta razón, las películas de ZnO presentan muchas características remarcables como: gran fuerza de enlace, buena calidad óptica, extrema estabilidad y excelentes propiedades piezoeléctricas <sup>[6]</sup>. Por eso han sido estudiadas extensivamente para una gran variedad de aplicaciones <sup>[7]</sup>, principalmente en áreas de optoelectrónica <sup>[8], [9]</sup>, como celdas solares <sup>[10], [11]</sup>, dispositivos de ondas acústicas <sup>[4]</sup> y sensores de gas <sup>[12], [13]</sup>.

Gracias al enfoque de muchos trabajos en el estudio de los métodos de síntesis, parámetros y mecanismos de crecimiento, propiedades y aplicaciones, el número de áreas de investigación se ha multiplicado, aproximándonos a un futuro cercano donde el ZnO será una parte viable e integral de muchos más dispositivos funcionales y novedosos <sup>[3]</sup>.

## 1.2 Tecnologías avanzadas de oxidación.

Debido a que los métodos convencionales de tratamiento del agua como la sedimentación, la coagulación y el intercambio iónico entre otros, resultan insuficientes para la eliminación de contaminantes recalcitrantes, como los colorantes, los pesticidas, los medicamentos y los metales pesados, que aún en bajas concentraciones producen severos daños a la salud y el medio ambiente; en las últimas décadas han surgido las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), que se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes hasta su mineralización, transformando la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. En esta clasificación se incluyen los procesos de fotólisis, sonólisis, oxidación electroquímica, procesos fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), fotocatalisis heterogénea, y combinaciones de métodos que emplean luz UV, peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y ozono ( $\text{O}_3$ ).

De entre éstas, la fotocatalisis heterogénea ha despertado mayor interés en los investigadores, debido a su eficiencia en la destrucción no selectiva de los contaminantes que terminan en forma de subproductos inofensivos. Por otro lado, los procesos fotocatalíticos resultan ser más económicos y prácticos, por lo que tienen el potencial de ser aplicados como pretratamiento o como un proceso complementario en las plantas de tratamiento convencionales<sup>[14], [15]</sup>.

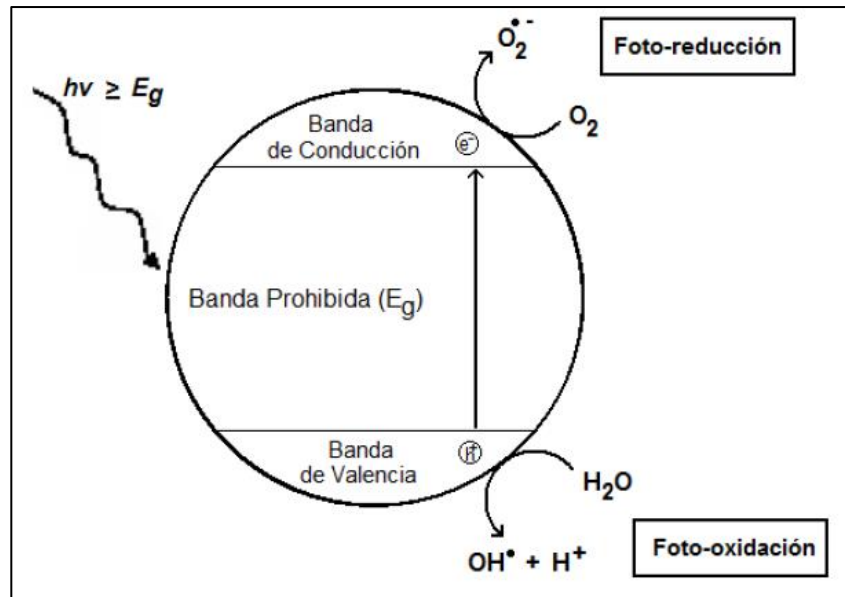
### 1.2.1 La fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología emergente en el ámbito medio ambiental, para el tratamiento del agua y el aire. Ésta comenzó a desarrollarse más ampliamente a partir del descubrimiento de Honda y Fujishima en 1972, quienes lograron separar por primera vez la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, usando  $\text{TiO}_2$  <sup>[16]</sup>.

Cuando un material semiconductor (óxido o sulfuro) se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), ocurre una excitación de electrones, provocada por la absorción de dichos fotones, y la creación de pares hueco/electrón, que se disocian en electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia.

En la presencia de un fluido (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se da una transferencia de electrones a las moléculas aceptoras, mientras los foto-huecos con carga positiva se transfieren a moléculas donantes (Figura 3), dando como resultado la formación de especies activas como los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y los súper óxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) que catalizan en la superficie de la partícula semiconductor <sup>[17]</sup>.

Inmediatamente después de la fotogeneración del par hueco electrón, estos deben separarse y migrar a la superficie; de lo contrario, se da paso al fenómeno de recombinación, que consume las fotocargas generando calor <sup>[18]</sup>.



**Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula semiconductor.** <sup>[15]</sup>

La estructura cristalina y el tamaño de partícula afectan fuertemente la separación y migración de los transportadores de carga fotogenerados. Entre mayor es la calidad del cristal, menor es la cantidad de defectos. Éstos operan como trampas y centros de recombinación entre los electrones y los huecos fotogenerados, resultando en un decremento en la actividad fotocatalítica. Si el tamaño de la partícula se vuelve más pequeño, la distancia que los electrones y los huecos fotogenerados tienen que recorrer a los sitios de reacción en la superficie se vuelve más corta y esto resulta en la disminución de la probabilidad de la recombinación.

Los puntos importantes para las reacciones químicas en la superficie son los sitios activos y el área superficial. Aunque los electrones y huecos fotogenerados poseen termodinámicamente suficiente potencial para separar la molécula de agua u oxidar

algún contaminante orgánico, éstos tienden a recombinarse entre ellos si no existen sitios activos para las reacciones redox en la superficie <sup>[19]</sup>.

La fotocatalisis presenta varias aplicaciones potenciales, siendo la más prometedora la descontaminación de agua, ya sea por medio de la reducción de cationes metálicos a especies menos tóxicas y/o hasta su estado elemental que permita su remoción, destrucción de compuestos orgánicos, desinfección de agua, degradación de materia orgánica natural y como tratamiento para el agua de mar <sup>[20]</sup>. Esta tecnología tiene el potencial de proveer soluciones para muchos de los retos ambientales que enfrenta el mundo actual, ya que ofrece una alternativa sencilla de aprovechar la luz para inducir transformaciones químicas. El control de la contaminación, ya sea en el aire o en soluciones acuosas es la principal y más estudiada aplicación de la fotocatalisis, junto con otros usos industriales, principalmente en superficies auto-limpiantes. De igual manera, la fotocatalisis puede aplicarse también a la producción de combustibles como el hidrógeno o como una ruta verde para obtener productos químicos. Actualmente, el  $\text{TiO}_2$  es, por mucho el fotocatalizador más ampliamente utilizado, ya que presenta una serie de propiedades que lo hacen más atractivo que otros semiconductores. Sin embargo, aún presenta algunas desventajas, tales como actividad limitada y reducida sensibilidad a la luz solar. Por esta razón, en los últimos años se ha dedicado un esfuerzo significativo a la investigación de nuevos materiales que pudiesen superar las limitaciones del  $\text{TiO}_2$  <sup>[21]</sup>.

### 1.3 Materiales utilizados como fotocatalizadores.

Un material ideal para fotocatálisis debería presentar propiedades como las siguientes: alta foto-actividad, ser química y biológicamente inerte, estabilidad ante la foto-corrosión, activo en luz visible o UV cercano ( $E_g$  menor a 4.1 eV), tener bajo costo y nula toxicidad <sup>[22], [23]</sup>.

Los puntos importantes en los materiales semiconductores fotocatalíticos son el ancho de la banda prohibida y los niveles en las bandas de conducción y de valencia. Para que un material pueda dividir la molécula de agua, el nivel más bajo de la banda de conducción tiene que ser más negativo que el potencial redox de  $H^+/H_2$  (0 V contra el electrodo normal de Hidrógeno), mientras que el nivel más alto de la banda de valencia tiene que ser más positivo que el potencial redox de  $O_2/H_2O$  (1.23 V) <sup>[19]</sup>.

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), con un ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de 3.2 eV es superior a otros óxidos semiconductores, debido a su alta estabilidad química, bajo costo y naturaleza no tóxica. Por lo que es el fotocatalizador más usado y estudiado <sup>[24]</sup>. La principal limitante de este material es que debido a su valor de  $E_g$  no es activo bajo irradiación de luz visible, por lo que sólo puede aprovechar un 6% de la radiación solar que llega a la tierra. Además presenta una baja transferencia de electrones lo que produce una tasa alta de recombinación <sup>[25]</sup>. Otro de los problemas que presenta el  $TiO_2$  es la desactivación debido a la presencia de otras especies presentes en el agua natural o el agua residual. Se sabe que algunos iones inorgánicos como  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pueden suprimir la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  en la degradación de ciertos contaminantes [26].

Durante los últimos años, un creciente número de nuevos fotocatalizadores se han sintetizado y probado como posibles alternativas al  $\text{TiO}_2$  (Figura 4). Estos materiales no son derivados del óxido de titanio, de ninguna de las formas usuales como el dopaje, la combinación con alguna fase adicional, o cambios morfológicos; al contrario, son materiales completamente diferentes, con distinta composición y estructura.

En este contexto, la factibilidad de usar algunos fotocatalizadores bien conocidos como el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{CdS}$  ha sido reconsiderada a la luz de los recientes avances en nanotecnología. También, una gran variedad de novedosos semiconductores fotoactivos; entre estos, los óxidos mixtos de metales de transición como  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$  o  $\text{Ta}$ , o elementos de grupos principales como  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sb}$ , o  $\text{Bi}$ , han sido ampliamente investigados como fotocatalizadores alternativos [21].

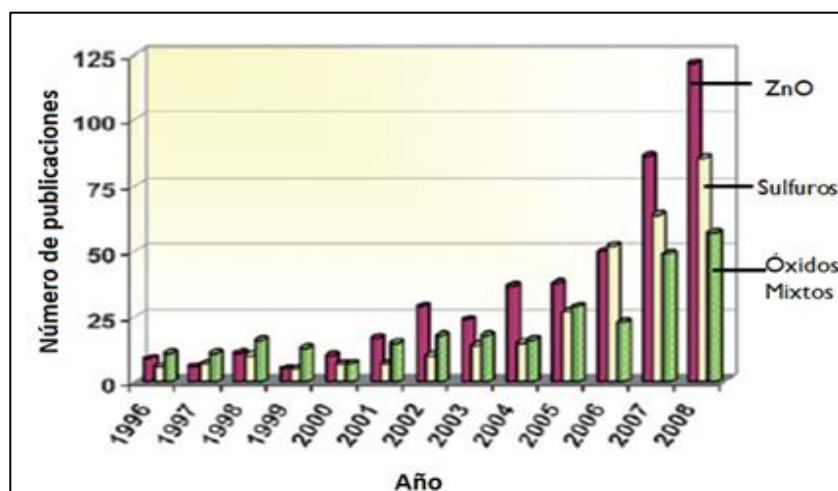


Figura 4. Evolución anual de publicaciones dedicadas a la fotocatalisis con materiales alternativos al  $\text{TiO}_2$ . [21]

Uno de los aspectos principales para la elección de un fotocatalizador es su estabilidad; pues la mayoría de los materiales semiconductores tienden a presentar el fenómeno de fotocorrosión, que depende de las posiciones relativas de las bandas energéticas, con respecto a las cuplas redox disueltas.

En principio, cualquier oxidante situado por encima de la banda de valencia y cualquier reductor situado por debajo de la banda de conducción pueden intercambiar cargas. Este fenómeno, que es la base misma de la fotocatalisis heterogénea, en muchos casos conduce a la fotocorrosión y limita el uso práctico del semiconductor.

Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquéllos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxidos oxidados, regenerando el óxido metálico. Alternativamente, tanto los huecos como los electrones pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador. Estas condiciones constituyen, en realidad, un límite ideal, y sólo contados materiales se aproximan a él <sup>[23]</sup>.

A pesar de tener la característica de ser muy susceptible a la fotocorrosión, el óxido de zinc ha mostrado actividad fotocatalítica prometedora bajo diferentes condiciones de estudio, como se presentará en el siguiente apartado.



## 1.4 Óxido de Zinc como fotocatalizador.

En experimentos realizados bajo irradiación con luz solar, el ZnO ha presentado mayor eficiencia en la degradación de colorantes que otros semiconductores, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ . Esto se debe a su capacidad superior para absorber fotones de luz, el tiempo de vida del par hueco-electrón relativamente más largo y la movilidad electrónica mucho mayor ( $205\text{--}300\text{ cm}^2\text{ V s}^{-1}$ ) en comparación con la del  $\text{TiO}_2$  ( $0.1\text{--}4\text{ cm}^2\text{ V s}^{-1}$ ) [27]–[29].

Las propiedades fotocatalíticas del ZnO se conocen desde hace varias décadas, ya que en 1967 Morrison y Freund [30] reportaron haber estudiado el mecanismo de la reacción fotocatalítica para la oxidación del anión formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) usando este semiconductor, habiendo encontrado que la reacción catalítica ocurre por medio de los huecos y electrones que alcanzan la superficie del catalizador. En esta reacción, los electrones normalmente reducen las especies de oxígeno probablemente en cualquier estado de oxidación excepto, el agua, a menos que los estados desocupados asociados a estas especies de oxígeno estén bloqueados por complejos químicos, mientras que los huecos oxidan al formiato produciendo el radical formiloxi ( $\text{HCOO}\cdot$ ). El cual, no reacciona con otro hueco pero que se somete a oxidación al ceder un electrón. Dicho electrón reducirá cualquier especie de oxígeno presente (excepto en el estado de oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Si no hay especies de oxígeno presentes, el electrón es inyectado en la banda de conducción.

Las reacciones anódicas y catódicas no son independientes, sino que están acopladas en la catálisis por el efecto sinérgico del formiato y los huecos. La presencia de la reacción anódica ejerce una fuerte influencia en la reacción catódica, disminuyendo la reactividad del electrón de los estados desocupados en el oxígeno; es decir, disminuyendo la actividad oxidante del oxígeno adsorbido. Esto demostró que este proceso de oxidación es controlado por la disponibilidad de huecos y electrones del catalizador, lo que indica el rol vital que juegan las propiedades electrónicas del material en el proceso fotocatalítico.

#### **1.4.1 El óxido de zinc como fotocatalizador en forma de polvo**

El óxido de zinc en polvo, comercial y sintetizado por varios métodos, ha sido ampliamente estudiado en la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos presentes en el agua, residual o natural <sup>[25], [26], [31]–[35]</sup>, contaminantes en fase gaseosa <sup>[36]</sup>, remoción de metales pesados <sup>[37]</sup> así como para la descomposición fotocatalítica del agua para la producción de H<sub>2</sub> como combustible <sup>[38]</sup>. En estos trabajos se han evaluado los diferentes factores que influyen en la eficiencia fotocatalítica. Entre estos, la presencia de especies disueltas o partículas de contaminantes como MnO<sub>2</sub> <sup>[26]</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> <sup>[33]</sup>, el pH <sup>[31]–[33], [35], [37]</sup>, la cantidad de fotocatalizador empleada <sup>[31]–[33], [37]</sup> y la concentración inicial del contaminante <sup>[32], [33], [37]</sup>. Es también evidente la tendencia que existe hacia el uso de colorantes <sup>[25], [26], [31]–[35]</sup> como contaminantes modelo, debido a la presencia de este tipo de compuestos en efluentes de la industria textil,

principalmente. En la tabla 1 se enlista de manera breve, el contenido de algunas de estas aportaciones.

TABLA 1  
RESUMEN DE TRABAJOS ENFOCADOS A ESTUDIAR LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA  
DEL ZnO EN POLVO.

Referencia	Tipo de material	Reacción fotoinducida	Principales aportaciones
Chen et al., 2011 <sup>[25]</sup>	Nanopartículas preparadas por Precipitación directa	Degradación de naranja de metilo	El pH, la concentración inicial y la temperatura tienen efectos significativos en la actividad fotocatalítica.
Chang et al., 2013 <sup>[34]</sup>	Nanocompósito ZnO/CuO Sintetizado por Método Hidrotermal	Degradación de azul de metileno y naranja de metilo	Este compuesto es 6 veces más eficiente que el ZnO puro debido a que se minimiza la recombinación.
Pardeshi et al., 2008 <sup>[35]</sup>	ZnO comercial Reutilizado hasta 5 veces	Degradación de Fenol evaluada por DQO	Se logra mayor eficiencia utilizando luz solar natural en condiciones neutras o ligeramente ácidas.
Li et al., 2003 <sup>[36]</sup>	ZnO, Diferentes morfologías preparadas por precipitación álcali, hidrólisis de órgano-Zn y spray pirolisis	Descomposición de Acetaldehído	Se obtienen mejores resultados con morfologías donde planos no polares (100) compuestos de iones Zn y O son expuestos.
Delgado-Balderas et al., 2010 <sup>[37]</sup>	ZnO Comercial	Remoción de Cr (VI)	La presencia de compuestos orgánicos favorece la actividad del ZnO en la remoción del contaminante.
Liu et al., 2011 <sup>[38]</sup>	Estructuras de ZnO/CuO en forma de maíz preparadas por hidrotermal y fotodeposición	Producción de H <sub>2</sub>	La morfología obtenida mejora la absorción de la luz, aumenta el área superficial y reduce el fenómeno de recombinación.

Como se puede observar, el ZnO en polvo ha demostrado ser un fotocatalizador eficiente en una amplia variedad de aplicaciones. De manera general se puede decir que presenta ciertas ventajas en comparación con otros semiconductores y que los problemas asociados a la fotocorrosión pueden minimizarse, bajo ciertas condiciones experimentales.

#### **1.4.2 El óxido de Zinc como fotocatalizador en películas.**

Cuando se utilizan fotocatalizadores en polvo, suspendidos en el medio a descontaminar, éstos sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia por la disminución del área superficial disponible. Además, se requiere una etapa adicional de separación y recuperación del material para que pueda ser reutilizado <sup>[23], [39]</sup>. Soportar los fotocatalizadores en sustratos rígidos se ha convertido en una alternativa atractiva; sin embargo, se presenta una pérdida considerable del área superficial en comparación con el fotocatalizador en polvo.

Esta desventaja se puede disminuir al formar nanoestructuras bien definidas y de grandes áreas en la superficie de la película. Adicionalmente, es necesario hacer una selección adecuada del sustrato, para que este no tenga una interacción perjudicial con el fotocatalizador.

Existen algunas investigaciones sobre el uso del ZnO en forma de películas depositadas por diferentes técnicas para aplicaciones fotocatalíticas bajo diversas condiciones de estudio. (Tabla 2).

TABLA 2

RESUMEN DE TRABAJOS ENFOCADOS A ESTUDIAR LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL ZnO EN PELÍCULA.

Referencia	Técnica de depósito	Sustrato	Reacción fotoinducida	Principal aportación
Ali et al., 2010-2011 [14] [40]	Sputtering e hidrotermal	Láminas de vidrio	Degradación de azul de metileno	La degradación sigue el mecanismo Mars van Krevelen. La morfología y disponibilidad de O <sub>2</sub> son factores determinantes.
Fouad et al., 2006 [41]	Evaporación térmica de blancos de Zn	Láminas de silicio	Degradación de colorante C.I. Reactive Black 5	La temperatura de oxidación determina la morfología superficial, la cual influye en la actividad fotocatalítica.
Pal y Sharon 2002 [42]	Sol-gel y dip coating	Láminas de vidrio	Descomposición de Fenol, Clorofenol, Naftaleno y Antraceno	Identificación de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> y C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> como intermediarios principales. Se obtiene películas con alta eficiencia pero durabilidad limitada.
García-Ramírez, 2011 [15]	Sputtering reactivo	Láminas de vidrio	Degradación de azul de metileno	El acople de diferentes fases de ZnO y TiO <sub>2</sub> parece mejorar la separación del par hueco/electrón.
Zhang et al., 2010 [43]	FTS Sputtering reactivo	Láminas de vidrio	Degradación de metanol en fase gas	La actividad fotocatalítica depende del tamaño de partícula obtenido a diferentes relaciones Ar/O <sub>2</sub> y la cantidad de Pt utilizada.

El método de preparación empleado afecta la morfología, la composición, la cristalinidad y las propiedades mecánicas de la película, lo que se ve reflejado en la actividad fotocatalítica del material, como se describe a continuación.

Ali et al., 2010 <sup>[40]</sup> estudiaron la relación entre la morfología superficial y la actividad fotocatalítica de películas de óxido de zinc depositadas por la combinación de los métodos “sputtering” e hidrotermal. Primero depositaron películas por “sputtering” sobre vidrio, usando 500 W de potencia, por 30 minutos, para usarlas como plantilla en el depósito por hidrotermal. Enseguida, los sustratos de vidrio con las películas depositadas por “sputtering” se suspendieron dentro de un frasco de vidrio sellado que contenía la solución hidrotermal, la cual se preparó mezclando nitrato de zinc, hexametenatetramina (HMT) y polietilenamina (PEI). Este se colocó dentro de un horno a 95°C por 4 horas.

El uso de la plantilla de ZnO preparada por “sputtering”, permitió que las estructuras en forma de barras, crecidas por hidrotermal, tuvieran un arreglo más alineado, en comparación con las que se depositaron directamente sobre vidrio, las cuales se apilaron aleatoriamente al no tener una plantilla que seguir. Esta diferencia en la morfología significó también una diferencia en la actividad fotocatalítica, siendo mayor en las películas con estructura más alineada.

En condiciones limitadas de oxígeno, las películas sufrieron una degradación significativa después de las pruebas fotocatalíticas, mientras que cuando se hizo circular oxígeno en el sistema, la erosión en las películas disminuyó. Esto sugiere que la

oxidación fotocatalítica ocurre, al menos parcialmente por medio del mecanismo “Mars van Krevelen”; en el cual, el oxígeno que se encuentra en la estructura del fotocatalizador es extraído y usado en la reacción de oxidación. En condiciones ricas de oxígeno, la estructura del fotocatalizador se regenera y la actividad se mejora. Este tipo de degradación de las películas no se observó en muestras depositadas únicamente por “sputtering”.

Con las películas depositadas por la combinación de métodos se obtuvieron degradaciones del 60% y 75% en 6 horas, del colorante en condiciones limitadas y ricas de oxígeno respectivamente. Además algunas de estas películas demostraron ser capaces de mantener su actividad fotocatalítica y ser reutilizadas varias veces.

Otro ejemplo es el de Fouad y colaboradores, 2006 <sup>[41]</sup>, quienes depositaron películas de ZnO de 10-80 nm de espesor sobre sustratos de silicio por evaporación térmica de blancos de zinc metálico. El tiempo de depósito fue varió de 10 a 30 min. La atmosfera de la cámara se creó con 20 sccm de H<sub>2</sub>, 15 de Ar y 5 de O<sub>2</sub>. La temperatura de deposición fue de 350°C y las de oxidación fueron de 550, 600 y 650°C.

Se obtuvieron películas policristalinas de superficie homogénea y uniforme, formada por granos en forma de esfera que crecieron conforme aumentó la temperatura de oxidación. Un análisis por microscopía de fuerza atómica (MFA) reveló el crecimiento de cristales de ZnO altamente orientados con forma de aguja, en el intervalo de 50 a 80 nm.

En la evaluación del efecto de la temperatura de oxidación de las películas, la eficiencia de degradación obtenida fue  $550^{\circ}\text{C} > 650^{\circ}\text{C} > 500^{\circ}\text{C}$ . Esto debido a que a la menor temperatura se tiene una formación incompleta de ZnO quedando aún Zn metálico lo que reduce la actividad. La formación de ZnO es completa a  $550^{\circ}\text{C}$  y se tiene un área superficial mayor que a  $650^{\circ}\text{C}$  donde existe aglomeración de los granos de ZnO, debido a esta temperatura de oxidación tan alta. Los investigadores reportan que lograron una descomposición máxima del 99.6%, de una concentración inicial de 10 mg/L de colorante a un pH 2, con una película oxidada a  $550^{\circ}\text{C}$ .

Pal y Sharon 2002 <sup>[42]</sup> prepararon películas porosas altamente fotoactivas por medio de sol-gel usando acetato de zinc y sinterizando posteriormente a  $400^{\circ}\text{C}$ , durante una hora. Las imágenes de MEB muestran una morfología superficial uniforme de partículas interconectadas que forman estructuras tipo caja, con poros uniformes. Las películas son altamente porosas y con una alta área superficial, lo que puede favorecer la mayor adsorción de los contaminantes y jugar un rol importante en mejorar la actividad fotocatalítica. Los contaminantes degradados fueron: fenol, clorofenol, naftaleno y antraceno.

La formación de subproductos de la descomposición del fenol a diferentes intervalos de tiempo se detectó por HPLC. Los intermediarios identificados fueron hidroquinona (HQ mayor componente), y benzoquinona (BQ) que posteriormente se descomponen a compuestos más polares, como ácido carboxílico y otros compuestos carbonilos que finalmente se convierten en  $\text{CO}_2$ . La degradación de naftaleno con estas películas siguen una cinética de reacción de pseudo primer orden y después de 50 -60



minutos de irradiación es completamente mineralizado. Mientras que el antraceno se degrada completamente a  $\text{CO}_2$  en 120 minutos. En general, el pH, las interacciones dipolo-dipolo y el efecto hidrofóbico - hidrofílico del sustrato afectan fuertemente el fenómeno de adsorción en la superficie. La mayoría de los procesos de degradación siguen la cinética de reacción de Langmuir, donde el primer paso es la adsorción del soluto en la superficie del catalizador. El fenol es polar e hidrofílico, por lo que la interacción electrostática mejora el fenómeno de adsorción, en comparación con la fuerte hidrofobicidad del naftaleno y el antraceno.

La adherencia de las películas en el sustrato se pierde después de la irradiación con luz. Al terminar la reacción, después de que se detiene la agitación, se observan trazas de las partículas coloidales en el fondo del reactor, lo que se atribuye a la disolución de las partículas de ZnO. Esto representa una limitación importante para su uso prolongado o reutilización.

García-Ramírez <sup>[15]</sup> reportó haber obtenido películas de materiales compuestos por mezclas de óxido de zinc, las fases anatasa y rutilo del dióxido de titanio, así como los titanatos  $\text{ZnTiO}_3$  y  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  de aproximadamente 80 nm de espesor. Utilizó la técnica de "sputtering" reactivo de RF, con potencias de hasta 40 W, usando oxígeno como gas de proceso a presiones variables (0.2 a 70 mTorr). Para obtener películas con diferentes concentraciones de Ti y Zn se programaron dos series. Para la serie con mayor cantidad de Ti, se utilizó como blanco una pastilla de titanio y laminillas de zinc, para la serie con mayor cantidad de Zn se utilizó una pastilla de zinc y laminillas de titanio.

Menciona que el análisis por DRX reveló que las películas obtenidas por simple sputtering reactivo son amorfas, por lo que fue necesario un tratamiento térmico a 600°C para aumentar la cristalinidad.

La actividad fotocatalítica de dichas películas se evaluó con la degradación de Azul de Metileno ( $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L), usando una lámpara UV de 15W por tiempos de hasta 300 minutos. Sus resultados muestran que las películas de ZnO puro sin tratamiento térmico tienen mayor actividad que las de TiO<sub>2</sub>; sin embargo, concluye que las películas compuestas de TiO<sub>2</sub>-ZnO muestran mayor actividad comparadas con las obtenidas solamente con TiO<sub>2</sub> o ZnO.

Así mismo propone que el acople de las diferentes fases parece ser un mecanismo para lograr una mejor separación del par electrón/hueco, disminuyendo la recombinación; lo que permite una mayor difusión de las cargas hacia la superficie y consecuentemente, un incremento en la actividad fotocatalítica. Otros dos factores que pueden contribuir al mejoramiento de la actividad fotocatalítica son: una mayor rugosidad de la película de TiO<sub>2</sub>-ZnO con respecto a la de TiO<sub>2</sub>, y una mayor conductividad de las fases de ZnO y Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> en comparación con el TiO<sub>2</sub>. En este trabajo no se evaluó la durabilidad de las películas ni la viabilidad de su reutilización durante varios ciclos de fotocátalisis.

Zhang et al., 2010 <sup>[43]</sup> utilizaron una modalidad de “sputtering” llamada “Facing-Target”, en la cual se utilizaron dos blancos metálicos de Zn colocados frente a frente, mientras el sustrato se colocó a 53 mm sobre el centro de una línea recta que une los

centros de los dos blancos. Esta configuración del sistema permite evitar el bombardeo de la superficie de la película con iones altamente energéticos, lo que favorece una mayor eficiencia de “sputtering”, alta densidad del plasma y la obtención de películas con baja cantidad de defectos. Se utilizó una potencia fija de 100 W variando la relación de gases de proceso de Ar y O<sub>2</sub> de 6:4 a 8:2. Después de depositar el ZnO por sputtering, estas películas se recubrieron con una capa ultra delgada de Platino (Pt) utilizando plantillas para controlar el área recubierta.

De acuerdo con sus resultados, una mayor cantidad de oxígeno en el gas de proceso, favorece la disminución del tamaño de las partículas que componen la película, lo cual resulta en una mayor área superficial activa para la reacción fotocatalítica. Esto también favorece una mejor conexión con la capa de Pt, lo que juega un rol importante en el aumento de la actividad fotocatalítica. La existencia de una película de Pt, transfiere efectivamente los electrones fotogenerados lo que reduce la recombinación. Se observa, que para las películas con baja cantidad de Pt, la actividad fotocatalítica es muy baja y que esta actividad aumenta conforme aumenta el área recubierta con este metal hasta un máximo de 90%. A cantidades mayores de Pt, la actividad disminuye debido al bloqueo de la luz que no llega a la superficie del ZnO.

Aun cuando estos trabajos representan un significativo avance en el área de estudio de esta investigación, seguir analizando los factores que afectan las propiedades fotocatalíticas de este material es una necesidad, ya que un conocimiento más amplio sobre la producción de fotocatalizadores soportados usando técnicas novedosas permitirá que la fotocatalisis sea una opción factible, económica y confiable.

## **1.5 Sistema de deposición por Sputtering (pulverización catódica).**

Existe una amplia variedad de métodos para preparar películas delgadas, en las que se pueden emplear soluciones, líquidos, vapores y sólidos como fuentes del material a depositar. Estos pueden clasificarse en dos categorías principales: técnicas químicas y técnicas físicas.

Las técnicas químicas (CVD por sus siglas en inglés) como sol-gel, anodizado, pirolisis por spray, entre otras, usualmente son más difíciles de emplear, comparadas con las físicas, debido a la complejidad inherente que involucra una reacción química. Otra desventaja es que la calidad y uniformidad de la película obtenida suele ser menor; además, el proceso químico usualmente toma mucho más tiempo e involucra algún tratamiento posterior <sup>[14]</sup>.

Por otro lado, las técnicas de deposición física de vapor (PVD), son más sencillas de controlar, facilitando la obtención del tipo de película deseada. Las técnicas de PVD, se encuentran entre las más comúnmente utilizadas, en las cuales, por medio de procesos físicos como la evaporación, la sublimación o el impacto de iones sobre un blanco, se facilita la transferencia de material átomo por átomo, desde una o más fuentes hacia la superficie del sustrato.

El sputtering (pulverización catódica), es una de las técnicas de PVD, que está siendo utilizada con éxito en muchas áreas de aplicación, particularmente en microelectrónica e ingeniería de superficies para la producción de películas y

recubrimientos resistentes. También es la técnica más común para depositar películas de óxido de zinc para todo tipo de aplicaciones <sup>[44]</sup>.

Existen también algunos antecedentes del uso de esta técnica en el estudio de fotocatalizadores soportados, con otros materiales semiconductores, como el óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) <sup>[45]</sup> y el  $\text{TiO}_2$  principalmente <sup>[46], [47]</sup>.

Algunas de las ventajas de esta técnica son: el hecho de ser simple y confiable, así como capaz de cumplir los aspectos económicos y de funcionalidad requeridos en la producción industrial <sup>[48]</sup>.

La deposición por “sputtering” es asistida por iones de un gas que forman un plasma que es controlado por varios parámetros tecnológicos, que dependen de cada sistema y del modo de uso <sup>[49]</sup>.

Cuando la superficie de un sólido es bombardeada con partículas energéticas como los iones, los átomos de la superficie del sólido son dispersados hacia atrás debido a la colisión entre los átomos superficiales y las partículas energéticas. Estos átomos se depositan en un sustrato creando una película delgada. Este fenómeno es llamado “Sputtering” (pulverización catódica).

El sistema de “sputtering” está compuesto por un par de electrodos planos; uno es el ánodo y el otro el cátodo. La superficie frontal del cátodo se cubre con una pastilla sólida (blanco) del material que se va a depositar y el sustrato se coloca en el ánodo. Para evitar contaminación en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un

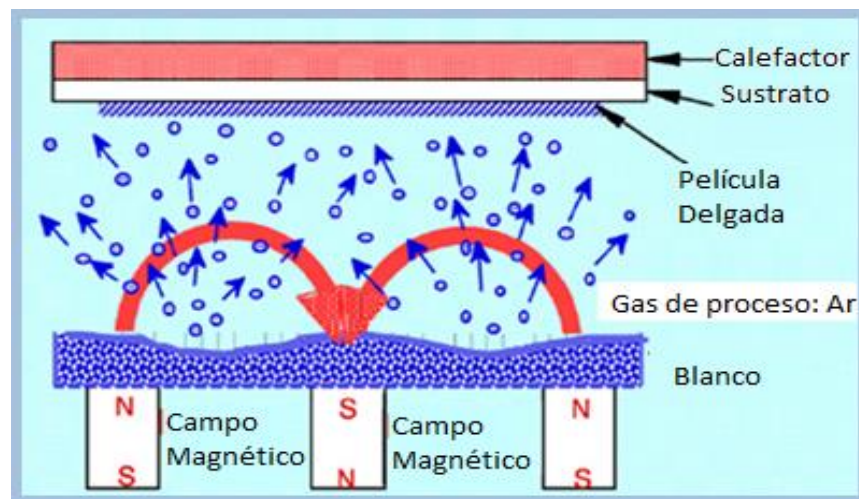
alto vacío (presiones inferiores a  $10^{-6}$  Torr). Después la cámara de “sputtering” se llena con gas de proceso, típicamente argón (Ar).

La descarga de plasma se mantiene mediante la aplicación de voltaje DC entre los electrodos. Los iones de  $\text{Ar}^+$  generados en el plasma se aceleran y bombardean el blanco, desprendiendo y dispersando los átomos de la superficie del blanco y resultando en la deposición de una película delgada sobre el sustrato. Al usar un blanco aislante en lugar de un blanco metálico, la descarga luminosa del bombardeo iónico no se puede sostener, debido a la inmediata acumulación de una carga superficial de iones positivos en el lado frontal del aislante.

Para lograr sostener la descarga, se sustituye la fuente continua de energía (DC) por un suministro de potencia en radiofrecuencia llamado “RF sputtering”, la frecuencia más utilizada es de 13.56 MHz. Este sistema requiere una red de adaptación de impedancia entre la fuente de alimentación y la cámara de descarga, que se debe ajustar para que la potencia reflejada sea la menor posible. También se debe ajustar la potencia total para tener una tasa de crecimiento adecuada sin sobrecalentar el blanco. Una potencia muy alta no siempre es recomendable, ya que puede favorecer el fenómeno de implantación en lugar de pulverización.

Para mejorar la eficiencia del proceso de pulverización generalmente se utiliza un magnetrón, también llamado cañón de “sputtering”. La combinación del campo magnético generado por el magnetrón (paralelo a la superficie del blanco) y el campo eléctrico (perpendicular a éste) atrapan los electrones secundarios cerca de la

superficie del blanco y les da una trayectoria helicoidal más larga (fuerza de Lorentz) como se observa en la figura 5. Los efectos obtenidos con el uso del magnetrón son: aumento de la densidad iónica cerca de la superficie del blanco (el cátodo) y por consecuencia una velocidad de pulverización más alta, una disminución del calentamiento del sustrato y una presión de proceso más baja.



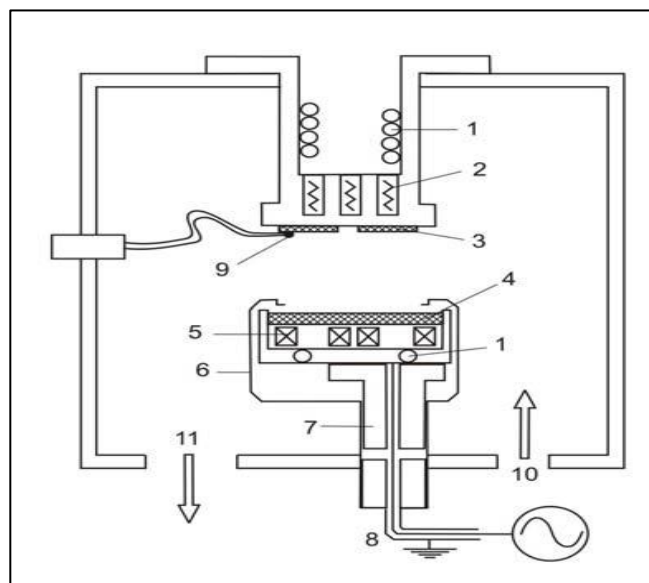
**Figura 5. Diagrama esquemático del método de "sputtering" con magnetrón.**

Existen dos tipos de sistemas de "sputtering" por magnetrón, una es de tipo cilíndrico y la otra de tipo plano. Los magnetrones se colocan en el cátodo, detrás del blanco, provocando que el bombardeo de la descarga plasmática se concentre en la región alta del campo magnético, lo que provoca un desgaste irregular de la superficie del blanco, por lo que se han mejorado los diseños para tener imanes móviles o

multi-magnetos, para así tener una erosión uniforme del área para extender la vida útil del blanco <sup>[4]</sup>.

También existen diferentes configuraciones de sistemas de sputtering pero básicamente todos incluyen cuatro componentes principales. Estas partes son: la cámara de vacío, el sistema de bombeo, la fuente de poder RF o DC y el sistema de mezclado y llenado de gases de proceso <sup>[6]</sup>.

La figura 6 muestra una representación esquemática de una cámara de “sputtering” típica y sus principales componentes : 1) Agua de enfriamiento, 2) Resistencias de calentamiento, 3) Substratos, 4) Blanco, 5) Magnetrones permanentes, 6) Cubierta, 7) Aislante, 8) Cable de RF, 9) Termopar, 10) Entrada de gas, 11) Sistema de bombeo [50] .



**Figura 6. Representación esquemática de una cámara de sputtering.** <sup>[50]</sup>



La técnica de “sputtering” trabaja a nivel atómico, por lo que se pueden crear y depositar partículas pequeñas de un material en patrones más uniformes y estrechos, aumentando el desempeño y la durabilidad de los recubrimientos.

La energía de los iones de Ar en la descarga está en el rango de 100 a 1000 eV mientras que lo de los átomos desprendidos del blanco cuando alcanzan la superficie del sustrato está entre 10 y 40 eV en condiciones típicas de deposición, lo cual confiere a los átomos adsorbidos una cierta movilidad y permite obtener películas con un buen grado de adherencia y cristalinidad, dependiendo de las condiciones de depósito.

Debido a la alta energía de penetración, característica de estas técnicas de depósito, el “sputtering” crea enlaces que penetran literalmente algunos angstroms dentro del material en lugar de solo recubrir o adherirse a la superficie lo que produce películas más resistentes al desgaste <sup>[51]</sup>.

Esta técnica se usa a escala industrial para la metalización de materiales, fabricación de recubrimientos resistentes y capas ópticas. Actualmente, grandes paneles de vidrio para ventanas aislantes y vidrio arquitectónico se recubren usando este método a gran escala (millones de m<sup>2</sup>/año) <sup>[52]</sup>. Por lo que esta técnica podría ser empleada para la fabricación de los materiales soportados que permitan implementar la fotocatalisis heterogénea, tanto en descontaminación de aire y agua como en la producción de energía renovable a mayor escala.

La información sobre el ZnO depositado por “sputtering” para aplicaciones fotocatalíticas sigue siendo limitada ya que no se han encontrado trabajos que describan detalladamente la relación entre las características de las películas y su actividad en este tipo de aplicaciones.

Es por eso que es de gran utilidad profundizar en el estudio de la técnica, sus parámetros de depósito y su influencia en las propiedades fotocatalíticas de los materiales. Esto hará posible tener un conocimiento más profundo que permita perfeccionar las técnicas de deposición, lo que conducirá en un futuro al pleno desarrollo y la implementación de esta tecnología tan prometedora.

## **1.6 Hipótesis.**

La preparación de películas de ZnO por la técnica de “sputtering” bajo diferentes condiciones de crecimiento, permitirá establecer las características estructurales y fisicoquímicas que favorezcan una mejor degradación fotocatalítica de contaminantes en solución acuosa.

## **1.7 Objetivo general.**

- ✓ Estudiar el crecimiento de películas de ZnO depositadas por la técnica de “sputtering” y evaluar su actividad fotocatalítica en la eliminación del colorante orange G en fase acuosa.

### **1.7.1 Objetivos específicos.**

- ✓ Desarrollar e implementar la metodología para preparar películas de ZnO por la técnica de “sputtering”.
- ✓ Determinar las características estructurales, la morfología, el espesor y las propiedades ópticas en función de las condiciones de preparación de las películas.
- ✓ Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas preparadas por “sputtering” en la degradación de soluciones acuosas de colorante Orange, G usando radiación UV de 365 nm.
- ✓ Establecer las relaciones existentes entre las características fisicoquímicas y el desempeño fotocatalítico de las películas de ZnO.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos que se siguieron para la realización de la fase experimental de esta tesis. La figura 7 muestra un esquema general de las etapas de esta metodología experimental. En primer lugar se llevó a cabo la preparación de las películas de óxido de zinc, por medio de la técnica de “sputtering” explorando una amplia serie de condiciones de depósito. Posterior a esto se realizó la caracterización del blanco utilizado, el sustrato y las películas obtenidas usando diferentes técnicas para conocer las propiedades de estos materiales y finalmente se realizó una evaluación de la actividad fotocatalítica de dichas películas en la degradación de una molécula modelo, el colorante orange G.

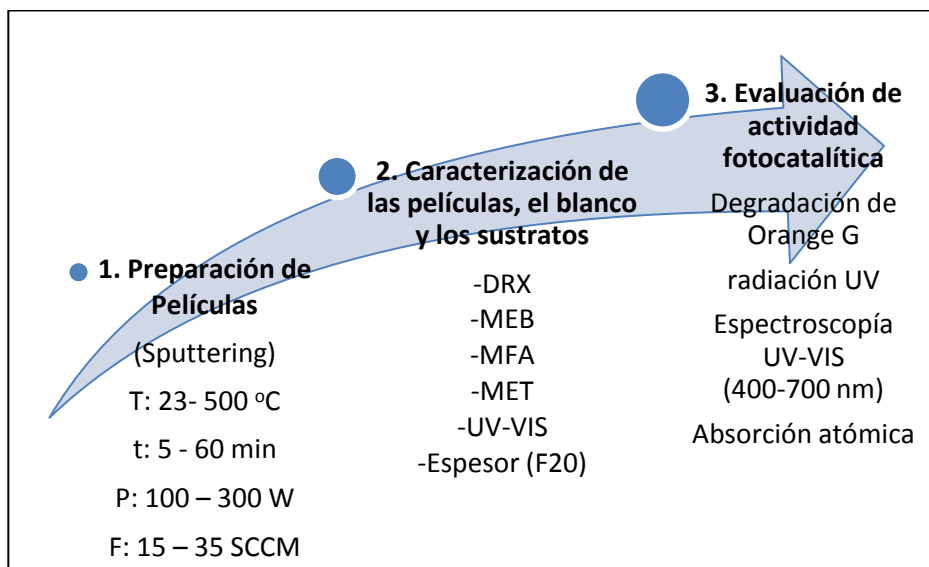


Figura 7. Etapas de la Metodología Experimental

## **2.1 Preparación de las películas.**

### **2.1.1 Materiales.**

- Equipo de Deposición a alto vacío H2 (Intercovamex)
- Blanco circular de óxido de zinc 99.999% puro de 2.0 pulgadas de diámetro x 0.25 pulgadas de espesor (Kurt J. Lesker)
- Porta objetos de vidrio como sustrato de 1.0 pulgadas x 3.0 pulgadas
- Gas Argón 99.999% puro
- Acetona
- Alcohol Isopropílico
- Agua bidestilada
- Baño de Ultra sonido Branson 2510
- Toallas de papel Kimwipes
- Balanza analítica

### **2.1.2 Preparación de los sustratos.**

Los sustratos se limpiaron en un equipo de ultra-sonido, con acetona y alcohol isopropílico, durante 10 minutos en cada solvente, enjuagados con agua bidestilada durante 10 minutos más en ultra-sonido; al finalizar se secaron con toallas de papel limpias (Kimwipes). Los sustratos limpios se pesaron en una balanza analítica antes y después del depósito por sputtering para conocer la cantidad de material depositado en cada película.

### **2.1.3 Preparación de las películas.**

Las películas de ZnO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio de (76 x 26 mm), usando un equipo de deposición a alto vacío Intercovamex H2, equipado con una fuente de poder de RF (radio frecuencia) a partir de blancos de óxido de zinc comercialmente disponibles con un diámetro de 5 cm y una pureza de 99.999%. La distancia entre el sustrato y el blanco fue de 15 cm.

Primeramente se hizo vacío en la cámara, hasta alcanzar una presión de  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr, utilizando una bomba turbo-molecular. Después de esto, se inyectó Argón con un 99.999% de pureza, como gas de proceso y se mantuvo a presión constante durante todo el depósito.

Antes de comenzar a depositar el material sobre el sustrato, se realizó un “pre-sputtering” de 5 minutos, con los obturadores cerrados, para remover cualquier contaminación de la superficie del blanco y estabilizar el sistema.

Se realizó una amplia exploración de las condiciones de depósito, variando las condiciones de potencia, temperatura del sustrato, flujo de Argón y tiempos de depósito. Los valores establecidos para cada una de estas variables se especifican en la Tabla 3.

TABLA 3  
CONDICIONES DE DEPÓSITO EXPLORADAS.

<b>Variable</b>	<b>Valores establecidos</b>
Temperatura del sustrato	23, 100, 200, 300, 400 y 500 °C
Potencia RF	100, 200 y 300 W
Flujo de Argón	15, 20, 25, 30 y 35 SCCM
Tiempo de depósito	5, 15, 30, 45 y 60 minutos

Una parte importante de este trabajo fue la instalación y puesta en marcha del equipo de alto vacío H2 de Intercovamex, así como el desarrollo y la implementación de la técnica de sputtering. Este equipo fue recientemente adquirido por la institución.

En la figura 8 se muestra un diagrama del arreglo experimental del equipo que cuenta con un sistema de bombeo compuesto por una bomba seca de barras (1), para el bombeo primario y una bomba turbo-molecular (2) que permite alcanzar condiciones de alto vacío ( $5.0 \times 10^{-6}$  Torr).

Para el depósito de múltiples materiales, el sistema cuenta con dos cátodos-magnetrones; uno funciona con corriente directa DC (potencia máxima 1500 W) (3) para blancos de materiales conductores y uno de radio frecuencia RF (máx. 300 W) (4) para materiales aislantes. Estos pueden ser activados por separado o simultáneamente para realizar depósitos de materiales compuestos. Durante su operación, es necesario el uso de un sistema externo de recirculación de agua para evitar el sobre calentamiento del blanco (5).

El porta sustratos (6) permite colocar materiales de hasta 10 cm de diámetro; además, está ajustado a un motor de rotación (0-70 rpm) (7) que permite obtener mayor uniformidad en el depósito. La temperatura del sustrato puede modificarse gracias a un calefactor acoplado que permite llegar a temperaturas de hasta 600°C (8).

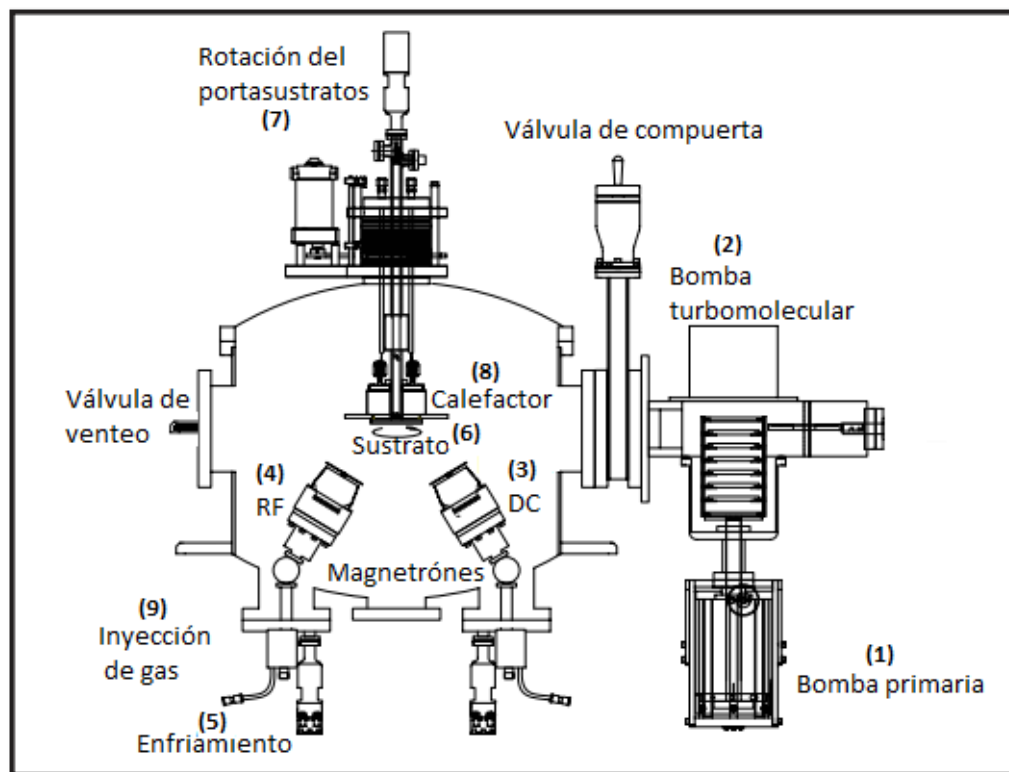
Para el suministro de los gases de proceso (9) a la cámara, se tienen controladores de flujo másico con alimentación hasta para 4 gases diferentes.

Las válvulas para la entrada de gases y para la comunicación de la cámara con el sistema de bombeo, así como los obturadores que protegen los cátodos, se accionan por medio de un sistema neumático que es alimentado por un compresor de aire. Todo el sistema se controla por medio de un rack de electrónica.

Con la instalación del equipo y la exploración de las variables de trabajo se desarrollaron habilidades prácticas en la operación y mantenimiento de equipos a alto vacío, lo que complementa el conocimiento teórico que se tiene sobre ésta técnica de depósito.



Con el manejo del amplio intervalo de condiciones para el depósito de ZnO, se logró obtener el dominio de aspectos como la tasa de depósito y las propiedades de las películas de ZnO; lo que permitió sentar las bases para la exploración de depósitos a base de otros materiales e instruir a los compañeros en la operación y los cuidados en el manejo del equipo de sputtering. La implementación de esta técnica novedosa para esta institución permitirá también el estudio de las condiciones de depósito de una amplia variedad de materiales, así como la evaluación de su funcionalidad para una gran cantidad de aplicaciones en el área de la ciencia de los materiales en forma de película delgada.



**Figura 8. Arreglo experimental del sistema de sputtering.**

## **2.2 Caracterización del blanco, el sustrato y las películas depositadas.**

### **2.2.1 Caracterización estructural.**

#### **2.2.1.1 Difracción de rayos – X.**

Esta técnica es sumamente útil en el análisis cualitativo de fases ya que cada material tiene su propio patrón de difracción; lo que puede utilizarse como una huella dactilar para su identificación. Además, este método sirve para determinar la estructura detallada de un material; es decir, permite conocer la posición que ocupan los átomos, los iones o las moléculas que lo forman, las orientaciones preferenciales, la estructura cristalina y los parámetros de red, entre otras.

Los análisis de rayos – X se realizaron usando la radiación  $K\alpha$  de un filamento de Cobre con longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ , en un difractómetro Bruker D8 Advance, con un detector Vantec de alta velocidad. Las películas se analizaron en el modo de haz rasante con incrementos de  $0.018$  y una velocidad de  $0.05 \text{ s/paso}$  en un intervalo de  $30$  a  $100^\circ$ . La identificación de las fases se realizó comparando las posiciones angulares  $2\theta$  obtenidas en el difractograma con los estándares de difracción de la base de datos del International Centre of Diffraction Data (ICDD).

Utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.1), se calculó el tamaño de cristalito

$$D = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å) y  $B$  es el ancho del pico más alto medido a la mitad de su altura o FWHM (Full width at half maximum), sustrayendo previamente a este el valor del estándar de Corundum utilizado como referencia.

### **2.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.**

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes (campos eléctricos) para formar una imagen que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del MET tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Para este análisis, las películas de ZnO se depositaron directamente sobre las rejillas porta-muestras de Cu-Si y se utilizó un microscopio FETEM marca JEOL modelo 2010F con un voltaje de aceleración de 200 kV para obtener micrografías de alta resolución.

## **2.2.2 Caracterización de la morfología superficial.**

### **2.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.**

La microscopía electrónica de barrido (MEB), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para proveer imágenes altamente magnificadas de la superficie de un material. Este análisis permite apreciar la morfología y el tamaño de las partículas que componen la muestra. Adicionalmente, el microscopio tiene un detector de energía dispersiva (EDS), el cual capta los rayos X producidos por el haz de electrones primario en su interacción con la muestra, este sensor es capaz de determinar la cantidad de energía que captó y presentar un espectro con la energía de los fotones en el eje X y el número de fotones recibidos en el Eje Y. La interpretación de estos espectros se facilita gracias a la base de datos en la que se encuentran la energía y la intensidad de los rayos producidos para cada uno de los elementos de la tabla periódica. El uso de este aditamento permitió analizar la composición química del sustrato y comprobar la pureza del blanco utilizado.

Para su análisis, se colocaron las muestras de manera que fuera posible obtener imágenes de la vista superior de las películas utilizando un microscopio electrónico de

bajo vacío, marca JEOL modelo JSM-6490LV aplicando un voltaje de aceleración de 15-25 kV, a una distancia de trabajo de 10 mm y con valores de spotsize entre 30 y 50. Las muestras fueron montadas sobre porta-muestras metálicos, adheridas con cinta conductora de carbón y recubiertas con una película de Au-Pd para evitar que se carguen eléctricamente.

#### **2.2.2.2 Microscopía de fuerza atómica.**

Esta técnica es substancialmente diferente a las técnicas de microscopía convencionales ya que la superficie se analiza por medio de la interacción entre una punta móvil y la superficie. En particular, durante el análisis de MFA, la punta es iluminada por un láser y la información es obtenida mediante la detección de cambios en la reflexión del láser, originados por el movimiento vertical de la punta, mientras se desplaza a través de las diferentes morfologías. Debido a que las dimensiones de la punta se encuentran en el nivel de los nanómetros, la MFA es capaz de producir imágenes mucho más finas que las obtenidas por MEB. Además, permite obtener información acerca de la rugosidad, lo cual es una manera cuantitativa de analizar la estructura y el área superficial. Por lo que esta técnica resulta muy útil en la evaluación de las características y dimensiones de una película.

El análisis de las muestras se realizó en un equipo MFP- 3D AFM de Asylum Research. Los escaneos se realizaron en zonas de 20  $\mu\text{m}$  a 500 nm por lado, a lo largo de los ejes X y Y de la muestra en modo de contacto dinámico, lo que permitió obtener representaciones en tercera dimensión de la morfología superficial de las películas.

### 2.2.3 Determinación de las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida.

A través de la técnica de espectroscopia de UV-VIS, es posible determinar el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) mediante la medición del porcentaje de energía reflejada ajustado por el algoritmo de Kubelka-Munk (ecuación 2.2).

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (2.2)$$

Dónde:

$$R_\infty = \frac{R_\infty(\text{muestra})}{R_\infty(\text{estandar})} \quad (2.3)$$

$R_\infty = (I/I_0)$  es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito ( $>2$  mm) de material no transparente, y en el intervalo  $0 < R_\infty < 1$ ,  $\alpha$  es la absorbancia en unidades  $\text{cm}^{-1}$  y  $S$ , el factor de dispersión.

Esto permite conocer el comportamiento de la muestra en el espectro electromagnético UV-visible, ya que es en esta región donde se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del material semiconductor.

Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV - Vis - NIR equipado con un accesorio para reflectancia difusa, en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm, se tomó como dato el porcentaje de reflectancia y aplicando la ecuación de Kubelka-Munk se obtuvo la gráfica en función de la energía de la luz incidente. El valor de  $E_g$ , se obtuvo extrapolando en dicha gráfica al eje de las abscisas.

#### 2.2.4 Determinación del espesor de las películas.

La manera en que se refleja la luz sobre la superficie de una película, depende de las características propias de ésta, como su espesor y rugosidad. Las constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) describen cómo se propaga la luz en una película. En otras palabras, el campo electromagnético que describe la luz viajando a través de un material en un tiempo determinado está dado por:

$$A \cdot \cos\left(n \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \cdot \exp\left(-k \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (2.4)$$

Donde  $X$  es la distancia o espesor,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz y  $n$  y  $k$  son el índice de refracción y el coeficiente de extinción, respectivamente.

Usando un espectrofotómetro Filmetrics modelo F20-UV con una extensión de medición de 1 nm a 100  $\mu\text{m}$ , fue posible determinar el espesor de las películas. Los pasos básicos para cualquier medición son obtener una línea base, midiendo primeramente la cantidad de luz que se refleja dentro de un amplio espectro de longitudes de onda, para la muestra y un estándar de vidrio, para después seleccionar y editar la estructura dependiendo del material, para finalmente realizar y evaluar la medición, analizando estos datos y comparándolos con una serie de espectros de reflectancia calculados, que se encuentran grabados en la base de datos del software que utiliza el equipo.

La tasa de depósito se calculó dividiendo los espesores obtenidos para las muestras seleccionadas entre el tiempo empleado para cada depósito.

### 2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica, por medio de la degradación del colorante Orange G.

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó utilizando como molécula modelo el colorante Orange G, que al estar conformado de un grupo azo ( $N=N$ ) conjugado con dos anillos aromáticos (figura 9) absorbe en el espectro visible y presenta coloración intensa. Esta sustancia se utiliza como colorante en la industria textil, por lo que es común su presencia en el agua residual, donde se sabe que no puede ser degradada aeróbicamente; aunque algunas bacterias anaeróbicas pueden romper el enlace azo para producir aminas aromáticas.

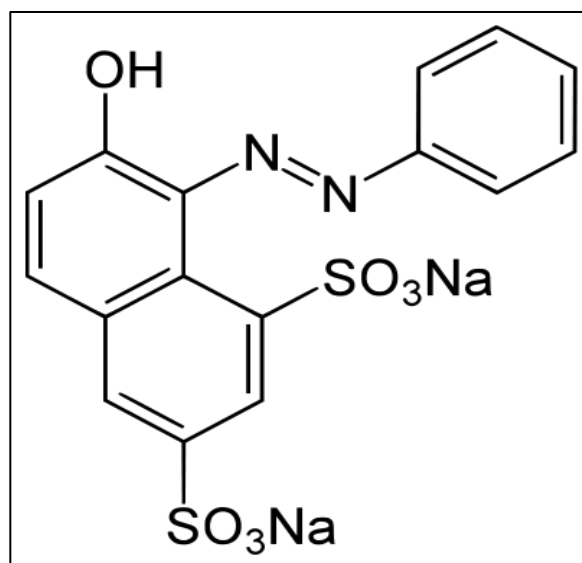


Figura 9. Estructura molecular del Orange G.



Como fuente de luz ultravioleta se utilizó una lámpara rectangular (23 cm x 2 cm) de 115 V, con una longitud de onda de 365 nm. Para cada una de las pruebas se colocaron 4 de las películas de ZnO depositadas bajo las mismas condiciones (área total 77.4 cm<sup>2</sup>), en un reactor de vidrio con tapa y se agregaron 100 mL del colorante a una concentración de 10 ppm.

La fuente de luz UV artificial se colocó sobre el reactor, a una distancia de 15 cm entre la superficie de las películas y la lámpara, de manera que la luz incidió en la superficie de forma perpendicular, como se observa en la figura 10. Para evitar evaporación, la temperatura de la reacción se mantuvo constante por medio de un baño de agua con hielo.

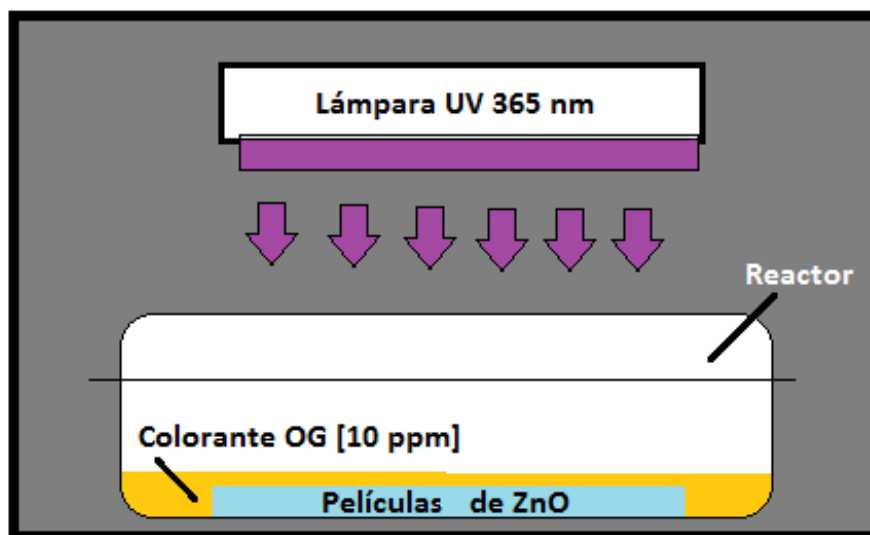


Figura 10. Arreglo experimental del sistema fotocatalítico.

Para el seguimiento de la reacción en función de tiempo, se tomaron alícuotas cada 2 horas en un intervalo de 8 horas, dejando correr la reacción por un lapso total de 24 horas y tomando finalmente otra alícuota.

Se realizaron pruebas de fotólisis para determinar si la degradación del colorante se atribuye total o parcialmente a la radiación utilizada o es meramente por efecto del fotocatalizador activado por la luz UV. Para esto se montó el reactor como se describió anteriormente, pero sin incluir las películas de ZnO dentro de éste. La solución de orange G se iluminó durante las 24 horas, tomando alícuotas a los mismos intervalos de tiempo.

Las alícuotas se analizaron midiendo la absorbancia en el rango de luz UV-visible (200-700 nm) en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer Lambda 35, utilizando una celda de cuarzo para el análisis de líquidos.

El porcentaje de degradación del colorante se determinó tomando como referencia la banda de absorción de 480 nm. Se graficaron los datos de concentración a través del tiempo entre la concentración inicial ( $C_t/C_0$ ) para conocer el avance de la reacción.

Con la intención de comprobar si las películas mantienen su eficiencia fotocatalítica después de cada reacción, un mismo lote de películas se sometió a 5 ciclos continuos de fotodecoloración. Al finalizar cada uno de los ciclos, las películas se enjuagaron con agua destilada, se secaron y se colocaron en el reactor con solución nueva de orange G, a 10 ppm.

Se evaluó también la degradación del colorante a valores de pH de 4, 7 y 10. Éstos se ajustaron utilizando soluciones 0.1N de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH).

A modo de comparación, se pulverizó un blanco de óxido de zinc para evaluar su actividad fotocatalítica bajo las mismas condiciones que las películas. La relación de polvo y colorante utilizado fue de 100 mg en 100 ml.

Finalmente, la solución restante después de las pruebas fotocatalíticas se analizó por Espectroscopía de Absorción Atómica, para detectar la presencia de zinc como indicador de la ocurrencia de fotocorrosión del ZnO.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

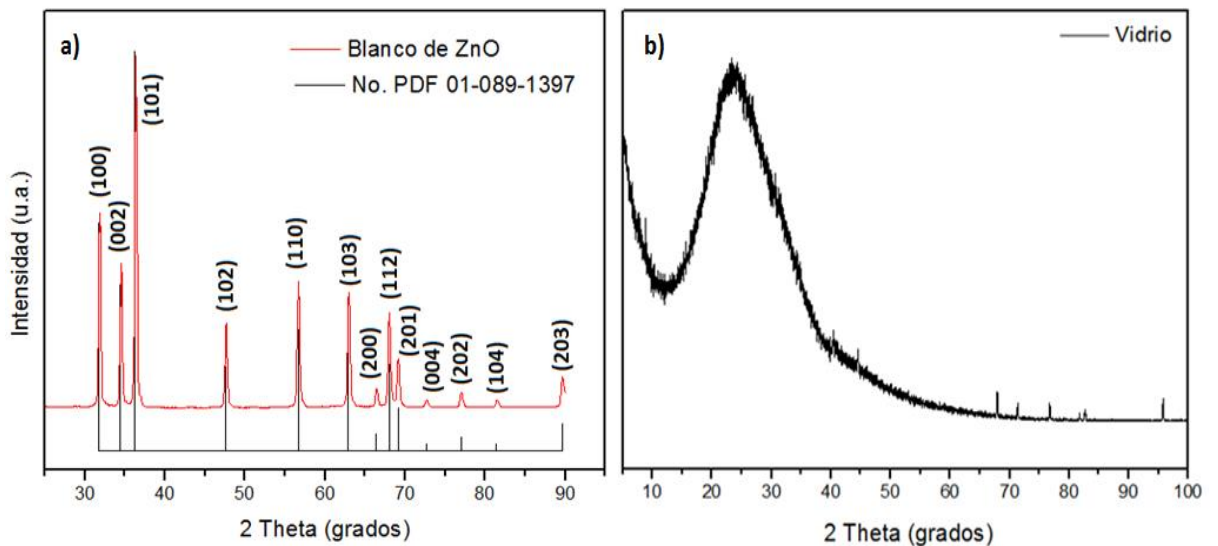
#### 3.1 Caracterización del blanco de ZnO y el sustrato.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización que se realizó al blanco de ZnO y al sustrato, con el fin de determinar las propiedades de los materiales de partida.

##### a) Estructura cristalina.

Por medio de un análisis de difracción de rayos X fue posible corroborar la pureza del blanco de ZnO, ya que no se encontró evidencia de la existencia de zinc metálico o de alguna otra fase que no fuera la estructura hexagonal tipo wurtzita. En el patrón de difracción (figura 11a), se puede apreciar que el blanco es un material policristalino que presenta todos los picos de difracción característicos de este material en las posiciones angulares de  $2\theta$ ;  $31.7^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.2^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $67.9^\circ$ ,  $69.0^\circ$ ,  $72.5^\circ$ ,  $76.9^\circ$ ,  $81.3^\circ$  y  $89.5^\circ$ , las que coinciden con la tarjeta PDF 01-089-1397 del International Centre of Diffraction Data y que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), (203) respectivamente con parámetros de red  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$ . El valor aproximado de tamaño de cristalito, calculado a partir del pico de difracción, correspondiente al plano (002) fue de 182 nm.

En la figura 11b se presenta el difractograma del sustrato. El vidrio es un material amorfo en cuya estructura sólo se mantiene la periodicidad a corto alcance, lo que da como resultado una curva de difracción de gran anchura, que abarca de los 15 a los 40 grados de  $2\theta$ , en donde se ubica la reflexión de  $\text{SiO}_2$  ( $26.5^\circ$ ). Se puede apreciar también una serie de picos pequeños a partir de los  $65^\circ$ , los cuales no pudieron ser identificados y se pueden atribuir a los óxidos metálicos presentes en el vidrio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 11. Difractogramas a) del blanco de ZnO y b) del sustrato**

### **b) Morfología y composición química.**

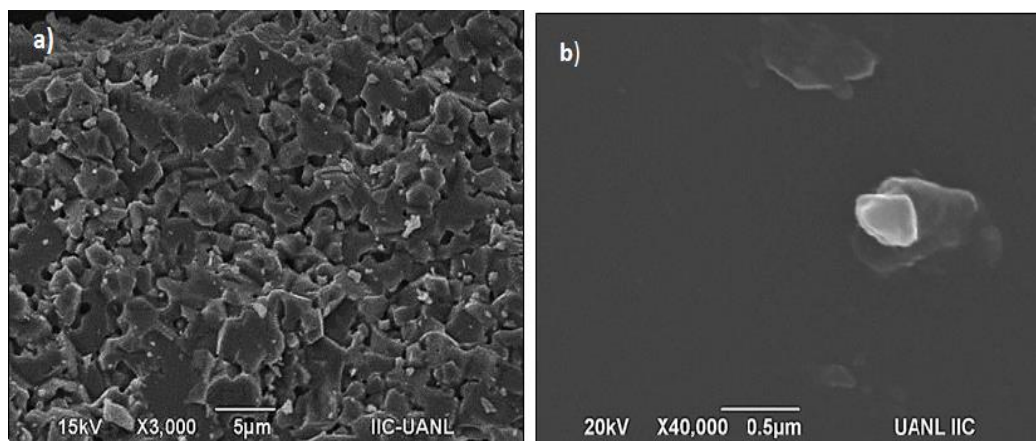
En la figura 12a se presenta una imagen de MEB del ZnO utilizado como blanco. Se puede apreciar que su morfología se conforma de partículas de forma irregular

interconectadas entre sí cuyos tamaños varían entre 500 nm y 5 micras, lo cual es evidencia del proceso de sinterizado y prensado que se utilizó para fabricar el blanco.

El análisis por EDS muestra una composición en porcentaje atómico de 50.5% de Oxígeno y 49.5% de Zinc, lo que indica una relación estequiométrica  $Zn:O = 1:1$  y confirma lo observado en difracción de rayos X sobre la pureza del blanco.

Al observar el sustrato en el microscopio electrónico de barrido (figura 12b) se puede apreciar que su superficie es prácticamente lisa, salvo algunas pequeñas imperfecciones menores a  $1 \mu m$ , que pudieran estar superpuestas, por lo que el sustrato no tendrá ninguna influencia epitaxial en el crecimiento de las películas.

La tabla 4 muestra la composición elemental del vidrio obtenida por medio del análisis de EDS, de acuerdo con la cual el sustrato se puede considerar un vidrio sodo-cálcico, los cuales están formados por varios óxidos, tales como:  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  y  $Al_2O_3$  [53].



**Figura 12. Micrografías a) blanco de ZnO, b) sustrato de vidrio**

TABLA 4  
COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL SUSTRATO DE VIDRIO

<b>Elemento</b>	<b>% Atómico</b>
Oxígeno (O)	63.54
Silicio (Si)	23.50
Sodio (Na)	8.18
Calcio (Ca)	2.10
Magnesio (Mg)	2.04
Aluminio (Al)	0.64

### **3.2 Efecto de los condiciones de preparación en las características estructurales y morfológicas de las películas.**

Se logró depositar ZnO en forma de película homogénea bajo todas las condiciones de trabajo exploradas. Las películas presentaron buena adherencia al sustrato. Éstas sufrieron modificación de la cristalinidad y la morfología en comparación con el blanco, debido a la transformación física que implica la técnica de sputtering en función de las condiciones de depósito.

Además del desprendimiento de los átomos superficiales que conforman el blanco, durante el sputtering se observan otros efectos debido al bombardeo con partículas energéticas. Algunos de los iones incidentes son retrodispersados en la colisión con los átomos del blanco, otros son implantados y quedan atrapados dentro del sólido. En estos procesos se produce además la emisión de electrones y fotones.

Las colisiones se llevan a cabo en condiciones lejanas al equilibrio térmico, lo que significa que el sputtering, producido por iones con energías del orden de keV es

diferente a la evaporación térmica. Un átomo se desprende del blanco cuando recibe una componente de energía normal a la superficie, mayor que la energía de enlace con la superficie. Esta energía es generalmente aproximada al calor de sublimación, lo cual es menor que la energía de desplazamiento necesaria para crear un desplazamiento estable. Estos procesos se conocen como sputtering físico y se llevan a cabo en cualquier combinación de materiales sólidos si las partículas incidentes tienen una energía mayor al umbral en el rango de 10 a 100 eV. Dependiendo de la energía de las partículas incidentes y de la sección transversal entre las partículas incidentes y los átomos del sólido, se han identificado diferentes regímenes de colisión. Para los blancos cristalinos, el sputtering está fuertemente influenciado por la estructura de la red <sup>[54]</sup>.

Es sabido que el ZnO tiene tendencia a crecer con defectos nativos como sitios de zinc intersticial ( $Zn_i$ ), y vacancias de oxígeno ( $V_o$ )<sup>2</sup> <sup>[55]</sup>; obteniéndose películas con una composición atómica más rica en zinc que en oxígeno. Este comportamiento puede explicarse por el hecho de que hay una deposición preferencial de átomos de zinc debido a que el factor de transferencia de energía es diferente para cada átomo ( $\gamma_{Ar-O} = 0.81$  y  $\gamma_{Ar-Zn} = 0.94$ ) por lo que hay una diferencia en la eficiencia de transferencia de energía causando un exceso de zinc en la película <sup>[56]</sup>. Además de esto, durante la deposición, existe la posibilidad de que los átomos de oxígeno se enlacen juntos y sean bombeados fuera de la cámara en forma de  $O_2$  gaseoso. También se ha reportado la re-evaporación del oxígeno de la superficie de la película a temperaturas altas del sustrato <sup>[55]</sup>.

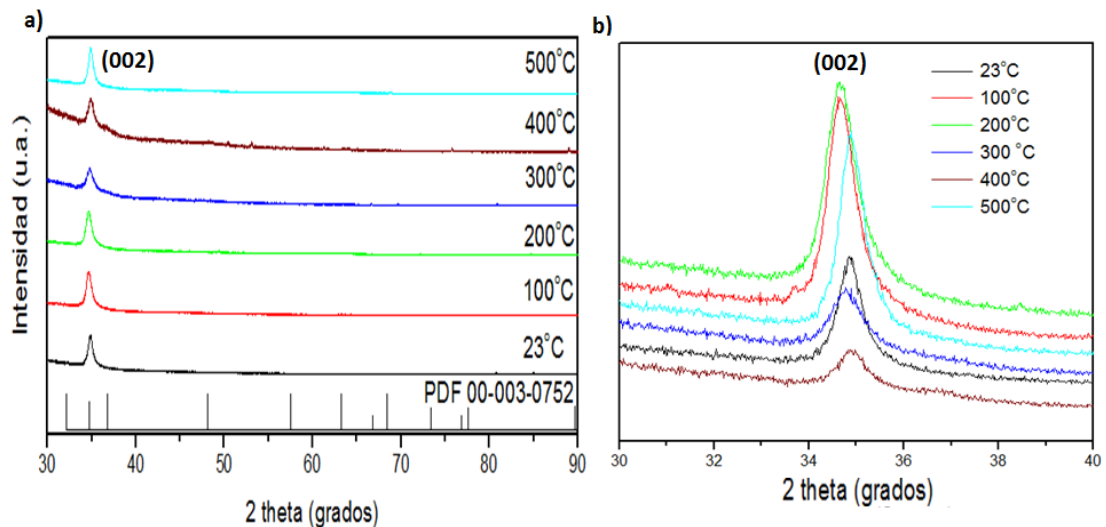


Las características que presentan las películas de ZnO depositadas por sputtering dependen de varios parámetros de proceso como son; la potencia utilizada, la temperatura del sustrato y la presión del gas de proceso <sup>[57]</sup>. A continuación se presentan los resultados detallados obtenidos para cada una de las variables exploradas en este trabajo.

### 3.2.1 Efecto de la temperatura del sustrato.

#### a) En la estructura cristalina.

La figura 13a muestra los difractogramas de las películas que fueron depositadas sobre sustratos a temperaturas de 23, 100, 200, 300, 400 y 500 °C, usando una potencia de 100 W y un flujo de Argón de 30 sccm por un tiempo de 60 minutos.



**Figura 13. Difractograma de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.**

Todas las películas depositadas bajo el amplio espacio de condiciones exploradas mostraron un solo pico bien definido, correspondiente al plano cristalográfico (002) como se observa en el difractograma. De acuerdo con la literatura esto significa una orientación preferencial a lo largo del eje-c, perpendicular a la superficie del sustrato<sup>[58]</sup>. Esto se explica detalladamente más adelante.

Al comparar entre sí los patrones de difracción obtenidos para cada temperatura, sin ajustar la escala de la gráfica (Figura 13b), podemos apreciar que la intensidad de los picos es muy variable. A temperaturas de 100 y 200°C se presentan los picos de más alta intensidad, lo que indica una mayor cristalinidad, mientras que a temperatura ambiente y temperaturas de 300 y 400 °C la cristalinidad disminuye, volviendo a incrementarse a 500 °C. No fue posible observar una tendencia lineal.

Lin y colaboradores<sup>[56]</sup> observaron también estas variaciones en la cristalinidad y lo atribuyeron a la formación de películas no estequiométricas, menos homogéneas, con mayor cantidad de defectos cristalográficos y una disminución en el orden de largo alcance en función de las diferentes temperaturas del sustrato.

También es evidente el desplazamiento de algunos de estos picos, con respecto a la tarjeta del ICDD que localiza al plano (002) a 34.74° de 2θ, como se presenta en la tabla 5. Estos desplazamientos pueden ser atribuidos a estequiometrías imperfectas, la deposición no isométrica de los cristalitas o a la presencia de macro tensiones en la red lo cual está ampliamente discutido y aceptado en la literatura<sup>[59]</sup>.

Prácticamente todas las películas depositadas por medio de una técnica que emplea vacío se encuentran en condiciones de tensión (esfuerzos residuales). Esta tensión se compone de tensión térmica y tensión intrínseca. La tensión térmica se produce debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ) entre el sustrato y la película <sup>[60]</sup>.

El valor de  $\alpha$  para el vidrio sodo-cálcico es de  $9.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  a temperaturas entre 20 y 220  $^\circ\text{C}$ , siendo de los más altos en comparación con otros tipos de vidrios <sup>[61]</sup>. Mientras los valores de expansión térmica para el cristal hexagonal de ZnO son  $\alpha_{11} = 6.05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $\alpha_{33} = 3.53 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  en dirección horizontal y vertical respectivamente <sup>[62]</sup>. Esta significativa diferencia en los coeficientes de expansión produce tensión en las películas depositadas sobre sustratos a altas temperaturas, debido a los esfuerzos que se generan conforme la película y el sustrato se enfrían hasta temperatura ambiente <sup>[63]</sup>.

La tensión intrínseca, se debe al efecto acumulativo de los defectos cristalográficos, que se generan en la película durante el crecimiento. Se piensa que las tensiones compresivas se deben a los átomos energéticos de argón u oxígeno que se reflejan desde el blanco. Estos átomos pueden poseer energía suficiente para penetrar y quedar enterrados en el interior de las películas en crecimiento produciendo tensión en el material <sup>[60]</sup>.

Se considera que para películas depositadas a baja temperatura, el desplazamiento de la posición de las reflexiones se debe principalmente a las tensiones de compresión producidas dentro de las películas que, dependiendo si su dirección es paralela o perpendicular a la superficie del sustrato, afectarán de manera distinta las distancias entre los planos <sup>[59]</sup>.

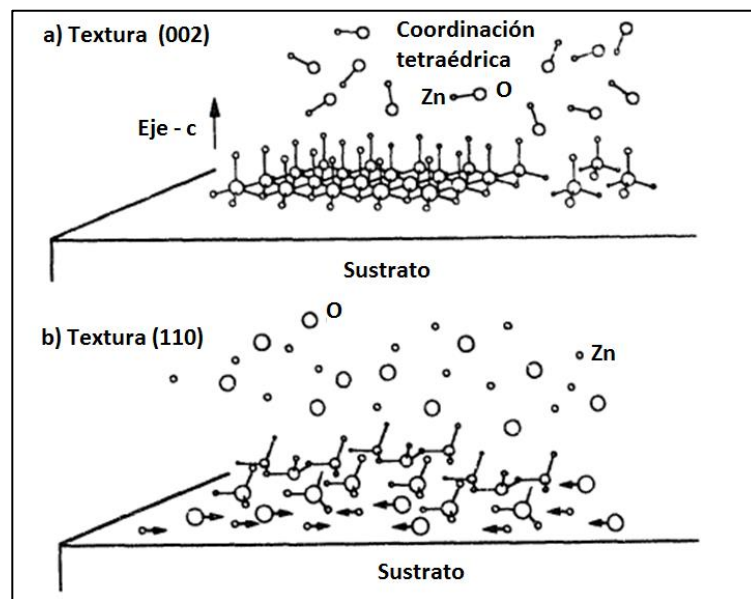
De acuerdo con la ley de Bragg, cuando el pico se desplaza hacia valores mayores de  $2\theta$ , significa que el parámetro de red se ha reducido y viceversa <sup>[56], [64]</sup>. Si la tensión no es uniforme hay zonas con distancia interplanar mayor que  $d_0$  (distancia en ausencia de tensión) y zonas con distancia interplanar menor que  $d_0$ , produciéndose un ensanchamiento del pico de difracción, lo cual coincide con el resultado observado experimentalmente. Los tamaños de cristalito calculados para esta serie de películas se presentan en la tabla 5, junto con la posición angular del pico (002).

TABLA 5  
POSICIÓN ANGULAR Y TAMAÑO DE CRISTALITO EN PELÍCULAS DEPOSITADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE SUSTRATO.

Temperatura de sustrato	Posición angular $2\theta$ de la reflexión (002)	Tamaño de cristalito
23 °C	34.85°	23 nm
100 °C	34.65°	19 nm
200 °C	34.65°	16 nm
300 °C	34.76°	15 nm
400 °C	34.87°	21 nm
500 °C	34.88°	22 nm

Al igual que en la intensidad y la posición de los picos de difracción, los tamaños de cristalito obtenidos cambian también en función de la temperatura del sustrato.

En general, una película policristalina se compone de granos o cristalitas con una cierta distribución de tamaño y cada grano tiene una orientación cristalográfica relativa a una dirección de referencia fija. Si la distribución de la orientación no es aleatoria, se dice que la película tiene una textura cristalográfica u orientación preferencial. En este caso, los granos tienen direcciones cristalográficas específicas, en relación a la superficie de la película <sup>[48]</sup>. En la figura 14 se presenta un diagrama que representa dos tipos diferentes de textura que se pueden obtener en películas de ZnO. La textura (002) y la textura (110).



**Figura 14. Diagrama de diferentes texturas obtenidas en películas de ZnO a) (002) y b) (110) <sup>[65]</sup>**

La orientación preferencial (002) suele ser característica de las películas de ZnO depositadas por sputtering <sup>[58], [63], [66]–[70]</sup>, láser pulsado <sup>[8], [71]</sup>, spray pirólisis <sup>[72]</sup> y CVD <sup>[73]</sup> entre otras técnicas.

Esto se debe a que la energía libre en este plano es menor y corresponde al empaquetamiento más compacto. Los átomos de zinc están coordinados de manera tetraédrica con cuatro átomos de Oxígeno, donde los electrones del nivel energético  $d$  del Zinc se hibridan con los electrones  $p$  del Oxígeno, haciendo que el ZnO tenga una coordinación tetraédrica formada por el orbital híbrido  $sp^3$ . Como se tiene la estructura del tipo wurtzita, la dirección de cada vértice es paralela al eje-c, [001]. Esta es la razón por la que las películas de ZnO tiendan a crecer hacia la dirección [001], por lo que es fácil obtener la orientación (002) cuando no se presenta ninguna influencia epitaxial (figura 14a) <sup>[65]</sup>. Lo cual es congruente, ya que los planos (002) corresponden a los planos de mayor compactación, y el mecanismo de crecimiento de películas de ZnO por sputtering está gobernado por la ley empírica de crecimiento de cristales de Bravais <sup>[4]</sup>.

Se sabe que el tipo de orientación se origina en las capas iniciales donde un plano densamente poblado por átomos se forma paralelo a la superficie del sustrato <sup>[74]</sup>. En la interface ZnO/ vidrio, primeramente se forma una delgada capa amorfa, sobre la cual comienza a crecer ZnO policristalino, sin ninguna orientación y es finalmente sobre esta capa que comienza a desarrollarse la orientación preferencial <sup>[75]</sup>.

Aunque la minimización de la energía superficial es el término más frecuentemente referido, en realidad, existe un gran número de procesos y modelos propuestos para explicar la orientación preferencial. En el trabajo de Kajikawa <sup>[76]</sup> se recolectó y analizó una gran cantidad de resultados experimentales acerca de la relación entre las condiciones de operación (flujo iónico, composición del gas, y temperatura del sustrato) y su efecto en la orientación preferencial. A partir de esto se hizo una revisión

y comparación para, finalmente, discutir la validación de los diferentes procesos que conducen a una orientación preferencial. Desafortunadamente, por falta de información cinética real, como la probabilidad de que los precursores se adhieran a cada plano cristalográfico y la falta de certeza en los datos de la energía superficial no ha sido posible llegar a una conclusión determinante. Sin embargo, se espera que por medio de cálculos teóricos y modelaciones sea posible dilucidar estos mecanismos.

La figura 15 muestra imágenes de alta resolución, obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) de la superficie de las películas depositadas sobre sustratos a temperatura ambiente. En éstas fue posible medir la distancia interplanar ( $d$ ), obteniendo un valor de 2.8 Å, que coincide con lo reportado por el ICDD (2.81718 Å) para el plano (100) (Figura 15a). Esto indica que se está observando la muestra en la dirección cristalográfica [001] directamente sobre el plano (002) que crece paralelo a la superficie del sustrato <sup>[77]</sup>. Por lo anterior, es posible afirmar que efectivamente el crecimiento de los cristales es a lo largo del eje  $c$  y se tiene la orientación preferencial (002).

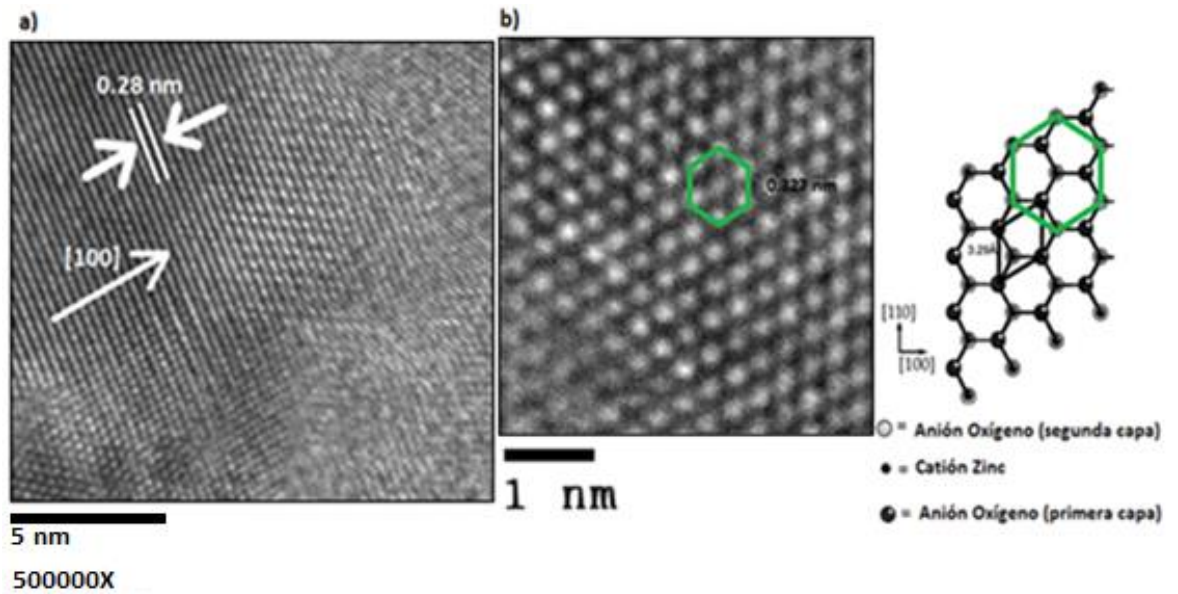
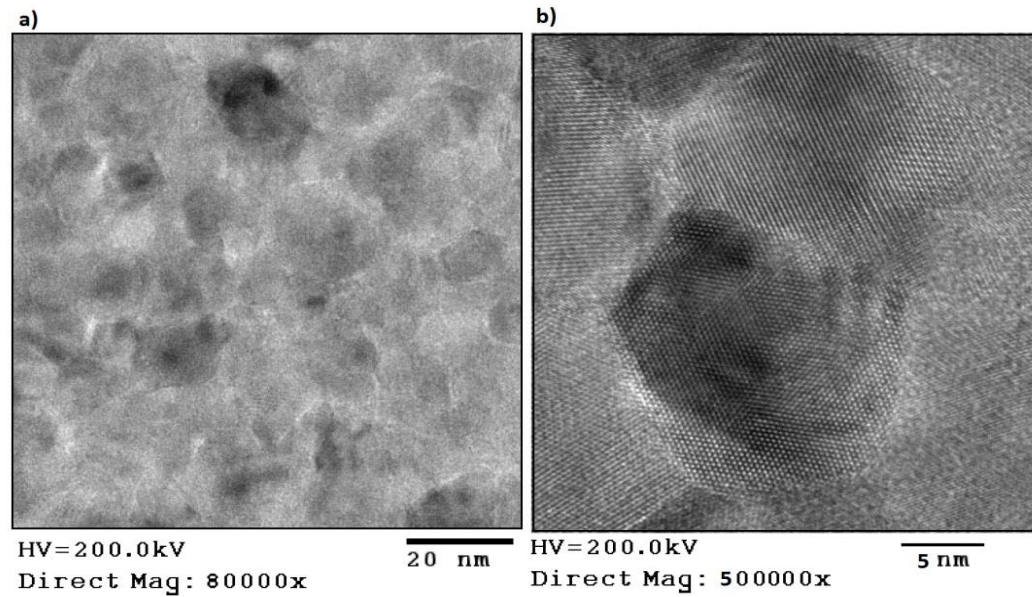


Figura 15. Micrografía de MET de alta resolución.

En la figura 15b se puede apreciar claramente el arreglo atómico hexagonal formado por los cationes que conforman la superficie y se resalta la semejanza con un diagrama de la vista del plano polar equivalente ( $00\bar{1}$ ), corroborando lo mencionado anteriormente sobre la tendencia del material para depositarse con orientación preferencial hacia el plano (002). Además, en esta imagen fue posible medir el parámetro de la celda unitaria  $a = 3.27 \text{ \AA}$ , Lo que concuerda con el valor reportado para este compuesto <sup>[78]</sup>.

En la figura 16 se muestran dos micrografías a diferente magnificación; se puede apreciar que la superficie de la película está compuesta por un gran número de monocristales de ZnO, dispersos de manera aleatoria en cuanto a su posición relativa respecto a otro monocristal (eje a), pero manteniendo la orientación preferencial con respecto a la superficie del sustrato (eje c).



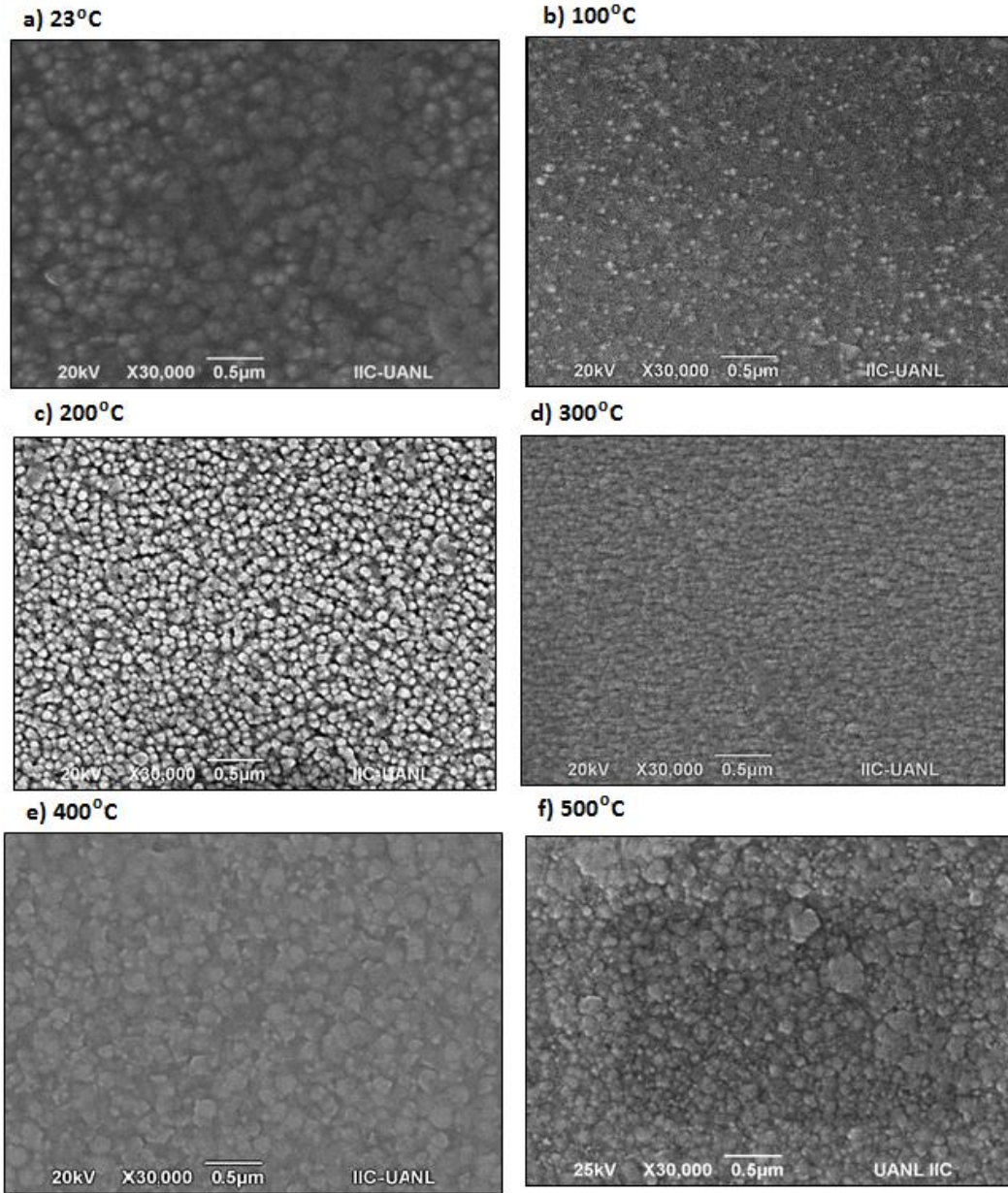


**Figura 16. Micrografías de MET de la superficie de las películas.**

De acuerdo con la escala de estas imágenes, el tamaño de los cristales que componen la película oscila entre 15 y 20 nm, lo que corresponde con los valores calculados por medio de la fórmula de Scherrer, a partir de los difractogramas.

**b) En la morfología superficial.**

La morfología superficial y el tamaño de las partículas que componen la película se ven fuertemente afectadas por la temperatura del sustrato, como se observa en la figura 17.



**Figura 17. Morfología de las películas a diferentes temperaturas de sustrato**  
**a) Sustrato a temperatura ambiente (23°C), b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C y f) 500°C.**

Se puede apreciar que las películas depositadas a temperatura ambiente (Fig. 17a) tienen apariencia nubosa formada por partículas de forma esférica de diversos tamaños; las más grandes llegan a medir 0.2 µm de diámetro. Al incrementar la

temperatura entre 100 y 300 °C (Fig. 17b-d), las películas se componen de partículas redondas densamente empacadas de tamaños menores a 0.05 μm.

La temperatura del sustrato controla la movilidad de los átomos adsorbidos e influye en la morfología que presenta la película. Al depositar sobre sustratos más fríos, con baja movilidad, se tiende a formar estructuras cristalizadas porosas y con rugosidad relativamente alta. Por otro lado, a temperaturas de sustrato más altas, la energía que poseen los átomos en la superficie les confiere movilidad, disminuyendo la rugosidad y mejorando la calidad de la película; por lo que la película depositada a 300 °C muestra granos uniformes y una superficie más lisa que a temperatura ambiente <sup>[60]</sup>.

Además, debido a la deficiencia de oxígeno durante el crecimiento, se produce un exceso de zinc, el cual ocupa las posiciones intersticiales en la red cristalina formando defectos nativos. A estas temperaturas de sustrato se ha reportado que los átomos intersticiales de zinc que migran a los límites de grano actúan como una barrera que limita el crecimiento de las partículas <sup>[55]</sup>. Esto explica la disminución del tamaño de las partículas en sustratos de 100 a 300 °C, en comparación con el sustrato a temperatura ambiente.

A temperaturas mayores (400 y 500 °C) (Fig. 17e y f), la forma de los granos cambia de ser redonda a presentar una apariencia de hojuelas formadas por aglomerados con tamaños mayores (0.3-0.4 μm), produciendo una superficie con mayor textura y rugosidad. Dicho comportamiento ha sido observado anteriormente en películas de ZnO depositadas por sputtering <sup>[79]</sup>. Esta morfología con textura es consecuencia de la

nucleación de los granos orientados hacia el eje c, que crecen geoméricamente y golpean lateralmente la superficie. Durante el depósito, la competencia entre la tasa de llegada de nuevas especies de ZnO a la superficie y la redistribución simultánea sobre la superficie por medio de difusión da como resultado esta textura <sup>[56]</sup>.

### 3.2.2 Efecto de la potencia.

#### a) En la estructura cristalina.

La figura 18a muestra el difractograma de películas depositadas a potencias de 100, 200 y 300 W, sobre sustratos a temperatura ambiente, usando un flujo de argón de 30 SCCM durante 60 minutos.

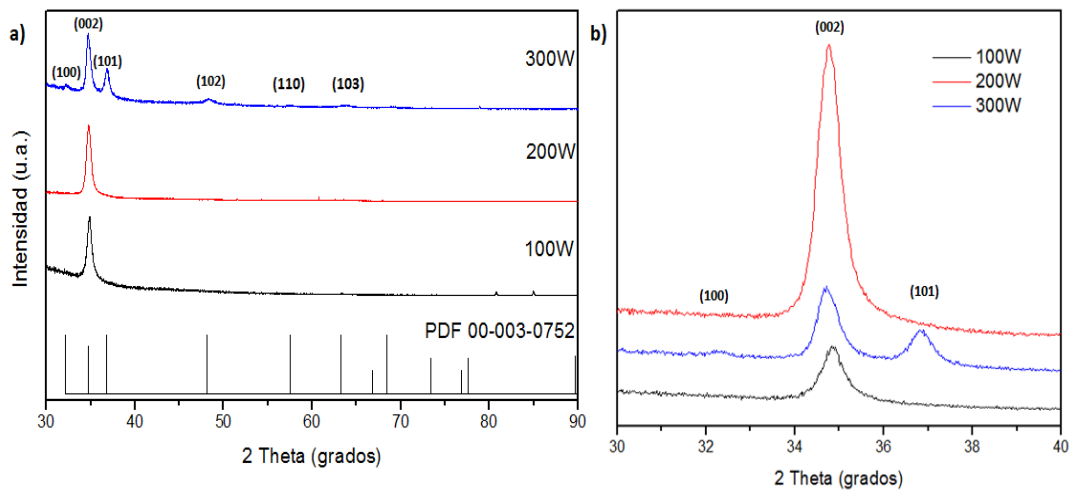


Figura 18. Difractograma de películas depositadas a diferentes potencias.

A potencias bajas, de 100 y 200 W, se sigue presentando únicamente el pico de difracción correspondiente al plano (002). Una baja potencia causa bajas tasas de depósito y una alta probabilidad del reacomodo de los átomos en la superficie <sup>[74]</sup>, lo que promueve la formación de la coordinación tetraédrica en la superficie del sustrato, que al tener la estructura wurtzita tiende a crecer hacia la dirección [001] y se obtiene la orientación (002) que es el plano más densamente empacado y con menor energía <sup>[65]</sup>.

Sin embargo, la película preparada a 300 W muestra un ligero crecimiento de los planos (100), (101), (102), (110) y (103) de la misma estructura hexagonal. Esto se explica debido a que cuando la potencia aplicada se incrementa, el número de partículas generadas y la probabilidad de que éstas lleguen al sustrato es mayor, incrementándose la tasa de depósito <sup>[56]</sup>. A tasas de depósito altas, la probabilidad del reacomodo de los átomos en la superficie es menor y se favorece el crecimiento de otros planos menos densamente empacados, como el plano (100) e incluso se puede cambiar la orientación preferencial <sup>[74]</sup>.

En la figura 18b, se comparan las intensidades de los picos como se hizo anteriormente en la figura 13b. Se observa que la intensidad del pico principal aumenta cuando se incrementa la potencia de 100 a 200 W, indicando una cristalinidad mayor a esta potencia; sin embargo, disminuye nuevamente cuando la potencia se incrementa aún más.

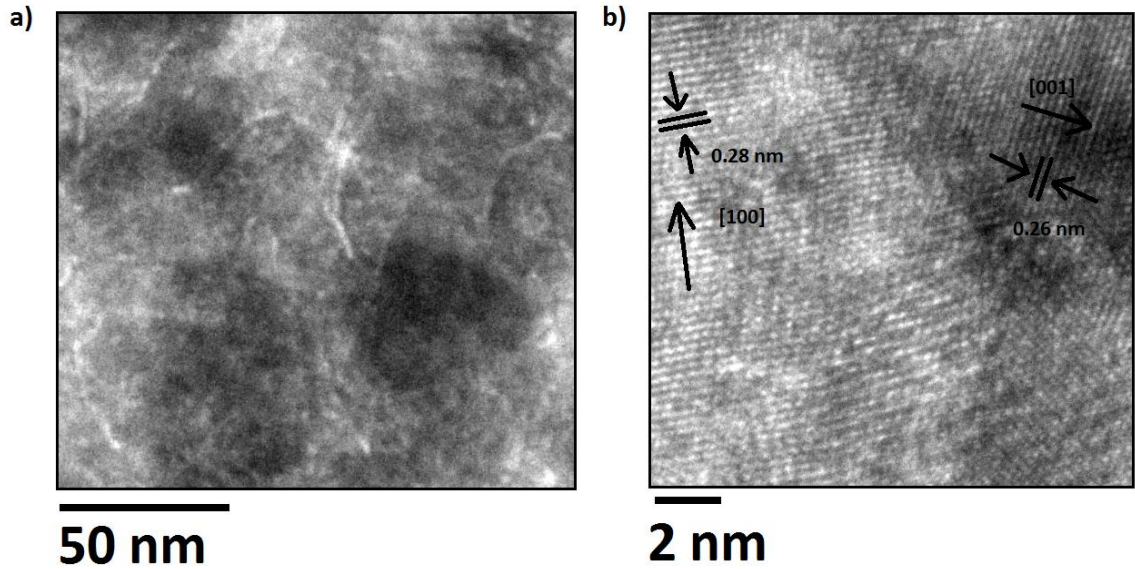
La intensidad de difracción más débil y la aparición de los picos (100) y (101) indican que una potencia más alta provoca la degradación de la orientación preferencial y el acomodo de los cristalitas se vuelve más aleatorio <sup>[64]</sup>. En la tabla 6 se presentan las posiciones del pico (002) respecto a  $2\theta$  y los tamaños de cristalito obtenidos en función de la potencia utilizada.

TABLA 6  
POSICIÓN ANGULAR Y TAMAÑO DE CRISTALITO EN PELÍCULAS DEPOSITADAS A DIFERENTES POTENCIAS.

Potencia	Posición angular $2\theta$ de la reflexión (002)	Tamaño de cristalito
100 W	34.83°	23 nm
200 W	34.80°	22 nm
300 W	34.73°	28 nm

El tamaño de cristalito es mayor en la película depositada a mayor potencia (300 W). Estos parámetros se han correlacionado por medio de la tasa y la energía del flujo de depósito <sup>[64], [67]</sup>.

La textura superficial producida por este acomodo aleatorio de los cristales se puede observar en la figura 19, que muestra micrografías obtenidas por MET de la superficie de películas depositadas a una potencia de 300 W. En la figura 19a, se aprecia que la superficie es más irregular que en las películas depositadas a menor potencia (fig. 16a); mostrando límites de grano más definidos.

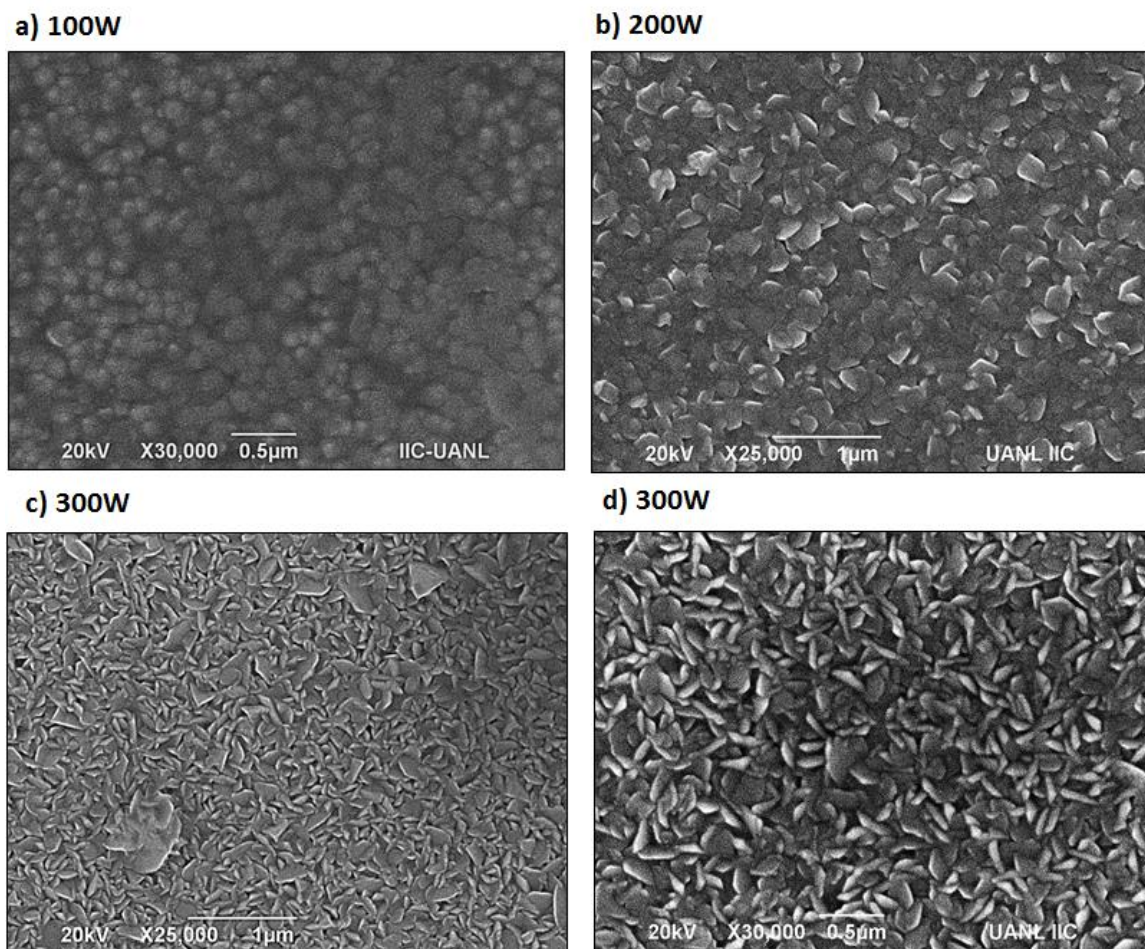


**Figura 19. Micrografías de alta resolución por MET de películas depositadas a 300 W.**

En estas imágenes se logró hacer mediciones de dos distancias interplanares diferentes (0.28 y 0.26 nm), las que de acuerdo con la tarjeta 01-089-1397 del ICDD, corresponden a los planos (100) y (002) de esta estructura hexagonal, cuyos valores de distancia interplanar son 2.8172 y 2.6065 Å, respectivamente, como se observa en la figura 19b. Estos resultados nos indican que, además de la presencia del plano (002), también se observa crecimiento en los planos (100, 101, 102, 110 y 103), menos densamente empacados, confirmando lo observado por difracción de rayos  $-X$ .

**b) En la morfología superficial.**

El cambio de orientación hacia una textura más aleatoria también es evidente en las imágenes de la morfología superficial de las películas obtenidas por MEB, como se observa en la figura 20.



**Figura 20. Morfología de las películas depositadas a diferentes potencias a) 100 W, b) 200 W, c) y d) 300 W.**



A una potencia baja 100 W (Fig. 20a), la superficie es lisa y está formada por partículas redondas pequeñas de 0.1 a 0.2  $\mu\text{m}$ , debido a la baja movilidad de los átomos adsorbidos. La orientación que presentan las partículas que la componen parece ser ordenada, con un solo plano paralelo al sustrato lo que produce una superficie regular y uniforme.

Cuando se aumenta la potencia a 200W (figura 20b), la película es más densa y la superficie es más rugosa, formada por cristales en forma de hojuela de mayor tamaño (0.3-0.4  $\mu\text{m}$ ), con bordes geométricos bien definidos, lo que permite distinguir más claramente cada partícula. Estos cambios en la forma de las partículas que componen la película también han sido observados en condiciones de potencia similares por Kim y colaboradores<sup>[80]</sup>.

A 200 W, las partículas están orientadas de manera que la parte plana se encuentra paralela al sustrato, aunque comienza a observarse cómo se superponen unas sobre otras. Sin embargo, en la película depositada a 300 W (Fig. 20c y d) la orientación de las partículas es totalmente aleatoria. Aunque se presenta el mismo tipo de partículas que componen la película de 200 W, éstas parecen estar dispuestas de forma que la cara plana queda perpendicular a la superficie del sustrato, sin seguir ninguna dirección determinada, perdiéndose la orientación preferencial. Esto corresponde con la mayor cantidad de planos observados en los difractogramas de rayos X, de las películas depositadas a más alta potencia.

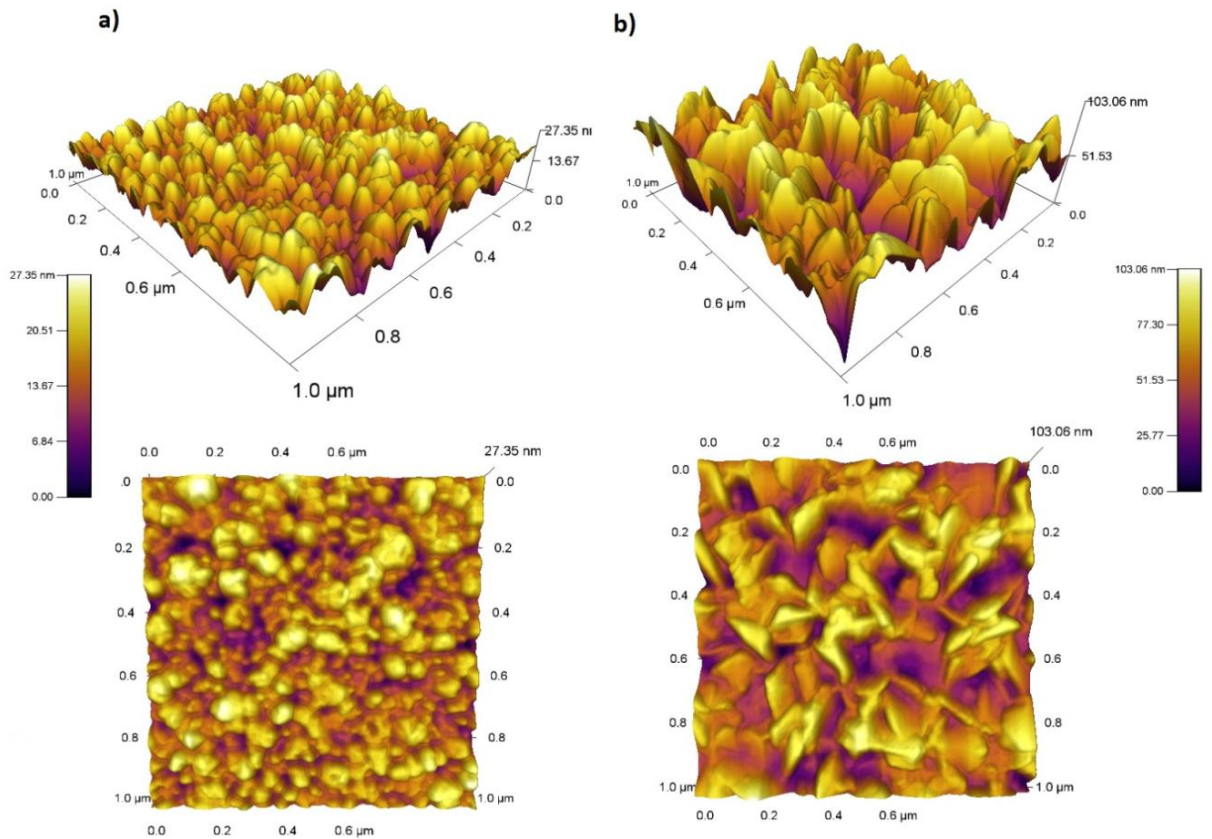
De acuerdo con la aportación de Hwang y colaboradores, <sup>[81]</sup> los cambios en la textura de los depósitos en función de la potencia están relacionados con la cantidad de especies de ZnO y la energía cinética con que llegan a la superficie del sustrato. Por esta razón, varios grupos de investigación coinciden en que la rugosidad de la superficie de las películas aumenta de manera lineal, con el incremento de la potencia <sup>[80], [82]</sup>, lo cual también se observó en este trabajo.

Este aumento de la rugosidad en función de la potencia fue corroborado por medio de microscopía de fuerza atómica (MFA). Las figuras 21a y b muestran esquemas 3D de la morfología y la orografía superficial de las películas depositadas a 100 y 300 W, de las cuales se obtuvieron los valores de la raíz cuadrada media (RMS) de la rugosidad: 3.9 y 15.8 nm, así como del área superficial 1.0 y 1.3  $\mu\text{m}^2$  para estas potencias, respectivamente.

Las diferencias en tamaño y morfología que componen estas películas depositadas a diferentes potencias son evidentes y corresponden con las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se observa que a 100W la distancia que existe entre los valles y el pico más alto es de apenas 28 nm, mientras que en la película depositada a 300W esta altura supera los 100 nm.

La causa de estas diferencias en la rugosidad y el área superficial es el acomodo que presentan las partículas que conforman la superficie. Como ya se mencionó, cuando se aplican potencias bajas, esta superficie se compone de partículas esféricas de diámetro pequeño (0.2  $\mu\text{m}$ ). Conforme se incrementa la potencia, la tasa de depósito es más alta

y eso favorece la deposición de partículas en forma de hojuelas de mayor tamaño (0.4  $\mu\text{m}$ ), las cuales quedan depositadas de manera desordenada y con las caras planas perpendiculares a la superficie del sustrato.

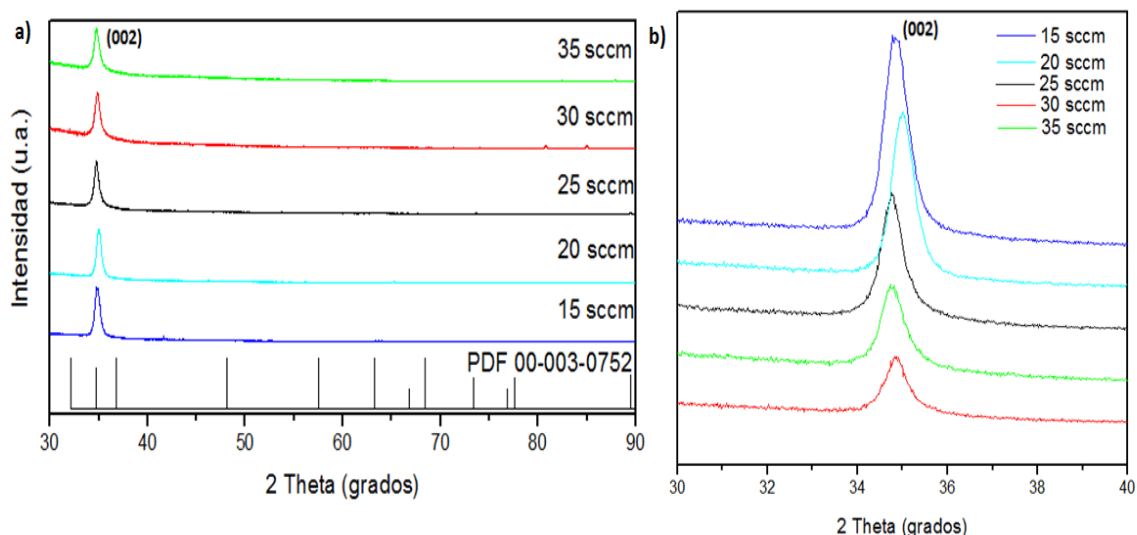


**Figura 21. Imágenes de MFA de películas depositadas a diferentes potencias, a) 100 W y b) 300W.**

### 3.2.3 Efecto del flujo de Argón.

#### a) En la estructura cristalina.

El difractograma de las películas depositadas a diferentes flujos de argón, sobre sustratos a temperatura ambiente y empleando una potencia de 100 W durante 1 hora se presenta en la figura 22a.



**Figura 22. Difractograma de películas depositadas a diferentes flujos de Argón.**

De acuerdo con el análisis de estos difractogramas, se observa de nuevo la orientación preferencial de los cristales en el plano (002). Por lo que es posible afirmar que los distintos flujos de Argón empleados no afectaron la orientación preferencial de las películas.

Si se utiliza la técnica de sputtering en un blanco de ZnO usando argón puro, como en este caso, se obtiene películas altamente conductoras, ricas en Zn. Una presión

parcial de O<sub>2</sub> en el gas de proceso es necesaria para obtener películas estequiométricas [83]. Al variar la composición del gas de proceso mediante la relación Ar: O<sub>2</sub> es posible obtener películas con diferentes orientaciones preferenciales, así como diferentes estequiometrías, en función de la cantidad de iones de Zn y ZnO presentes en el plasma [65].

La tasa de depósito tiene efectos significativos en las propiedades de las películas, como se mencionó anteriormente, y esto podría estar causando las variaciones en la posición e intensidad de los picos de plano (002) de la figura 22b, lo cual se relaciona con la variación en los tamaños de cristalito mostrados en la tabla 7.

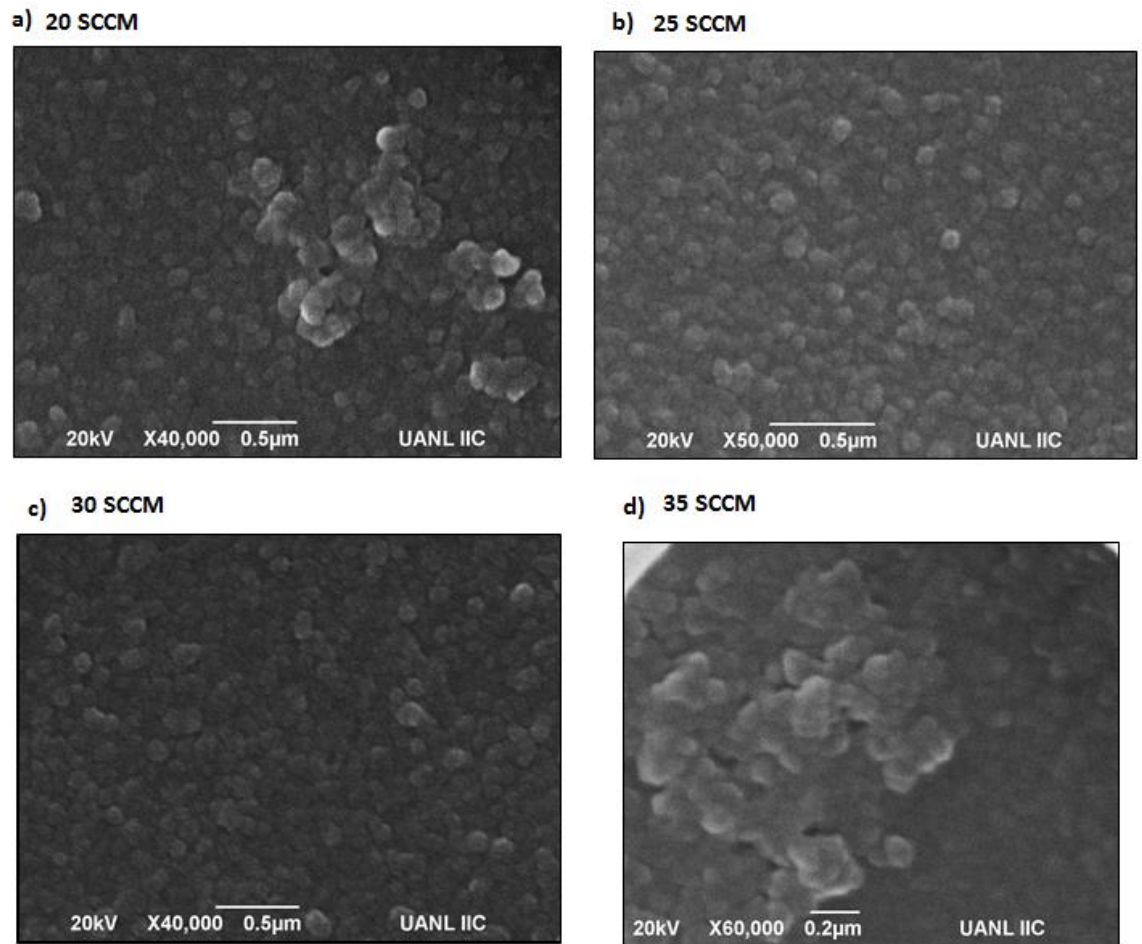
TABLA 7

POSICIÓN ANGULAR Y TAMAÑO DE CRISTALITO EN PELÍCULAS DEPOSITADAS A DIFERENTES DIFERENTES FLUJOS DE ARGÓN.

Flujo de Ar	Posición angular 2θ de la reflexión (002)	Tamaño de cristalito
15 SCCM	34.85°	21 nm
20 SCCM	35.0°	24 nm
25 SCCM	34.75°	25 nm
30 SCCM	34.85°	23 nm
35 SCCM	34.75°	21 nm

Las variaciones en las presiones de gas parecen no ser suficientemente grandes para generar cambios significativos en la morfología superficial de las películas, como se observa en las micrografías de la figura 23.

**b) En la morfología superficial**



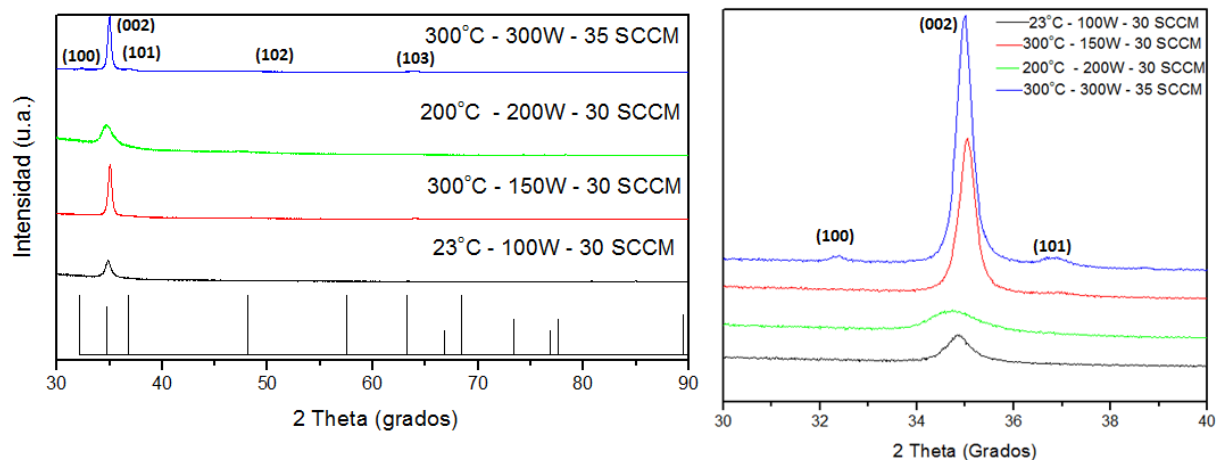
**Figura 23. Micrografías de las películas depositadas a diferentes flujos de Ar, a) 20 SCCM, b) 25 SCCM, c) 30 SCCM y d) 35 SCCM.**

En todas ellas se obtiene una morfología similar a la obtenida con la potencia de 100 W, que fue descrita previamente y la única variación apreciable es la aglomeración que se produce entre ellas cuando el flujo de Ar es de 35 SCCM.

### 3.2.4 Efecto de la combinación de variables.

#### a) En la estructura cristalina.

Finalmente, se hizo una exploración de la combinación de los parámetros y se compararon los resultados de las variables que tuvieron mayor influencia en las propiedades estructurales y morfológicas de las películas, siendo estas: la temperatura del sustrato y la potencia. Aún en estas películas, la orientación preferencial se mantiene, como se observa en la figura 24a.



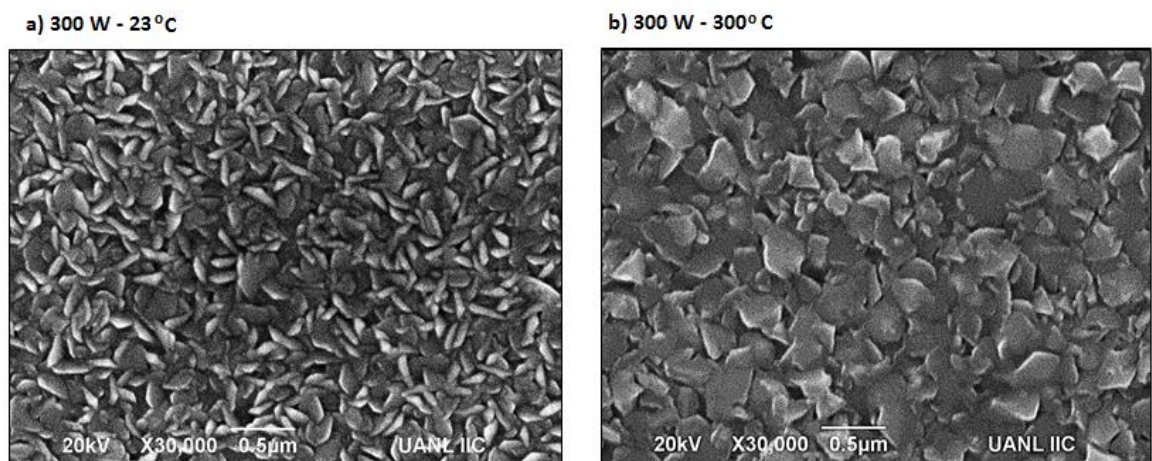
**Figura 24. Difractograma de películas depositadas usando combinación de condiciones.**

En la figura 24b se aprecia que los cambios en la intensidad de los picos son muy marcados, debido a que el efecto conjunto de las variaciones en temperatura y potencia genera cambios más drásticos en las tensiones durante la formación de la película. En la muestra depositada con 300 W a 300 °C se observan los picos de

difracción de los planos (100), (101), (102) y (103), además del pico intenso del (002). Sin embargo, éstos son menos evidentes que en la muestra con esta misma potencia a temperatura ambiente (figura 18b).

**b) En la morfología superficial.**

Esto corresponde también con la morfología obtenida, como se muestra en la figura 25, donde se comparan las superficies de las dos películas obtenidas a 300 W; pero sobre sustratos a 23 y 300 °C.



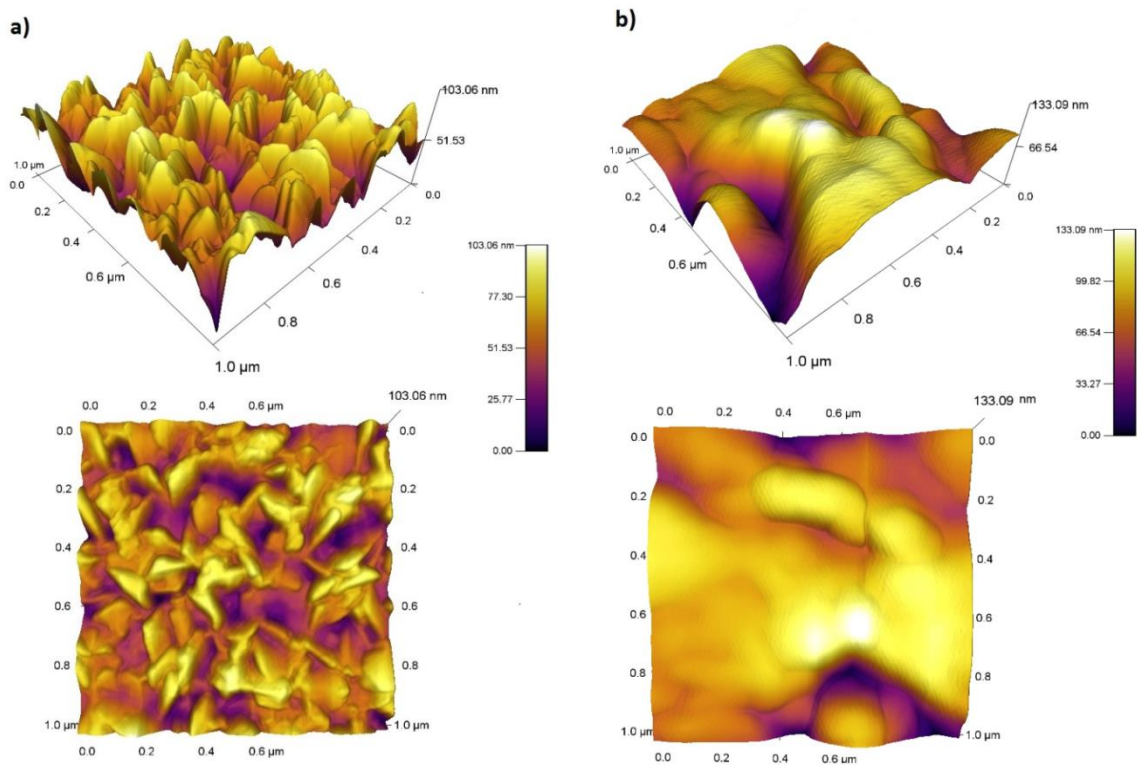
**Figura 25. Comparación entre películas depositadas a la misma potencia; pero a temperaturas de sustrato diferentes, a) 23 °C y b) 300 °C.**

Claramente se observa que a temperatura de 300 °C (fig. 24b), las partículas se expanden alcanzado tamaños superiores a 0.5 μm e incluso tienden a fusionarse con otras, haciendo menos notables los bordes definidos que caracterizan a las partículas



formadas con esta misma potencia, pero a temperatura ambiente (fig. 25a). De la misma manera, se aprecia cómo en estas partículas más grandes el acomodo sobre la superficie es menos aleatorio y se asemeja más a las superficies obtenidas a potencias más bajas (fig. 20a), en las cuales la parte plana es paralela a la superficie del sustrato.

En la figura 26 se presenta el esquema 3D obtenido por microscopía de fuerza atómica donde se comparan estas mismas películas.



**Figura 26. . Imágenes de MFA de películas depositadas a la misma potencia, pero diferentes temperaturas de sustrato: a) 23°C y b) 300°C.**

Como ya se discutió anteriormente, el aumento en la temperatura de sustrato favorece el crecimiento de las partículas que conforman la superficie de la película. Las partículas de mayor tamaño ( $0.5 \mu\text{m}$ ), que se observan en la figura 26b, producen una rugosidad de  $22.3 \text{ nm}$ , (1.4 veces mayor que la de la fig. 26a). Sin embargo, el área superficial obtenida es de  $1.1 \mu\text{m}^2$ , lo cual se asemeja más a lo obtenido con una potencia de  $100 \text{ W}$  (fig. 21a). La diferencia entre los picos y valles de esta muestra con partículas de mayor tamaño es de  $133 \text{ nm}$ .

### 3.2.5 Efecto del tiempo de depósito.

#### a) En el espesor.

El espesor de las películas puede controlarse directamente mediante el tiempo de depósito empleado. En la figura 27 se presenta una gráfica de los espesores obtenidos en sustratos a temperatura ambiente, a una potencia de 100 W, con un flujo de Argón de 30 SCCM, a diferentes tiempos de depósito.

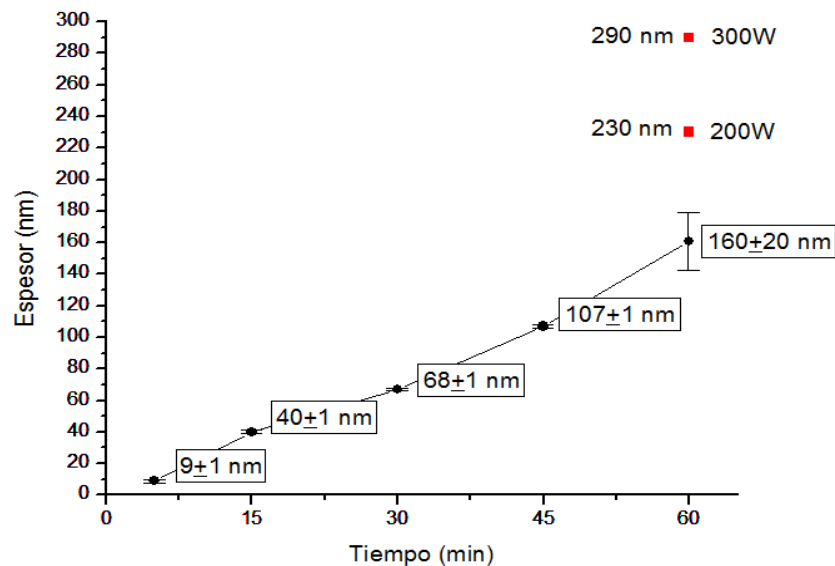


Figura 27. Gráfica del espesor en función del tiempo.

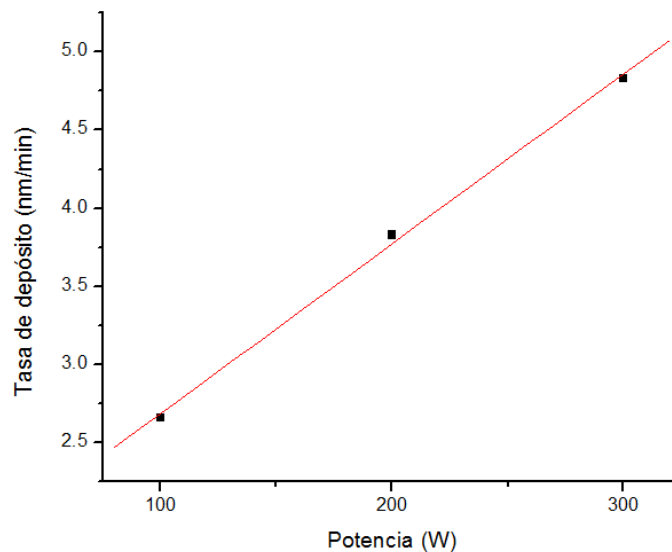
Se puede observar una relación casi lineal entre el espesor y el tiempo. Los espesores obtenidos en estas condiciones son reproducibles, con una variabilidad de  $\pm 1$  nm, para los tiempos de 5 a 45 minutos; mientras que para el tiempo de 60 minutos esta variabilidad aumenta a  $\pm 20$  nm. Esto puede deberse al aumento de la probabilidad de que se presenten variaciones en el plasma durante un tiempo de

depósito más largo. Con estos datos, se calculó la tasa de depósito, obteniéndose un valor promedio de 2.35 nm/min, con una desviación estándar de 0.35.

**b) Relación de la potencia con la tasa de depósito.**

Una potencia más alta significa una mayor tasa de depósito <sup>[56]</sup>, por lo que el espesor también se ve afectado por este factor. Esto se observa en la gráfica, donde los puntos rojos representan los espesores obtenidos (230 y 290 nm), a un tiempo fijo de 60 minutos, pero utilizando potencias de 200 y 300 W. Las tasas de depósito para estas potencias son 3.83 y 4.83 nm/min, respectivamente.

Al graficar la tasa de depósito en función de la potencia, se observa un aumento prácticamente lineal de la tasa de depósito conforme aumenta la potencia, con un valor de correlación (R) de 0.99898 (figura 28), lo que significa que el número de átomos expulsados del blanco es proporcional a la potencia aplicada.



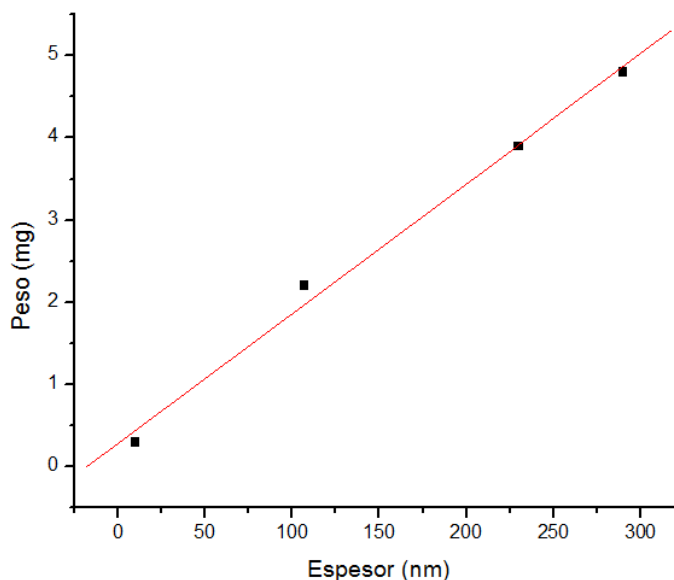
**Figura 28. Gráfica de la tasa de depósito en función de la potencia.**

Esto ha sido reportado previamente por Flickyngerova y colaboradores, <sup>[64]</sup> quienes observaron el mismo comportamiento en un rango de potencias de 200 a 800 W. Así como por Song <sup>[82]</sup> en potencias de 50 a 250 W, con películas de ZnO, dopadas con Al.

Los espesores obtenidos corresponden linealmente a los pesos de las películas con un valor R de 0.9968, como se muestra en la tabla 8 y la figura 29.

TABLA 8  
 ESPESOR Y PESO DE LAS PELÍCULAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO Y LA POTENCIA EMPLEADA.

Potencia	Tiempo	Espesor	Peso
100 W	5 minutos	10 nm	0.3 mg
100 W	45 minutos	107 nm	2.2 mg
200 W	60 minutos	230 nm	3.9 mg
300 W	60 minutos	290 nm	4.8 mg



**Figura 29. Correlación entre el peso y el espesor de las películas.**

### 3.3 Determinación de las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ).

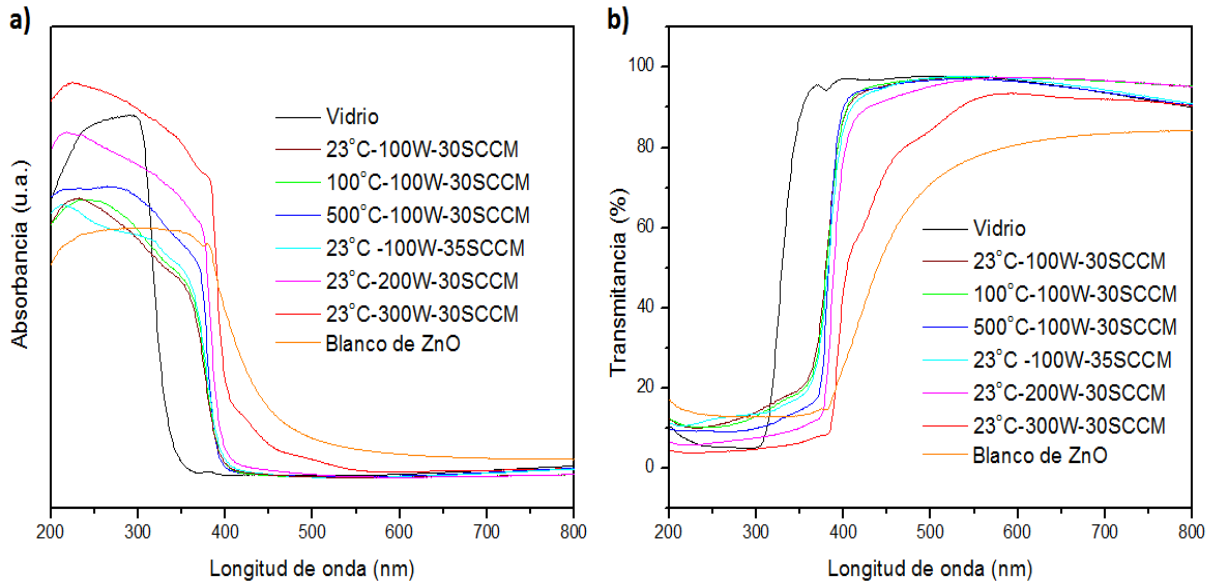
#### a) Absorbancia y transmitancia.

Las propiedades ópticas que presentan las películas resultan de la interacción de la radiación electromagnética con los electrones del material. La figura 30a muestra los espectros de absorbancia del sustrato de vidrio y algunas de las películas depositadas a diferentes condiciones de temperatura, potencia y flujo de Ar.

En todas las películas depositadas a 100 W, independientemente de la temperatura del sustrato o el flujo de Argón, la absorción de radiación comienza a incrementarse a partir de longitudes de onda cercanas a 400 nm. Mientras que para la película preparada con 200 W, el límite de absorción se desplaza ligera, pero perceptiblemente hacia una longitud de onda mayor (menor energía). A los 300 W el desplazamiento es más evidente, ya que comienza a absorber a partir de los 550 nm. Se ha reportado que el espesor de la película no afecta significativamente la absorbancia óptica <sup>[56]</sup>.

En la figura 30b se presenta el espectro de transmitancia de estas mismas muestras, donde se observa que existe una concordancia con el valor de 90% de transmitancia reportado típicamente para películas de ZnO <sup>[64], [84]</sup>. Igualmente se observa que la transmitancia que presentan las películas depositadas a 200 y 300 W, es menor que las depositadas a 100 W, independientemente de las otras variables modificadas. Estos cambios en las propiedades ópticas pueden deberse a que la mayor rugosidad

superficial que producen las potencias altas favorece la dispersión de la luz sobre la superficie [85].



**Figura 30. Espectros de absorbancia y transmitancia.**

### **b) Ancho de banda prohibida ( $E_g$ ).**

A partir de estos espectros transformados por la ecuación de Kubelka-Munk, se determinó el ancho de banda prohibida de las películas ( $E_g$ ). En todas las muestras se aprecia un cambio de pendiente en el rango de 385 a 405 nm, lo cual corresponde a valores de  $E_g$  entre 3.0 y 3.2 eV, que son congruentes con lo reportado (3.1-3.4 eV) para películas de óxido de zinc depositadas por sputtering bajo diferentes condiciones [56], [67], [79], [86], [87].

En la tabla 9 se presentan los valores de  $E_g$  de cada una de las muestras analizadas.

TABLA 9  
VALORES DE ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA (Eg).

<b>Muestra</b>	<b>Eg (eV)</b>
Blanco de ZnO	3.0
23°C	3.2
100°C	3.2
200°C	3.2
300°C	3.2
400°C	3.2
500°C	3.2
200W	3.1
300W	3.1
25 SCCM	3.2
35 SCCM	3.2
45 min	3.2
30 min	3.2
Valor típico ZnO	3.2-3.4

Estos valores de banda prohibida (Eg), indican que la longitud de onda máxima con energía suficiente para que pueda darse la transferencia de electrones desde los niveles llenos en la banda de valencia hasta los niveles desocupados en la banda de conducción es de 390 nm. Esto es una limitante para que el material presente actividad fotocatalítica en la región visible del espectro solar <sup>[24]</sup>, por lo que se espera que estas películas sean activadas bajo radiación ultravioleta.

El hecho de que el Eg de las películas sea mayor que la energía de la luz en la región visible hace que éstas sean transparentes. Este factor favorece que la luz atraviese la película, lo que permite la activación de las capas interiores de ZnO que componen las películas de mayor espesor.



### 3.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

En la figura 31 se presenta el espectro de absorción del colorante Orange G (OG) y la subsecuente disminución en la intensidad de las bandas, asociada a la concentración de colorante, debido a la degradación fotocatalítica que sufrió a través del tiempo.

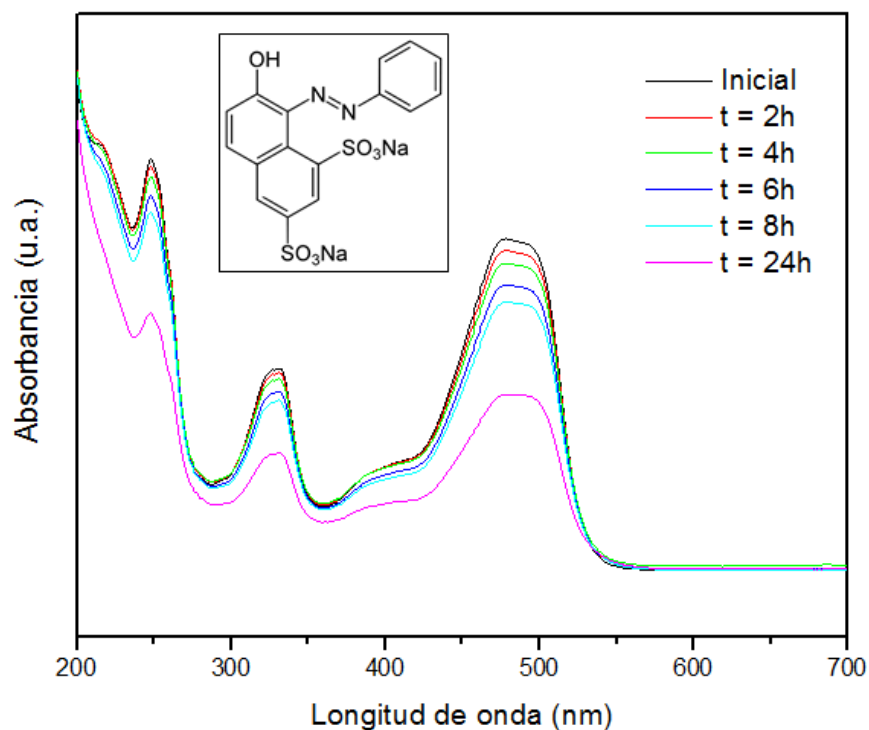


Figura 31. Espectro de degradación del Orange G en función del tiempo.

Se puede observar que el espectro se compone de tres picos principales a longitudes de onda de 259, 338 y 478 nm, además de un pequeño pico a 421 nm.

Los picos en la región UV de espectro (259 y 328 nm) han sido asignados a los anillos aromáticos de la molécula. Mientras que los picos a 478 nm y a 421 nm se asocian a la estructura conjugada, formada por el enlace azo (N=N) <sup>[88]</sup>.

Aunque la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante en la región visible se encuentra a 478 nm, debido al grupo cromóforo, se observa que la disminución de la intensidad se presenta de manera proporcional en todas las bandas del espectro ultravioleta-visible. Esto podría indicar que se está consiguiendo la destrucción completa de la estructura del colorante, a diferencia de lo reportado en procesos de oxidación con persulfato/ $Fe^{2+}$ , donde la disminución de la intensidad del pico a 259 es más lenta que el resto, indicando la persistencia de los anillos aromáticos <sup>[88]</sup>.

En la figura 32 se reportan las curvas típicas del cambio de concentración del colorante en función del tiempo de irradiación. Se evaluó una serie de películas con diferencias significativas en cuanto al espesor, la estructura cristalina, la morfología superficial y la rugosidad. Además, se incluyen los resultados obtenidos para el blanco de ZnO pulverizado a manera de comparación. En esta figura también se observa que la decoloración del OG en ausencia de ZnO (fotólisis) es menor al 1%, por lo que se puede considerar despreciable y, por lo tanto, la degradación del colorante se debe únicamente a la activación del ZnO.

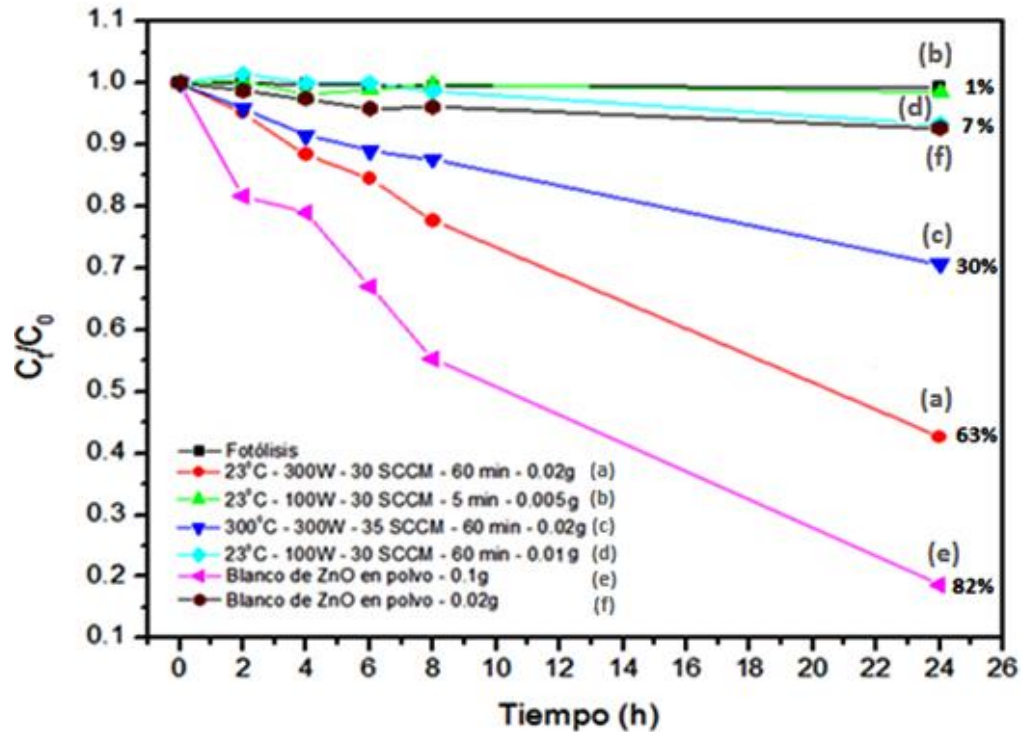


Figura 32. Cambio de concentración del colorante OG utilizando diferentes muestras.

Se puede observar claramente que la actividad fotocatalítica que presentan las películas es muy variada; es decir, el rango del porcentaje de decoloración se encuentra entre el 1 y el 63%. La cantidad de ZnO depositado es de aproximadamente 0.02 gramos para las películas (a) y (c), cuyo espesor promedio es de 290 nm. La película (d) presentó un peso aproximado de 0.01 g, con un espesor correspondiente de 160 nm. En el caso de la película representada por los triángulos verdes (b), se tienen valores aproximados de peso y espesor de 0.005 g y 10 nm, respectivamente. Anteriormente se mencionó la correlación directa y prácticamente lineal que existe entre el peso y el espesor de las películas.

Si se considera únicamente la variable espesor, se observa que entre mayor sea éste, mayor el grado de degradación del OG. La película con el espesor de 10 nm (b) tiene una actividad prácticamente nula en la degradación del colorante, mientras que aquella con un espesor de 160 nm muestra un incremento en la degradación, alcanzado un valor del 7%. Las degradaciones más altas se obtuvieron con las películas más gruesas (290 nm) con las cuales se obtuvieron porcentajes de degradación de 30 y 63%.

La cantidad de material presente en la reacción fotocatalítica tiene un efecto significativo en el porcentaje de degradación del colorante, debido a la saturación que sufre la superficie del material. Sin embargo, en películas que contienen la misma cantidad de material, pero depositadas bajo diferentes condiciones, la actividad fotocatalítica también es diferente. Estos resultados pueden asociarse a varias razones, las cuales son estudiadas y discutidas detenidamente, para encontrar cuál de éstas tiene mayor influencia en la actividad fotocatalítica, o bien, si estas diferencias pueden atribuirse al resultado del efecto conjunto de varias características.

Debido a la gran cantidad de morfologías que se pueden obtener de ZnO por medio de distintos métodos de síntesis, ésta ha sido una de las características más estudiadas en la actividad fotocatalítica de este material; tanto en polvo, <sup>[36],[89]–[91]</sup> como en películas preparadas por diferentes técnicas. <sup>[40], [43], [92]–[95]</sup> En general se reporta que las películas que presentan mayor actividad fotocatalítica son aquellas en las que la morfología superficial está compuesta de partículas pequeñas y/o presentan superficies nano-estructuradas que favorecen una mayor rugosidad, así como una

mayor área superficial; debido a que este tipo de superficies favorecen la adsorción de los contaminantes en la superficie del material <sup>[45], [47]</sup>.

Las películas (b) y (d) depositadas con 100 W de potencia, durante 5 y 60 minutos, en sustratos a temperatura ambiente y con 30 SCCM de Ar, fueron las que mostraron menor actividad fotocatalítica ya que no alcanzaron ni el 10 % de degradación después de 24 horas. Se debe recordar que la morfología superficial de estas películas está conformada por partículas esféricas (0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro) aglomeradas, presentando baja rugosidad (3.9 nm) y limitada área superficial (1.0  $\mu\text{m}^2$ ).

En cambio, las películas (a), que fueron depositadas con 300 W sobre sustratos a temperatura ambiente y 30 SCCM de Ar, obtuvieron la mejor actividad fotocatalítica de todas, las cuales alcanzaron hasta un 63 % de degradación en el mismo periodo de tiempo. Estas condiciones de depósito favorecieron la formación de películas con una morfología superficial compuesta de hojuelas (0.4  $\mu\text{m}$  de diámetro) con bordes definidos, dispuestas de forma que la cara plana queda perpendicular a la superficie del sustrato y orientadas de manera aleatoria, produciendo una rugosidad (15.8 nm) 4 veces mayor, mientras el área superficial (1.3  $\mu\text{m}^2$ ) supera en un 30 % a las películas obtenidas con un potencia de 100 W.

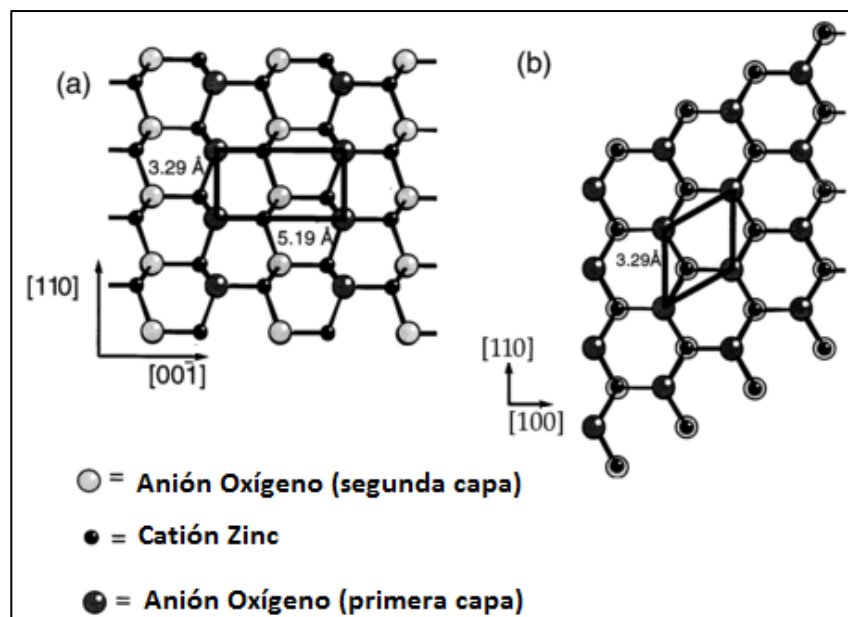
Las películas (c), depositadas por medio de una combinación de condiciones, es decir, con una potencia de 300 W, sobre un sustrato a 300 °C, con un flujo de Ar de 35 SCCM, presentaron una actividad intermedia, logrando un máximo de 30% de degradación. En este caso, la morfología obtenida también consta de partículas en

forma de hojuelas, pero con tamaños mayores ( $0.5 \mu\text{m}$ ) y un acomodo menos aleatorio, el cual se asemeja más a las superficies obtenidas a potencias más bajas, en las que la parte plana es paralela a la superficie del sustrato. Estas superficies presentaron una rugosidad aún mayor ( $21.7 \text{ nm}$ ), pero el área superficial no es tan grande ( $1.1 \mu\text{m}^2$ ), debido al mayor tamaño de las partículas.

Es posible asociar la mayor área superficial observada en las películas depositadas a potencias altas ( $300 \text{ W}$ ) sobre sustratos a temperatura ambiente, con la mayor actividad fotocatalítica presentada por éstas, comparada con la menor eficiencia mostrada por las películas depositadas a potencia baja ( $100 \text{ W}$ ) o temperatura de sustrato alta ( $300^\circ\text{C}$ ), aunque el espesor y la cantidad de material sea el mismo.

Otra de las características que presentaron las películas depositadas a altas potencias (a) y (c) fue que presentaron múltiples picos de difracción en los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103), a diferencia de las muestras (b) y (d), que presentaron únicamente el pico correspondiente al plano (002).

En la introducción de esta tesis se mencionó que en la estructura hexagonal del ZnO existen cuatro superficies principales que son de interés: las superficies no polares (100) y (110) y las superficies polares (001)-Zn y  $(00\bar{1})$ -O. La figura 33 muestra modelos de las superficies (100) y  $(00\bar{1})$  donde se puede observar que la estequiometría en la superficie no polar (100) (fig. 32a) se encuentra autocompensada, debido a que contiene igual número de iones de Zn y O por unidad de área. Dicha superficie consta de filas de dímeros Zn-O, con enlaces paralelos a la dirección [001]<sup>[78], [96]</sup>.



**Figura 33. Modelos estructurales del ZnO mostrando vistas de los planos a) (100) y b)  $(00\bar{1})$ .** <sup>[78]</sup>

La superficie polar  $(00\bar{1})$  (fig. 32b) consta exclusivamente de iones de oxígeno y se observa que debido al apilamiento de la estructura wurtzita, debajo de cada ion de O se localiza un ion de Zn y viceversa <sup>[96]</sup>.

Previamente se ha publicado que existe una fuerte dependencia entre los diferentes planos cristalográficos presentes en la estructura del ZnO y la actividad fotocatalítica del material. Yamaguchi y colaboradores <sup>[97]</sup> reportan que la tasa de descomposición fotocatalítica del acetaldehído aumenta conforme aumenta la relación de intensidades (100):(002) observadas por DRX en películas de ZnO preparadas por anodizado. Ellos explican, que la superficie (100), formada por la combinación de zinc-oxígeno, juega un rol importante en las reacciones catalíticas. Por otro lado, también Li

y Haneda <sup>[36]</sup> han reportado que la actividad fotocatalítica depende fuertemente de la morfología de las partículas, siendo mayor en aquellas donde una superficie no polar del ZnO está expuesta al contaminante.

Estos resultados concuerdan con lo observado en este trabajo, en el que, las películas que presentaron únicamente el pico de difracción del plano polar equivalente (002) muestran menor actividad fotocatalítica que aquellas en las que se presentan también los planos no polares.

Sin embargo, también se afirma que los planos polares del ZnO juegan un rol importante en las reacciones fotocatalíticas solares, debido a que favorecen la formación de más vacancias de oxígeno <sup>[98]</sup>. En relación a esto, Zeng y col. <sup>[77]</sup>, reportan que en nanoestructuras de ZnO con diferentes planos cristalinos, las caras expuestas tienen mayor influencia en la actividad fotocatalítica que el área superficial del material; y comparan la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante modelo Rodamina B (RhB), entre nanodiscos de ZnO en los que predomina la exposición de los planos polares (área superficial 6.9 m<sup>2</sup>/g) y nanohilos en los que predominan los planos no polares (área superficial 9.5 m<sup>2</sup>/g). El resultado fue, que los nanodiscos con planos {001} bien definidos, fueron más activos que los nanohilos.

Un análisis más profundo, por medio XPS y/o Fotoluminiscencia de la superficie de las películas, podría ayudar a confirmar la presencia de vacancias de oxígeno en las caras polares del material, para poder asegurar con certeza el tipo de interacción que está teniendo este material con el colorante. Sin embargo, estos análisis están fuera del



alcance de esta investigación; por lo que sólo se puede suponer que es probable que se esté llevando a cabo una combinación de mecanismos. Ya que ambos tipos de películas (con caras únicamente polares y con caras polares - no polares), presentan actividad fotocatalítica, que sin duda mejora cuando existe la presencia de planos no polares, donde actúa la combinación de iones Zn y O.

Es complicado llevar a cabo una comparación directa entre el desempeño fotocatalítico de un polvo y una película, debido a que las variables que afectan directamente este desempeño son diferentes (grado de dispersión, área superficial expuesta, cantidad de material respecto al volumen de colorante, etc.)<sup>[99]</sup>. A simple vista, en la figura 31 se observa que el blanco de ZnO pulverizado ( $S_{\text{BET}} = 0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en una relación peso-volumen de 1:1 (e) presentó la mayor degradación de OG (82%). Sin embargo, al analizar la cantidad de fotocatalizador empleado en cada una de las reacciones de degradación, utilizando el material en polvo y en película, se observó lo siguiente: en la reacción con polvo se dispersaron 0.1g de material en la solución, mientras que en las películas utilizadas de mayor espesor (a) y (c), llega a haber como máximo 0.02g de ZnO, es decir, en estas películas se está utilizando 5 veces menos material fotocatalítico. Al usar una cantidad de polvo (0.02g) similar a la que se encuentra depositada en las películas que presentan la mejor actividad fotocatalítica (a) y (c), se observa que la eficiencia alcanzada con este polvo es muy similar a la obtenida por las películas menos activas (d), superando apenas el 7 % de degradación en 24 horas. Cabe señalar que en estas películas la cantidad de material presente es de apenas 0.01 g, es decir, la mitad.

Buscando llevar a cabo una comparación en función de las características físicas medibles de las películas y el polvo, se hizo el cálculo de las tasas de degradación de los gramos de colorante degradados, por gramo de ZnO empleado y gramos de colorante degradados por m<sup>2</sup> de material, tanto en polvo como en película, para las diferentes muestras analizadas en la figura 31. Estos datos se presentan en la tabla 10.

TABLA 10  
TASAS DE DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ORANGE G CON DIFERENTES MUESTRAS DE ZnO, EN POLVO Y EN PELÍCULA.

<b>Muestra</b>	<b>Gramos de ZnO</b>	<b>g OG/g ZnO</b>	<b>Área superficial total (m<sup>2</sup>)</b>	<b>g OG/ m<sup>2</sup></b>
Polvo (e)	0.1	0.0082	0.032	0.0256
Polvo (f)	0.02	0.0035	0.0064	0.0109
Película (a)	0.02	0.0315	1.0062E-10	6,261,181
Película (c)	0.02	0.015	8.514E-11	3,523,608
Película (d)	0.01	0.0070	7.74E-11	904,393

Se puede observar la diferencia abismal que existe entre el área superficial que presentan los polvos en comparación con las películas (9 o 10 órdenes de magnitud); aunque, como se mencionó, las diferencias en los porcentajes de degradación no son tan marcadas. Esto indica que el material soportado, a pesar de tener un área superficial limitada, está degradando cantidades superiores de colorante por m<sup>2</sup> como se observa en la tabla. De todas las muestras estudiadas, las películas depositadas a 300W de potencia, sobre sustratos a temperatura ambiente (a), presentaron las tasas de degradación más altas.

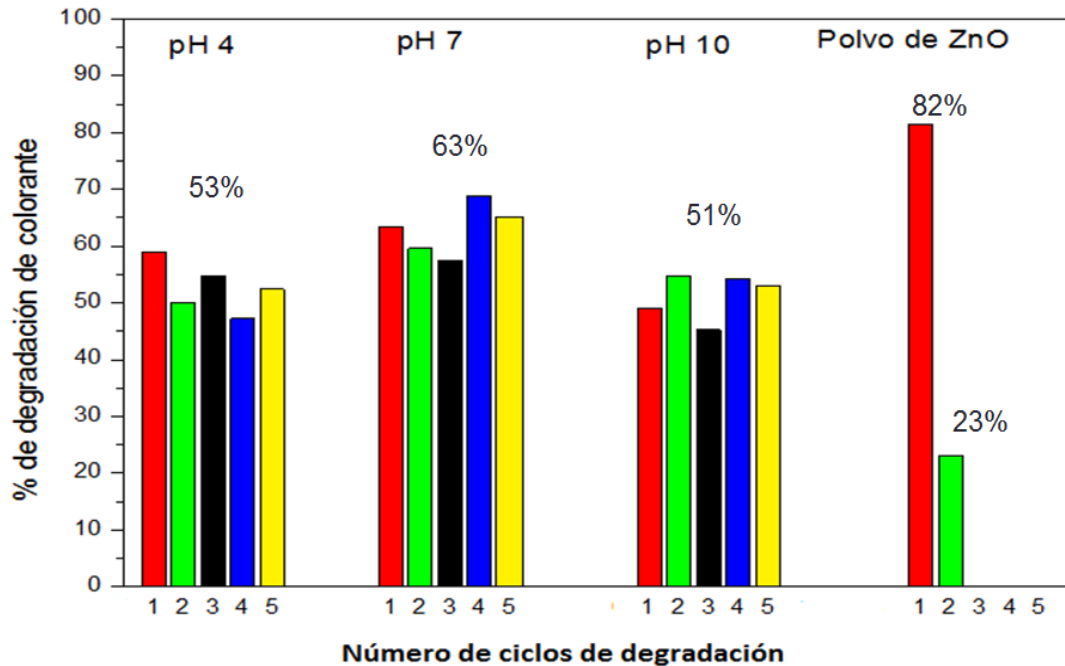
Con base en esta comparación se puede afirmar que las películas presentan mayor eficiencia (en gramos de colorante por gramo y por m<sup>2</sup> de ZnO), para la degradación fotocatalítica de orange G, que el polvo, bajo las condiciones de reacción estudiadas.

### **3.4.1 Reutilización de las películas.**

Las películas (a) de la figura 31 que presentaron la mayor actividad fotocatalítica fueron seleccionadas para realizar el resto de los experimentos. Estas películas se sometieron a 5 ciclos continuos de degradación de colorante y demostraron conservar su actividad fotocatalítica a lo largo del tiempo, lo que las hace factibles para su reutilización. Incluso en la degradación de soluciones de colorante en los que se ajustó el pH para tener condiciones ácidas y básicas, las películas se mantienen estables y la actividad fotocatalítica prevalece prácticamente invariable.

A modo de comparación, también se intentó filtrar y recuperar el polvo del blanco para su reutilización, pero esto resultó ser sumamente complicado, ya que en el proceso se perdió la mitad del material al pasar a través del filtro. Esto por supuesto afectó en la actividad fotocatalítica, la que no se pudo mantener, como en el caso de las películas. La cantidad de polvo recuperado después del segundo ciclo de fotocatalisis no fue suficiente para poder realizar un tercer ciclo. Estos resultados se presentan en la figura 34. En la que se muestran los porcentajes obtenidos para cada

ciclo de 24 horas de fotocatalisis, con las mismas películas, a diferentes valores de pH, así como los obtenidos con el material en polvo, en el mismo periodo de tiempo.



**Figura 34. Reutilización de polvos y películas.**

En esta figura se observa que, aunque la degradación lograda con el material en polvo el primer ciclo (82%) es mayor que la obtenida con las películas (mayor degradación, pH 7 ciclo 4, 69%). Sin embargo, al perderse la mitad del material en el proceso de filtrado, en un segundo ciclo de degradación, reutilizando el polvo que se logró recuperar, sólo se obtuvo un 23% de degradación, mientras las películas lograron mantener su actividad casi constante hasta por 5 ciclos. Los promedios de degradación obtenidos con las películas a los diferentes valores de pH fueron: pH 4 = 52.63%, pH 7

= 62.76% y pH 10 = 51.27, con valores de desviación estándar de 4.0, 3.9 y 3.6 respectivamente, lo que da una idea de la reproducibilidad de esta prueba.

#### **3.4.1.1 Efecto del pH.**

El valor del pH de la solución no tuvo una influencia tan marcada en la actividad fotocatalítica de las muestras. La mayor degradación se obtuvo con un pH neutro, sin embargo, tanto en condiciones ácidas como básicas, la eficiencia disminuyó solamente un 10 y un 12% respectivamente.

Generalmente, el efecto del pH en la degradación de compuestos orgánicos usando óxidos semiconductores se ha relacionado con el establecimiento de un equilibrio ácido-base, que controla las interacciones químicas que se llevan a cabo en la superficie del óxido dentro del agua <sup>[100]</sup>.

Se ha reportado que para la degradación fotocatalítica de Orange G con TiO<sub>2</sub> dopado con Sn <sup>[101]</sup> y con N <sup>[102]</sup>, la reacción se favorece a pH ácido, teniendo un máximo de eficiencia a un pH de 2, la que disminuye a medida que el pH aumenta.

En disolución, el colorante se encuentra con carga negativa, debido a que el grupo sulfonado que existe en su estructura se encuentra hidrolizado <sup>[102]</sup>. Por otro lado, el punto de carga cero del ZnO es 9; es decir, que debajo de este valor de pH, la superficie del fotocatalizador se encuentra cargada positivamente <sup>[41]</sup>. Debido a la atracción

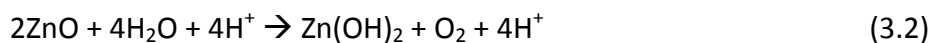
electrostática, la acidificación de la solución favorece la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador y, en consecuencia, la eficiencia en la degradación aumenta <sup>[102]</sup>.

En cambio, a pH alcalino la presencia de grandes cantidades de iones OH<sup>-</sup> en las superficies del fotocatalizador, así como en el medio de reacción, favorece la formación de radicales OH<sup>•</sup>, lo cual es uno de los factores que incrementan la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la concentración de colorante en la superficie del fotocatalizador es baja, debido al efecto de repulsión de las cargas.

De acuerdo con Roselin y Selvin <sup>[99]</sup>, a pH mayor que 10, la actividad se reduce, debido a la inestabilidad del ZnO. En un ambiente altamente alcalino, el óxido de zinc sufre de disolución, de acuerdo a la ecuación 3.1:

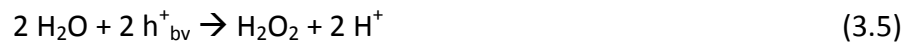


Además, existe la posibilidad de la formación de capas superficiales fotocatalíticamente inertes de Zn(OH)<sub>2</sub> por efecto de la radiación UV en medio acuoso. (ecuación 3.2)



La formación de Zn(OH)<sub>2</sub> produce baja actividad fotocatalítica, a valores de pH mayores que 10.

Por otro lado, el pH también tiene un efecto notorio en la fotocorrosión del ZnO, el cual es más susceptible a sufrir fotocorrosión anódica en medio ácido. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve (ecuación 3.3) liberando iones Zn<sup>2+</sup> al medio y formando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simultáneamente, como producto principal de la reducción de O<sub>2</sub> (ecuación 3.4) y la oxidación del agua (ecuación 3.5) <sup>[23]</sup>.



Esta descomposición se pudo corroborar por medio del análisis de espectroscopía de absorción atómica que se le realizó a la solución de colorante después de la reacción fotocatalítica. En la tabla 11 se muestran las concentraciones de zinc presentes en los restos de solución de colorante, después de los ciclos cuatro y cinco de degradación.

TABLA 11  
 CONCENTRACIÓN DE Zn EN SOLUCIÓN DESPUÉS  
 DE 4 Y 5 CICLOS DE DEGRADACIÓN.

Valor de pH	Concentración de Zn Ciclo 4	Concentración de Zn Ciclo 5
pH 4	8.4 ppm	8.7 ppm
pH 7	6.9 ppm	6.0 ppm
pH 10	3.3 ppm	4.7 ppm

Como se puede observar, las concentraciones de Zn son mayores a pH 4, lo que indica que, efectivamente, el fenómeno de fotocorrosión se favorece en medio ácido. Conforme el valor de pH se desplaza a condiciones más básicas, la cantidad de Zn presente en la solución disminuye, indicando un menor efecto de la fotocorrosión.

De acuerdo con estos resultados, y tratando de englobar todo lo que se ha reportado acerca del efecto del pH, se podría afirmar que el hecho de que la mejor actividad fotocatalítica se presente a valores neutros de pH se debe a un equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión, por efecto de las diferentes cargas que presenta el material con la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  disponibles en el medio, para la formación de las especies oxidantes (los radicales  $\text{OH}^\bullet$ ). Además, en estas condiciones de equilibrio ácido-base, el ZnO parece verse menos afectado por los efectos desestabilizantes que sufre, en condiciones de pH más extremas.

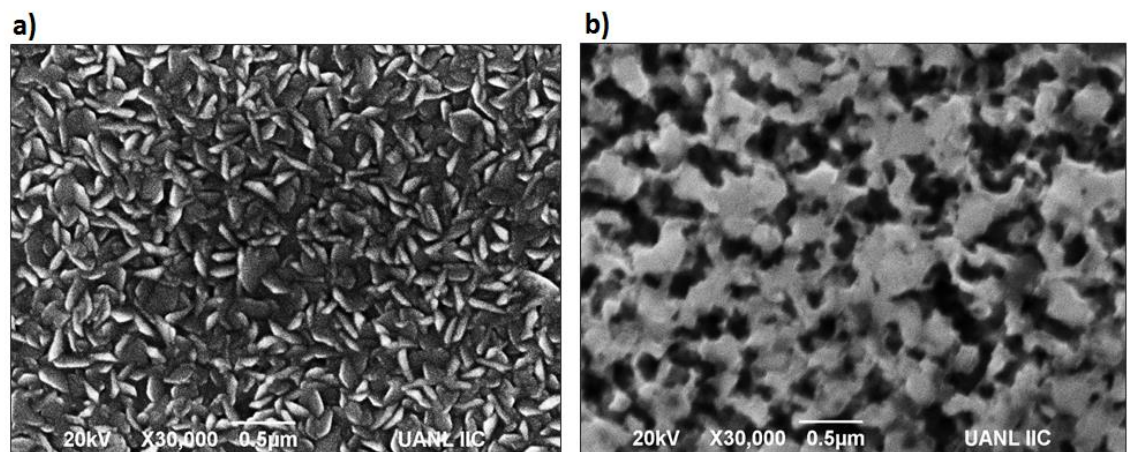


La reacción fotocatalítica no provoca ningún desprendimiento apreciable de material, el cual está fuertemente adherido a la superficie del sustrato, aún después de varios ciclos de degradación; lo cual es una característica inherente de la técnica de sputtering <sup>[14]</sup>.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la fotocorrosión en la morfología y la estructura cristalina de las películas, éstas volvieron a caracterizarse después de que se realizaran varios experimentos de degradación con ellas.

**a) Morfología superficial de las películas después de las reacciones fotocatalíticas.**

En la figura 35 se puede observar la diferencia que existe en la morfología superficial que presenta una película antes y después de haber participado en al menos 15 ciclos de reacciones fotocatalíticas a diferentes condiciones de pH.



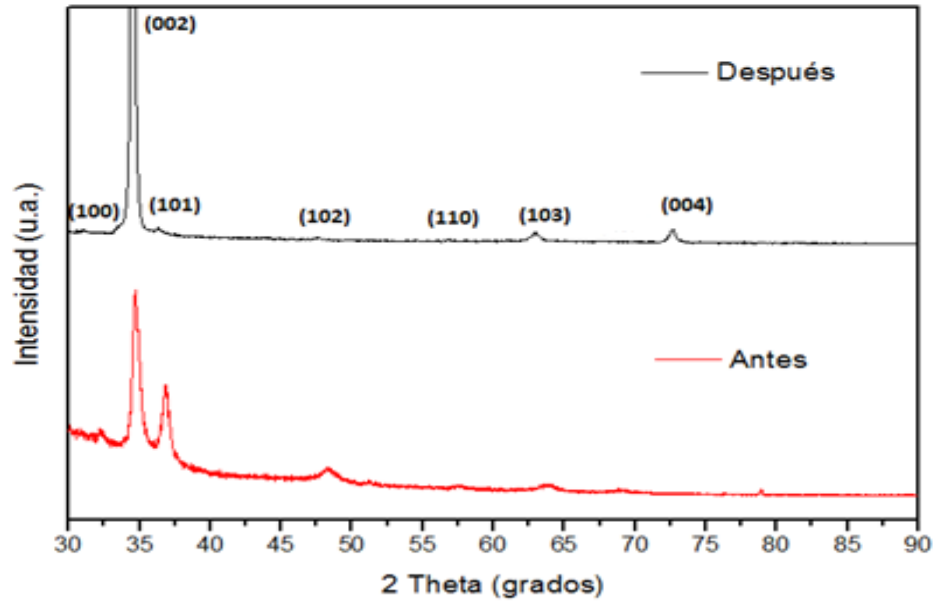
**Figura 35. Morfología superficial de las películas a) antes y b) después de varios ciclos de reacción fotocatalítica.**

La diferencia entre estas superficies es evidente y puede observarse claramente el deterioro que sufrió la película. La superficie que se observa en la figura 33b consta de partículas de ZnO sin una morfología definida, entre las cuales se puede observar una gran cantidad de poros de gran tamaño (0.5  $\mu\text{m}$ ), interconectados entre sí. Esto es una evidencia de la pérdida de material en la superficie de la película y corrobora lo observado por espectroscopía de absorción atómica.

Sin embargo, pese al deterioro superficial observado, aun después de varios ciclos de degradación, bajo todas las condiciones de pH exploradas, estas películas conservan su actividad fotocatalítica. Esto puede deberse a que, aunque parte del ZnO presente en la superficie de la película se ha perdido por efecto de la fotocorrosión, la erosión que presenta la película pudiera estar aumentando la rugosidad y el área superficial; lo que aumenta la cantidad de sitios de reacción para que el colorante se adsorba en esta superficie con morfología diferente. Este material, al ser más poroso, podría estar favoreciendo que el colorante penetre a través del espesor de la película y reaccione en la superficie de capas de ZnO más internas. Al compensar las pérdidas de material con una mayor rugosidad, área superficial y porosidad de las películas, la actividad fotocatalítica se mantiene prácticamente estable.

#### **b) Estructura cristalina de las películas después de las reacciones fotocatalíticas.**

La figura 36 muestra los difractogramas obtenidos de estas películas, antes y después de la reacción fotocatalítica.



**Figura 36. Difractogramas de las películas antes y después de la reacción fotocatalítica.**

En el difractograma que se obtuvo del material después de los ciclos de degradación no se observa ningún pico que pudiera asociarse al zinc en fase metálica, o algún otro producto de la descomposición del ZnO. Se puede observar que la intensidad del pico correspondiente al plano (002) es mucho más intensa, en comparación con el resto de los picos. Adicionalmente se observa el pico asociado al plano (004), que es equivalente al (002) y no estaba presente en la muestra antes de la reacción fotocatalítica. Esto indica que la estructura cristalina del material se mantiene y solamente se modifica la morfología superficial de la película por efecto de la fotocorrosión.

Una propiedad clave de cualquier película catalítica es que ésta debe ser mecánica y químicamente estable, manteniendo su actividad por largos periodos de tiempo. Lo que significa que una vez que el material se deposita sobre un soporte, éste debe permanecer ahí por un tiempo de operación viable, desde el punto de vista práctico y económico <sup>[14]</sup>. La fuerte adherencia que presentan las películas preparadas en esta investigación, así como el hecho de mantener su actividad fotocatalítica a pesar de sufrir el efecto de la fotocorrosión, hace que la técnica de sputtering sea una opción viable para la fabricación de materiales soportados a mayor escala y de gran durabilidad.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 Conclusiones.

- Las películas depositadas bajo atmósfera de argón están formadas por agregados de partículas aleatoriamente distribuidas sobre la superficie del sustrato, con una orientación en el plano (002) en todas las condiciones de depósito exploradas.
- El uso de temperaturas mayores a 400 °C, así como flujos de argón de 35 SCCM generan el aglomeramiento de las partículas del ZnO. Asimismo, las altas temperaturas promueven el crecimiento de las partículas.
- Se encontró que la variable que influyó más significativamente en las propiedades fisicoquímicas de las películas fue la potencia de depósito. Con el incremento de la potencia, la morfología de las películas cambia de esferas a hojuelas, que se alinean perpendicularmente a la superficie del sustrato. Además, se favorece la difracción de reflexiones adicionales al plano (002) y se incrementa la tasa de depósito de ZnO en aproximadamente el 50-60%.

- Las películas depositadas a 300 W y temperatura ambiente exhibieron la mejor actividad fotocatalítica, lo que puede asociarse a una combinación de propiedades como la presencia de planos adicionales al (002), la morfología y a la rugosidad. Además, la degradación del colorante es mayor a pH neutro.
- La actividad fotocatalítica de las películas depositadas por esta técnica se mantiene constante en al menos 5 ciclos continuos de decoloración aun cuando se presenta el fenómeno de fotocorrosión, este no tiene un efecto significativo, a corto plazo, en la reutilización de las películas.
- La técnica de sputtering es una ruta alternativa con gran potencial para la fabricación de materiales fotocatalíticos soportados a escala industrial, para su aplicación en sistemas continuos que demandan cierta durabilidad.

## 4.2 Recomendaciones.

Se recomienda:

- Explorar las condiciones de depósito, usando una mezcla de gases O<sub>2</sub> y Ar, para observar el efecto en las características de las películas, y relacionarlo de igual manera con la actividad fotocatalítica.
- Realizar pruebas para determinar la cantidad de carbón orgánico total con el objetivo de conocer el grado de mineralización del colorante.
- Evaluar el desempeño que presentan estas películas para la degradación de otros contaminantes orgánicos e incluso en la producción de hidrógeno a partir de agua.
- Explorar el efecto que tiene el ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie de la película, así como el efecto del uso de luz solar natural o simulada.

## REFERENCIAS

- [1] H. Matsui and H. Tabata, "Lateral Surface Nanowires and Quantum Structures Based on ZnO," in *Nanowire*, no. March, P. Paola, Ed. Tokyo Japan: InTech, 2010, pp. 133–152.
- [2] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, a. Teke, M. a. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [3] V. A. Coleman and C. Jagadish, "Basic Properties and Applications of ZnO," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, C. Jagadish and S. Pearton, Eds. 2006, pp. 1–20.
- [4] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology*. New Jersey USA: Noyes Publications, 1992.
- [5] A. J. Meaney, "On The Growth and Characterisation of Zinc Oxide," Dublin City University, 2010.
- [6] N. Ekem, Ş. Korkmaz, S. Pat, M. Z. Balbag, N. E. Çetin, M. Özmumcu, R. Vladoiu, and G. Musa, "ZnO thin film preparation using RF sputtering at various oxygen contents," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 3279–3282, 2008.
- [7] D. H. Mirica E. , Kowach G., Evans G., "Morphological Evolution of ZnO Thin Films Deposited by Reactive Sputtering 2004," *Cryst. Growth Des.*, vol. 4, pp. 147–156, 2004.
- [8] E. Chan y Díaz, V. Pech-Rodríguez, A. Duarte-Moller, E. Orrantia-Borunda, R. Castro-Rodríguez, I. Pérez-Quintana, and A. Iribarren, "Electrical , structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 6, no. 18, pp. 4382–4387, 2011.
- [9] N. Ekem, S. Korkmaz, S. Pat, M. Z. Balbag, E. N. Cetin, and M. Ozmumcu, "Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 5218–5222, Jun. 2009.
- [10] M. Gabás, P. Díaz-Carrasco, F. Agulló-Rueda, P. Herrero, a. R. Landa-Cánovas, and J. R. Ramos-Barrado, "High quality ZnO and Ga:ZnO thin films grown onto crystalline Si (100) by RF magnetron sputtering," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2327–2334, Aug. 2011.
- [11] J. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, and T. Minami, "Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 5, pp. 1400–1406, Dec. 2011.



- [12] H. Gómez-Pozos, J. L. González-Vidal, G. A. Torres, J. Rodríguez-Baez, A. Maldonado, M. D. L. L. Olvera, D. R. Acosta, M. Avendaño-Alejo, and L. Castañeda, "Chromium and ruthenium-doped zinc oxide thin films for propane sensing applications.," *Sensors (Basel)*, vol. 13, no. 3, pp. 3432–44, Jan. 2013.
- [13] F. A. Mahmoud and G. Kiriakidis, "Nanocrystalline ZnO thin film for gas sensor application," *J. Ovonic Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 15–20, 2009.
- [14] A. M. Ali, "Characterisation of Semi-Conductor Zinc Oxide (ZnO) thin films as Photocatalysts," University of Auckland, New Zealand, 2011.
- [15] E. García-Ramírez, "Películas delgadas de TiO<sub>2</sub>+ZnO y sus propiedades fotocatalíticas," Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [16] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [17] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems," *Catal. Today*, vol. 24, pp. 157–164, 1995.
- [18] R. M. Navarro, F. Del Valle, J. A. Villoria de la Mano, Álvarez-Galván M.C., and J. L. G. Fierro, "Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light:: Concept and Catalysts Development," in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 36, no. 09, Elsevier Inc., Ed. Madrid, Spain, 2009, pp. 111–143.
- [19] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [20] R. A. Al-Rasheed, "Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview," in *4th SWCC Acquired Experience Symposium*, 2005.
- [21] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. M. Coronado, "Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 12, p. 1231, 2009.
- [22] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications – a review," *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, p. 15, 2002.
- [23] J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solis, W. Estrada, and M. A. Blesa, "El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones," in *Solar Safe Water*, 2005, pp. 135–152.
- [24] S. Rehman, R. Ullah, a M. Butt, and N. D. Gohar, "Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–9, Oct. 2009.

- [25] C. Chen, Liu. Jiangfeng, P. Liu, and B. Yu, "Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts," *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 01, no. 01, pp. 9–14, 2011.
- [26] S. Li, Z. Ma, J. Zhang, and J. Liu, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> and ZnO in the presence of manganese dioxides," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 6, pp. 1482–1486, Mar. 2008.
- [27] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye : comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 77, no. 3, pp. 65–82, 2003.
- [28] S. O. Fatin, H. N. Lim, W. T. Tan, and N. M. Huang, "Comparison of Photocatalytic Activity and Cyclic Voltammetry of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles toward Degradation of Methylene Blue," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 9074–9084, 2012.
- [29] F. Huang, Y. Wang, J. Wu, and X. Lü, "Titanium Dioxide Nanomaterials : Basics and Design , Synthesis and Applications in Solar Energy Utilization Techniques," in *Solar Collectors and Panels, Theory and Applications*, R. Manyala, Ed. InTech, 2010.
- [30] S. R. Morrison and T. Freund, "Chemical Role of Holes and Electrons in ZnO Photocatalysis," *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 4, p. 1543, 1967.
- [31] N. Daneshvar, D. Salari, and a. . Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 317–322, Mar. 2004.
- [32] A. Akyol, H. C. Yatmaz, and M. Bayramoglu, "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 54, no. 1, pp. 19–24, Nov. 2004.
- [33] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, and R. Hamzavi, "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 226–32, May 2006.
- [34] T. Chang, Z. Li, and G. Yun, "Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO / CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method," *Nano-Micro Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 163–168, 2013.
- [35] S. K. Pardeshi and a. B. Patil, "A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy," *Sol. Energy*, vol. 82, no. 8, pp. 700–705, Aug. 2008.
- [36] D. Li and H. Haneda, "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis.," *Chemosphere*, vol. 51, no. 2, pp. 129–37, Apr. 2003.

- [37] J. R. Delgado-Balderas, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, J. M. Alfaro-Barbosa, J. M. Peralta-Hernández, and A. Hernández-Ramírez, "Remoción fotocatalítica de cromo hexavalente en residuos acuosos provenientes de laboratorios de investigación," in *Congreso Internacional de QFB 2010*, 2010.
- [38] Z. Liu, H. Bai, S. Xu, and D. D. Sun, "Hierarchical CuO/ZnO 'corn-like' architecture for photocatalytic hydrogen generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13473–13480, Oct. 2011.
- [39] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7683–7696, 2004.
- [40] A. M. Ali, E. A. C. Emanuelsson, and D. A. Patterson, "Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 97, no. 1–2, pp. 168–181, Jun. 2010.
- [41] O. Fouad, A. Ismail, Z. Zaki, and R. Mohamed, "Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 62, no. 1–2, pp. 144–149, Jan. 2006.
- [42] B. Pal and M. Sharon, "Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol – gel process," vol. 76, pp. 82–87, 2002.
- [43] Z. Zhang, M. F. Hossain, T. Arakawa, and T. Takahashi, "Facing-target sputtering deposition of ZnO films with Pt ultra-thin layers for gas-phase photocatalytic application," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 973–8, Apr. 2010.
- [44] K. B. Sundaram and a. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 295, no. 1–2, pp. 87–91, Feb. 1997.
- [45] B. Sirota, J. Reyes-Cuellar, P. Kohli, L. Wang, M. E. McCarroll, and S. M. Aouadi, "Bismuth oxide photocatalytic nanostructures produced by magnetron sputtering deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6118–6123, Jul. 2012.
- [46] D. R. Acosta, A. Martínez, C. R. Magaña, and J. M. Ortega, "Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 490, no. 2, pp. 112–117, Nov. 2005.
- [47] A. I. Martínez, D. R. Acosta, and A. a López, "Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 22, pp. S2335–S2344, Jun. 2004.
- [48] K. P. Almqvist, "Structural Characterization of Nanocrystalline Thin Films Grown by Magnetron Sputtering," University of Aarhus, Denmark, 2006.

- [49] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngerova, K. Schterevea, and E. Vavrinsky, "Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8756–8760, Oct. 2007.
- [50] D. M. G. Leite, A. L. J. Pereira, L. F. Silva, and J. H. D. Silva, "Nanocrystalline GaN and GaN : H Films Grown by RF-Magnetron Sputtering," *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 3, pp. 978–981, 2006.
- [51] "Magnetron Sputtering Technology – Angstrom Science's Sputtering Magnetron Technology." [Online]. Available: <http://www.angstromsciences.com/magnetron-sputtering-technology>. [Accessed: 03-Sep-2013].
- [52] Helmholtz Zentrum Berlin, "Reactive magnetron sputtering." [Online]. Available: [https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/reaktives-magnetron-sputtern\\_en.html](https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/reaktives-magnetron-sputtern_en.html). [Accessed: 09-Sep-2013].
- [53] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Second. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V., 1999.
- [54] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by particle bombardment*. Heidelberg Germany: Springer, 2007.
- [55] K. Saravanakumar, V. Ganesan, N. P. Lalla, C. Gopinathan, K. Mahalakshmi, and C. Sanjeeviraja, "Columnar Growth of Nanocrystalline ZnO Thin Films Prepared through RF Magnetron Sputtering," *Adv. Stud. Theor. Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 143–154, 2011.
- [56] S. Lin, J. Huang, and D. Lii, "The effects of r . f . power and substrate temperature on the properties of ZnO films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 176, pp. 173–181, 2004.
- [57] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials*. William Andrew, Inc, 2004.
- [58] A. M. Rosa, E. P. da Silva, E. Amorim, M. Chaves, A. C. Catto, P. N. Lisboa-Filho, and J. R. R. Bortoleto, "Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 370, p. 012020, Jun. 2012.
- [59] C. Besleaga, G. E. Stan, a. C. Galca, L. Ion, and S. Antohe, "Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 22, pp. 8819–8824, Sep. 2012.
- [60] W. Water and S. Chu, "Physical and structural properties of ZnO sputtered films," *Mater. Lett.*, vol. 55, no. July, pp. 67–72, 2002.
- [61] C. Pearson, "Manual del Vidrio Plano," Argentina.
- [62] J.-H. Jou, M.-Y. Han, and D.-J. Cheng, "Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 9, p. 4333, 1992.

- [63] K. Saravanakumar, K. Arts, C. Gopinathan, K. Mahalakshmi, V. Ganesan, V. Sathe, K. Road, and C. Sanjeeviraja, "XPS and Raman Studies on ( 002 ) Oriented Nanocrystalline ZnO Films Showing Temperature Dependent Optical Red Shift," *Adv. Stud. Theor. Phys.*, vol. 5, no. 4, pp. 155–170, 2011.
- [64] S. Flickyngerova, K. Shtereva, V. Stenova, D. Hasko, I. Novotny, P. Sutta, and E. Vavrinsky, "Structural and optical properties of sputtered ZnO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 12, pp. 3643–3647, Apr. 2008.
- [65] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, and T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnO x films : control of self-texture," *J. Cryst. Growth*, vol. 130, pp. 269–279, 1993.
- [66] Z. Li and W. Gao, "ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 7–8, pp. 1363–1370, Mar. 2004.
- [67] J. M. Camacho, A. Iribarren, and E. C. Díaz, "Structural , optical and electrical properties of ZnO thin films grown by radio frequency ( rf ) sputtering in oxygen atmosphere," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 6, no. 29, pp. 6660–6663, 2011.
- [68] K. Keadaan, P. Terhadap, and M. Permukaan, "Effects of Annealing Conditions on the Surface Morphology and Crystallinity of Sputtered ZnO Nano Films," *Sains Malaysiana*, vol. 40, no. 3, pp. 209–213, 2011.
- [69] S. Bensmaine, L. Le Brizoual, O. Elmazria, and B. Assouar, "The effects of the deposition parameters of ZnO thins films on their structural properties," *J. Electron Devices*, vol. 5, pp. 104–109, 2007.
- [70] W. Huang, "C-axis Oriented ZnO Piezoelectric Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Saw Filters," *Proc. 2nd Int. Conf. Comput. Appl. Syst. Model.*, pp. 217–220, 2012.
- [71] B. J. Jin, H. S. Woo, S. Im, S. H. Bae, and S. Y. Lee, "Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169–170, no. null, pp. 521–524, Jan. 2001.
- [72] Paraguay F., W. Estrada, D. R. Acosta, E. Andrade, and M. Miki-yoshida, "Growth , structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 350, pp. 192–202, 1999.
- [73] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi, and H. Watanabe, "ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method," *J. Cryst. Growth*, vol. 214–215, no. null, pp. 77–80, Jun. 2000.
- [74] D. K. Murti and T. L. Bluhm, "Preferred Orientation of ZnO fils controlled by R.F. Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 87, pp. 57–61, 1982.

- [75] Y. Yoshino, K. Inoue, M. Takeuchi, and K. Ohwada, "Effects of interface micro structure in crystallization of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering," *Vacuum*, vol. 51, no. 4, pp. 601–607, Dec. 1998.
- [76] Y. Kajikawa, "Texture development of non-epitaxial polycrystalline ZnO films," *J. Cryst. Growth*, vol. 289, no. 1, pp. 387–394, Mar. 2006.
- [77] J. H. Zeng, B. Bin Jin, and Y. F. Wang, "Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 472, no. 1–3, pp. 90–95, Apr. 2009.
- [78] T. M. Parker, N. G. Condon, R. Lindsay, F. M. Leibsle, and G. Thornton, "Imaging the polar (000-1) and non-polar (10-10)0 surfaces of ZnO with STM," *Surf. Science*, vol. 415, pp. 3–7, 1998.
- [79] S. Singh, R. S. Srinivasa, and S. S. Major, "Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of ZnO thin films deposited by reactive rf magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8718–8722, Oct. 2007.
- [80] H. W. Kim and N. H. Kim, "Structural studies of room-temperature RF magnetron sputtered ZnO films under different RF powered conditions," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 103, no. 3, pp. 297–302, Oct. 2003.
- [81] D.-K. Hwang, K.-H. Bang, M.-C. Jeong, and J.-M. Myoung, "Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p–n homojunction," *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 3–4, pp. 449–455, Jul. 2003.
- [82] D. Song, "Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 13, pp. 4171–4178, Apr. 2008.
- [83] C. R. Aita, a. J. Purdes, K. L. Lad, and P. D. Funkenbusch, "The effect of O<sub>2</sub> on reactively sputtered zinc oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 10, p. 5533, 1980.
- [84] X. H. Li, A. P. Huang, M. k. Zhu, S. L. Xu, J. Chen, H. Wang, B. Wang, and H. Yan, "Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 30, pp. 4655–4659, Dec. 2003.
- [85] S.-S. Lin, J.-L. Huang, and P. Šajgalik, "The properties of Ti-doped ZnO films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 2–3, pp. 286–292, Feb. 2005.
- [86] Z. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004.
- [87] B. Huang, J. Li, Y. Wu, D. Guo, and S. Wu, "Optical constants of transparent ZnO films by RF magnetron sputtering," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 8–9, pp. 1316–1318, Mar. 2008.

- [88] X.-R. Xu and X.-Z. Li, "Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 105–111, Mar. 2010.
- [89] J. Xie, Y. Li, W. Zhao, L. Bian, and Y. Wei, "Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies," *Powder Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 140–144, Feb. 2011.
- [90] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, and S. L. Suib, "ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, Jul. 2009.
- [91] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, and Y. Chen, "Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 62, no. 3, pp. 727–732, Sep. 2008.
- [92] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol–gel dip-coating method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 275–280, Jan. 2013.
- [93] G. Kenanakis, Z. Giannakoudakis, D. Vernardou, C. Savvakis, and N. Katsarakis, "Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 34–38, Apr. 2010.
- [94] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, and T. Ratana, "Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol–gel method," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 17, pp. 5561–5567, Jun. 2012.
- [95] Z. R. Tian, J. a Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. a Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu, "Complex and oriented ZnO nanostructures," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 821–6, Dec. 2003.
- [96] O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold, "STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) surfaces," *Surf. Sciene*, vol. 519, pp. 201–217, 2002.
- [97] Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara, and T. Shirakashi, "Photocatalytic ZnO films prepared by anodizing," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 442, no. 1–2, pp. 1–3, Jan. 1998.
- [98] A. B. Patil, K. R. Patil, and S. K. Pardeshi, "Enhancement of oxygen vacancies and solar photocatalytic activity of zinc oxide by incorporation of nonmetal," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 12, pp. 3273–3279, Dec. 2011.
- [99] L. S. Roselin and R. Selvin, "Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 16 Dye in a ZnO Coated Thin Film Flow Photoreactor," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 251–258, Apr. 2011.

- [100] R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, and a. Agostiano, "UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 60, no. 1–2, pp. 1–11, Sep. 2005.
- [101] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, and L. Qiao, "Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 241–246, Dec. 2006.
- [102] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, and G. Wang, "Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 312–9, Jun. 2008.



# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Rubén Ahumada Lazo**

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

**Tesis:** CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZnO POR SPUTTERING PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS

**Campo de Estudio:** Ingeniería Ambiental

**Biografía:**

Nacido en Chihuahua, Chihuahua el 13 de Marzo de 1989, hijo de Rubén Ahumada Salaiz y Blanca Alicia Lazo Salinas.

**Educación:**

Ingeniero Químico  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de Chihuahua  
Agosto 2007 – Diciembre 2011

**Experiencia Profesional:**

Asistente de Investigación, Departamento de Ecomateriales y Energía, Instituto de Ingeniería Civil. Enero 2012-Abril 2014

**Presentaciones en eventos Internacionales:**

**Synthesis of ZnO-M (Ag, Fe, Cu) by low-energy ball milling process as antibacterial material.** Rubén Ahumada-Lazo, Christian Gómez-Solís, Isaías Juárez-Ramírez, Leticia M. Torres-Martínez, Mayra Z. Figueroa-Torres. Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. Octubre 2012.