



*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*  
*Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.*

---

*Área Académica de Matemáticas y Física*

---

Análisis de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por spin-coating

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :**

**LICENCIADO EN FÍSICA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**P R E S E N T A :**

**Joe Felipe Espinoza Castañeda**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**Dr. Mario Pérez González**

**Dra. Margarita Lizeth Alvarado Noguez**

Mineral de la Reforma Hgo.  
Julio 2025





Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de julio de 2025

Número de control: ICBI-D/1212/2025

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada **Joe Felipe Espinoza Castañeda**, quien presenta el trabajo de titulación "**Análisis de las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por spin-coating**", ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

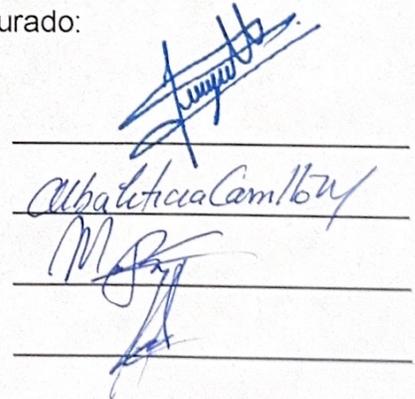
A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dra. Margarita Lizeth Alvarado Noguez

**Secretario:** Dra. Alba Leticia Carrillo Monteverde

**Vocal:** Dr. Mario Pérez González

**Suplente:** Dr. Abel Jiménez Jiménez



Four horizontal lines with handwritten signatures in blue ink above them, corresponding to the names listed on the left.

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

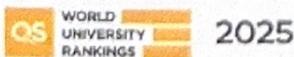
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI

GVR/YCC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx



# Agradecimientos

En este espacio me gustaría expresar mi agradecimiento a cada una de las entidades y personas que, de alguna u otra forma, han contribuido durante todo el proceso de realización de este trabajo.

- Al SECIHTI (CONAHCyT), por brindar apoyo económico mediante la beca CONAHCyT-SNI bajo el programa “Ayudantes de Investigador Nacional Nivel III”. Este trabajo fue apoyado por el CONAHCyT y por el PROMEP-SEP (proyectos 205733, UAEH-PTC-826, ID 246760, Apoyo a profesores con Perfil Prodep).
- A la UAEH, por brindar los espacios, recursos e instalaciones necesarios para la realización tanto de procedimientos experimentales como teóricos.
- Al CINVESTAV, por facilitar el acceso a sus laboratorios, insumos y equipos, fundamentales para el desarrollo de esta investigación.
- Al Dr. Mario Pérez González, mi asesor, por compartir su valioso tiempo, conocimiento, experiencia y por guiarme en cada una de las etapas de este trabajo.
- A la Dra. Margarita Alvarado Noguez, mi co-asesora, por su valiosa guía y experiencia, que contribuyeron a enriquecer cada una de las etapas de este proyecto.
- Al Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, Dr. Ángel Guillén Cervantes, Ing. Marcela Guerrero, Dr. Alfredo Cruz Orea y Dr. Jaime Santoyo Salazar, por su apoyo en la realización de mediciones mediante XPS, SEM, EDS, PAS y XRD. Además, al Dr. Tonatiuh Matos Chassin por su apoyo en la obtención de la beca Ayudantes del SNI-III.

- A mis sinodales, la Dra. Alba Leticia Carrillo Monteverde y el Dr. Abel Jiménez Jiménez, por su tiempo, disposición y valiosas observaciones, las cuales fueron indispensables para el fortalecimiento de este trabajo.
- A Dios y a la vida, por permitirme estar en este momento y poder disfrutarlo en la compañía de grandes profesionistas y seres humanos.
- Quiero agradecer también a las personas más importantes de mi vida. En primer lugar, a mi madre, Georgina, por ser un ejemplo para mí, siempre incansable y dispuesta. También por todo su amor y apoyo incondicional, fundamentales en cada momento de mi vida. A mis hermanos, Jorge y Jesús, por todo lo que han hecho por mí, por sus enseñanzas y por cuidar de mí. No puedo sino agradecer que sean mi familia. Siempre estarán conmigo y en mi corazón.
- A mis perritos, Güero, Muñe, Pinky, Hachi y Nena, por su amor incondicional, acompañarme y por llenar mis días con su alegría.
- No hay forma de pasar por alto a mis amigos y excelentes personas, Jonathan, Rafael, Alfredo y Harold. Desde el corazón les agradezco por su apoyo, el cual ha ido más allá del ámbito académico. Gracias por sus consejos, sus palabras, las cuales han influido profundamente en mí y en mi forma de ver y vivir las cosas. Sin duda, su presencia en mi vida se ha convertido en una de las cosas más valiosas para mí. Gracias también por compartir su valioso conocimiento y, sobre todo, por el tiempo y los valiosos momentos que hemos compartido.
- También quiero agradecer a mis demás compañeros, en especial a Andrea y Julio, por siempre mostrarse dispuestos a ayudar, por sus valiosos consejos y, de igual forma, por el tiempo y anécdotas que hemos compartido.
- A mis profesores, por su dedicación y tiempo, que fueron indispensables en mi desarrollo individual, colectivo y profesional.

# Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	ix
Abstract	xi
Resumen	xiii
Introducción	xv
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea . . . . .	1
1.2. Óxido de Zinc (ZnO) . . . . .	3
1.3. Magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	4
1.4. Curcumina . . . . .	6
1.5. Síntesis de Semiconductores . . . . .	7
1.5.1. Proceso Sol-gel . . . . .	8
1.5.1.1. Spin-coating . . . . .	9
1.5.2. Método de co-precipitación . . . . .	9
<b>2. Fundamentos de las Técnicas experimentales</b>	<b>11</b>
2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	11
2.2. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) . . . . .	13
2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .	15
2.4. Espectroscopía ultravioleta, visible, infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) . . . . .	17

2.5. Espectroscopía fotoacústica (PAS) . . . . .	19
2.6. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	20
<b>3. Métodos experimentales</b>	<b>23</b>
3.1. Limpieza de sustratos . . . . .	23
3.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita . . . . .	24
3.3. Depósito de películas delgadas . . . . .	25
3.3.1. Síntesis de películas delgadas por spin-coating . . . . .	25
3.3.2. Tratamiento térmico de películas delgadas . . . . .	27
3.4. Caracterización de semiconductores . . . . .	28
3.5. Actividad fotocatalítica . . . . .	30
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>33</b>
4.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	33
4.2. Espectroscopía UV-Vis-NIR . . . . .	39
4.3. Espectroscopía fotoacústica (PAS) . . . . .	45
4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	51
4.5. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) . . . . .	55
4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .	58
4.7. Actividad fotocatalítica . . . . .	67
<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>73</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>

# Índice de figuras

1.1. Representación del mecanismo de la fotocatalisis. Imagen adaptada de [4]. . . . .	2
1.2. Representación de la estructura cristalina hexagonal del ZnO. Imagen extraída de [10]. . . . .	4
1.3. Representación de la estructura cristalina de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	5
1.4. Estructura de la curcumina, (a) enol y (b) ceto. . . . .	7
1.5. Representación del proceso de depósito de películas delgadas por <i>spin-coating</i> . . . . .	9
2.1. Diagrama de la estructura de un equipo SEM. Imagen extraída de [30]. . . . .	12
2.2. Representación del proceso de emisión de rayos X característicos. . . . .	14
2.3. Diagrama representativo del funcionamiento de un equipo XPS. Imagen adaptada de [35]. . . . .	16
2.4. Diagrama del funcionamiento de un equipo UV-Vis-NIR. . . . .	17
2.5. Diagrama del funcionamiento de un espectrómetro fotoacústico. . . . .	19
2.6. Diagrama del funcionamiento de un difractómetro. . . . .	21
3.1. Proceso para la síntesis de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a) Preparación de los reactivos, (b) Preparación del matraz de tres cuellos, (c) Precipitación de las nanopartículas y (d) Etapa de secado mediante liofilización. . . . .	24
3.2. <i>Spin-coater</i> casero empleado para la síntesis de películas delgadas. . . . .	26
3.3. Películas delgadas sintetizadas por <i>spin-coating</i> . De izquierda a derecha se observan las muestras: ZnO (control), ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO-Curcumina y ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. . . . .	26

3.4. Películas delgadas de ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO-Curcumina ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina (de izquierda a derecha) con tratamiento térmico a (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C. . . . .	27
4.1. Difractogramas de las películas delgadas con tratamiento térmico de 100, 150, 200 y 500 °C para (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. . . . .	34
4.2. Patrones XRD de cada una de las películas calcinadas a 500 °C junto con las señales teóricas del ZnO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . El inset muestra el desplazamiento del plano cristalino (101). . . . .	35
4.3. Espectros de absorbancia por muestra (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. . . . .	40
4.4. Espectros de absorbancia de acuerdo a la temperatura de calcinación (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C. . . . .	41
4.5. Espectros resultantes de la ecuación de <i>Tauc</i> (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina donde se muestran los valores de <i>bandgap</i> para las películas con tratamiento térmico a 500 °C obtenidos a través del ajuste lineal. Mientras que (d) muestra la variación del <i>bandgap</i> . . . . .	42
4.6. Valores estimados para el <i>bandgap</i> . Incisos (a)-(c) corresponden a la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , mientras que (d)-(f) a ZnO-Curcumina y (g)-(i) a ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. En cada caso es calcinación a 100, 150 y 200 °C. . . . .	44
4.7. Espectros fotoacústicos por muestra (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. . . . .	46
4.8. Espectros de absorbancia por temperatura de calcinación (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C. . . . .	47
4.9. Curvas resultado de aplicar la ecuación de <i>Tauc</i> a los espectros fotoacústicos de las películas (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina con tratamiento térmico a 500 °C. Mientras que (d) muestra la variación del <i>bandgap</i> entre las muestras. . . . .	48

4.10. Valores estimados para el <i>bandgap</i> . Incisos (a)-(c) corresponden a la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , mientras que (d)-(f) a ZnO-Curcumina y (g)-(i) a ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. En cada caso es calcinación a 100, 150 y 200 °C. . . . .	50
4.11. Imágenes por SEM de la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico a 500 °C. Con aumento de (a) x5000, (b) x30,000, (c) x50,000 y (d) x100,000. . . . .	52
4.12. Histograma de la distribución del tamaño de partícula obtenida mediante el análisis con <i>ImageJ</i> de la película delgada ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> calcinada a 500 °C. . . . .	53
4.13. Imágenes por SEM de las películas delgadas (a) ZnO-Curcumina y (b) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico a 500 °C. . . . .	54
4.14. Caso ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tratada a 500 °C durante 2 h. (a) Imágenes SEM de la región de medición y (b) Espectros EDS. . . . .	56
4.15. Cambio en la región de análisis para la película ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> tratada a 500 °C durante 2 h. (a) Imagen SEM donde se muestra la zona de medición y (b) Espectro EDS. . . . .	57
4.16. Espectros XPS (a) Inspección y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Zn 2p para la película delgada de ZnO-Curcumina calcinada a 500 °C. . . . .	59
4.17. Espectros XPS de (a) Inspección y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Fe 2p y (e) Zn 2p para la película ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina con tratamiento térmico a 500 °C. . . . .	63
4.18. Zona del espectro utilizada para determinar el VBM de las películas delgadas (a) ZnO-Curcumina y (b) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina, ambas con tratamiento térmico a 500 °C. . . . .	67
4.19. Diagrama representativo de las condiciones iniciales para las pruebas de degradación del azul de metileno. . . . .	68
4.20. Absorbancia (a) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnO-Curcumina, (c) ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina y (d) Concentración de azul de metileno. . . . .	69



# Índice de tablas

1.1. Óxidos de Hierro. Adaptado de [12] . . . . .	5
4.1. Plano cristalográfico, posición, distancia interplanar y FWHM de la muestras calcinadas a 500 °C. . . . .	37
4.2. Tamaño promedio y estrés interno de las películas delgadas con tratamiento térmico a 500 °C. . . . .	38
4.3. Valores estimados para el <i>bandgap</i> de cada muestra según su temperatura de calcinación, obtenidos por UV-Vis-NIR. . . . .	43
4.4. Valores de <i>bandgap</i> obtenidos para cada muestra según su temperatura de calcinación obtenidos por medio de PAS. . . . .	49
4.5. Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la región de medición mostrada en la Figura 4.14 (a) de la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> calcinada a 500 °C. NA es el número atómico. . . . .	55
4.6. Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la región de medición mostrada en la Figura 4.14 (b) de la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> calcinada a 500 °C. . . . .	55
4.7. Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la segunda región de medición para la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	57
4.8. Correspondencia entre los orbitales y números cuánticos. . . . .	58
4.9. Deconvoluciones de la muestra ZnO-Curcumina calcinada a 500 °C. . . . .	61
4.10. Enlaces identificados de acuerdo a los orbitales presentes en la muestra ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina. . . . .	65
4.11. Valores para el VBM de las películas delgadas calcinadas a 500 °C. . . . .	66



# Abstract

Nowadays, environmental pollution has become one of the greatest problems of our society. As a result, several technologies have been developed to address this issue, such as photocatalysis, due to its ability to decompose organic materials and convert them into simpler compounds such as  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , making it one of the most promising methods. In this work, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles in powder form, synthesized using the co-precipitation iron salt method, were added to a zinc acetate dihydrate precursor solution at a specific concentration (7.5 %). Then,  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  thin films were synthesized using the spin-coating method. The influence of thermal annealing in air at different temperatures (100, 150, 200, and 500 °C) was investigated. The effect of adding curcumin was also analyzed. Subsequently, the physicochemical properties of the films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), UV-Vis-NIR spectroscopy, Photoacoustic Spectroscopy (PAS), and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic activity of the samples was evaluated through the degradation of a methylene blue solution under UV irradiation. The photocatalytic performance of the films is discussed in terms of their physical and chemical properties.



# Resumen

En la actualidad, la contaminación ambiental se ha convertido en uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la sociedad. Como resultado, se han desarrollado diversas tecnologías para atender este problema, entre las cuales se encuentra la fotocatalisis, debido a su capacidad de descomponer materia orgánica y convertirla en compuestos más simples, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que la convierte en uno de los métodos más prometedores. En este trabajo, nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en forma de polvo, sintetizadas por el método de co-precipitación de sales de hierro se añadieron a una solución precursora de acetato de zinc deshidratado, a una concentración específica (7.5 %). Posteriormente, se sintetizaron películas delgadas de  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  mediante el método de spin-coating. Se estudió el efecto de aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de calcinación (100, 150, 200 y 500 °C) en presencia de aire. Asimismo, se analizó el efecto de añadir curcumina a las muestras. Las propiedades fisicoquímicas de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía UV-Vis-NIR, espectroscopía fotoacústica (PAS) y difracción de rayos X (XRD). La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó a través de la degradación de una solución acuosa de azul de metileno bajo irradiación UV. El desempeño de las películas se discute en términos de sus propiedades físicas y químicas.



# Introducción

La sociedad actual se encuentra en un punto crucial, ya que no solo se enfrenta al problema de preservar los recursos naturales, sino que también busca reparar los daños provocados al ambiente producto de las actividades humanas. Para atender este asunto, se ha optado por implementar diversas estrategias, entre ellas, el uso y desarrollo de tecnologías. Por ejemplo, en el tratamiento de agua se han implementado diversas técnicas para remover contaminantes, entre las cuales se incluyen los procesos avanzados de oxidación, la absorción, la biodegradación, entre otros. En este mismo contexto, el estudio de materiales a escalas cada vez más pequeñas ha demostrado ser una alternativa prometedora, debido al gran impacto que ha tenido en diversas áreas, entre ellas la industria energética, con la síntesis de materiales fotocatalizadores, capaces de aprovechar de manera más eficiente la radiación solar, así también su uso para la producción de hidrógeno. Esto se debe no sólo porque a tales escalas aparecen características adicionales únicas, sino también que permiten utilizar los recursos disponibles de manera más eficiente. En la búsqueda de soluciones a problemas de contaminación es fundamental que, a su vez, los métodos empleados no generen por sí mismos un problema adicional. En este sentido, técnicas como la fotocatalisis heterogénea han crecido en popularidad dado su bajo costo, viabilidad y bajo índice de residuos tóxicos en comparación a otros métodos. Este proceso se basa en la producción de reacciones de oxidación y reducción, capaces de descomponer material orgánico y convertirlo en compuestos más simples, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Para lograrlo, se requieren materiales capaces de iniciar el proceso de fotocatalisis, siendo los materiales semiconductores particularmente adecuados para este propósito. Una de las principales razones radica en su disposición de bandas, la cual presenta una separación que permite transiciones electrónicas al absorber energía en forma de luz, dando inicio al proceso fotocatalítico. Además, inducir cambios en esta estructura mediante

el uso de nanoestructuras, dopantes o la combinación con otros materiales semiconductores puede mejorar significativamente sus propiedades. El mecanismo fotocatalítico comienza cuando el material es irradiado con luz. Si la energía es adecuada, es decir, si corresponde al valor de su banda de energía prohibida, permite que los portadores de carga ( $e^-$ ) se muevan dentro del material, brincando desde la banda de valencia a la de conducción, proceso en el cual deja un hueco ( $h^+$ ) como remanente. Este fenómeno es conocido como generación de par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ). La creación de pares puede darse a lo largo de todo el material, algunos en zonas más profundas del material, por lo que permanecen ahí atrapados y después de un tiempo terminan recombinándose, regresando a su estado inicial. Sin embargo, aquellos pares generados en la superficie del material son capaces de interactuar con el medio que los rodea. En presencia de oxígeno, los electrones pueden formar aniones superoxidantes ( $\cdot O_2^-$ ), mientras que los huecos pueden interactuar con agua para generar radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ), ambos capaces de descomponer compuestos orgánicos. Derivado de esto, a lo largo de los últimos años ha crecido el interés en mejorar y expandir la capacidad fotocatalítica de los materiales semiconductores, enfatizando el estudio de sus propiedades (estructura, tamaño, etc.), así como la implementación de técnicas como la ingeniería del *bandgap*. Por ello, en este trabajo, se estudiaron las propiedades y actividad fotocatalítica de películas delgadas sintetizadas por medio de la técnica de spin-coating, compuestas (principalmente) por óxido de zinc (ZnO) y dopadas con nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y curcumina ( $C_{21}H_{20}O_6$ ). Posteriormente, a fin de evaluar su desempeño fotocatalítico se utilizó una solución acuosa de azul de metileno. La primera parte del trabajo, la cual abarca dos capítulos, corresponde a la información teórica. El primero contiene conceptos básicos sobre fotocatalisis heterogénea, semiconductores y su síntesis, mientras que el segundo está destinado a desglosar información referente a las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades del material. Seguido del tercer capítulo, donde se proporciona una descripción sobre los procesos llevados a cabo para la síntesis de las películas delgadas. El cuarto capítulo de la tesis se destina a presentar los resultados obtenidos sobre las propiedades de las muestras y su desempeño fotocatalítico. Culminando con el capítulo 5, donde se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

# Objetivos

## Objetivo general

Sintetizar películas delgadas fotocatalizadoras basadas en ZnO, con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y curcumina, utilizando la técnica de spin-coating, para la degradación de una solución acuosa de azul de metileno bajo luz UV.

## Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina mediante el método de spin-coating.
- Estudiar el efecto del calcinamiento de las muestras a temperaturas de 100, 150, 200 y 500 °C, en presencia de aire durante 2 h.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras mediante la degradación de una solución acuosa de azul de metileno durante 2 h en presencia de luz UV.
- Analizar las propiedades morfológicas, ópticas, estructurales, electrónicas y de química superficial de las películas delgadas.



# Capítulo 1

## Marco Teórico

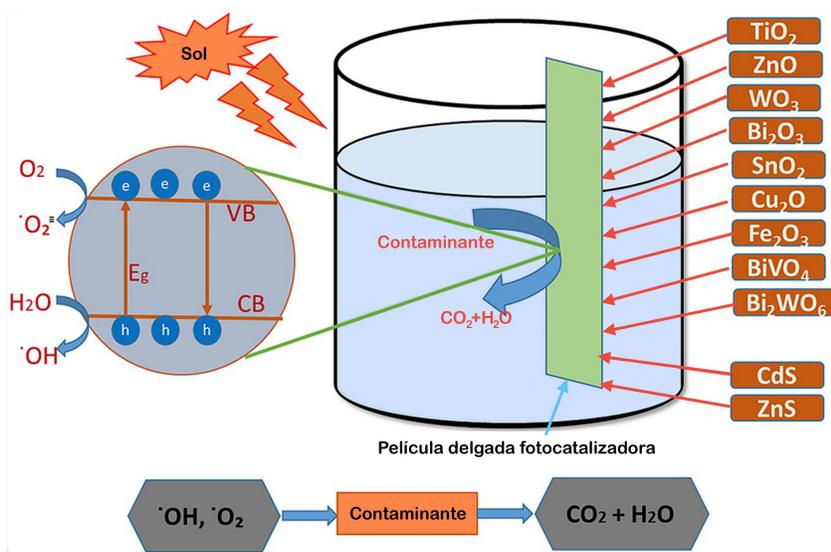
Este capítulo tiene el objetivo de presentar y desglosar los conceptos principales relacionados con la fotocatalisis heterogénea. Asimismo, se proporciona información relevante acerca de los materiales bajo estudio: óxido de zinc, magnetita y curcumina. Finalmente, se aborda el proceso de síntesis de semiconductores.

### 1.1. Fundamentos de la Fotocatalisis Heterogénea

Hoy en día, algunos de los principales retos a los que nuestra sociedad se enfrenta son la preservación de los recursos naturales y el mejor aprovechamiento de las energías limpias. Particularmente, procesos como la fotosíntesis y fotólisis han provocado una ola de investigaciones y desarrollo tecnológico enfocados en trasladar los principios detrás de estos fenómenos para el desarrollo de métodos sostenibles que den solución a problemas ambientales.

La fotólisis es un fenómeno en el que la radiación electromagnética irradiada sobre un compuesto provee la energía necesaria para causar la ruptura de los enlaces químicos, lo que a su vez puede resultar en su descomposición. Durante este proceso se ven involucrados por lo menos dos tipos de reacciones: oxidación y reducción. Por ello, a lo largo de los últimos años, los procesos asociados a este fenómeno han cobrado un creciente interés como alternativa para la eliminación de contaminantes, lo que ha impulsado la búsqueda y desarrollo tanto de métodos como técnicas que permitan producir y potenciar sus efectos [1].

A raíz de esto, surgió una técnica muy interesante, la fotocatalísis. En este proceso, se emplea un catalizador para inducir y acelerar las reacciones químicas que se producen bajo irradiación de luz, generando agentes altamente oxidantes [2]. Debido a ello, la fotocatalísis pertenece a un conjunto de técnicas denominadas procesos avanzados de oxidación, conocidos especialmente por su capacidad de degradar contaminantes orgánicos. La fotocatalísis se clasifica en dos tipos, a saber, la homogénea y la heterogénea. La primera se caracteriza por ser una única solución, es decir, tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase. Por el contrario, en la fotocatalísis heterogénea, el medio y el catalizador se encuentran en diferentes fases, siendo este último comúnmente un semiconductor [3]. En particular, las características que estos materiales posean serán de gran importancia para considerar su viabilidad, sobre todo aquellos con mejores propiedades fotocatalíticas.



**Figura 1.1:** Representación del mecanismo de la fotocatalísis. Imagen adaptada de [4].

En los materiales semiconductores existe una brecha de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), conocida como banda de energía prohibida (*bandgap*) [5]. El valor de esta banda prohibida permitirá determinar la longitud de onda mínima necesaria para excitar al fotocatalizador, ya que si esta es igual o mayor a la de su *bandgap*, se produce un fenómeno denominado creación de par electrón-hueco. Durante este proceso, los electrones del nivel más bajo de la banda de valencia son excitados por la luz de tal modo

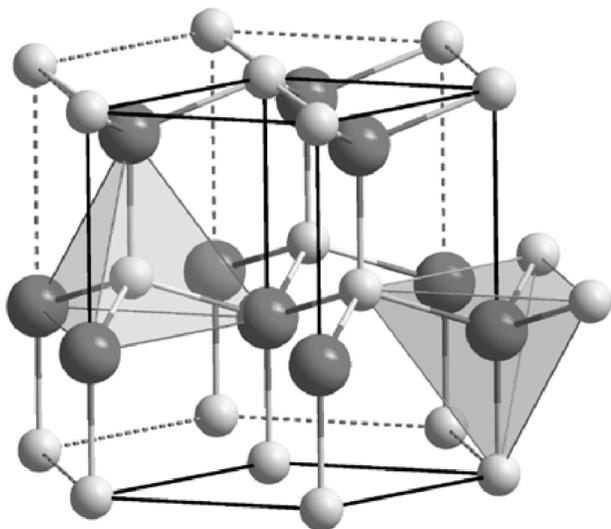
que son capaces de dar un salto al nivel más alto de la banda de conducción del material, dejando un hueco en el proceso [6].

La generación de pares electrón-hueco es un proceso que se da a lo largo de todo el material. Por un lado, tal como se ilustra en la Figura 1.1, aquellos pares generados en la superficie pueden interactuar con las moléculas que se encuentran alrededor del material, donando o recibiendo electrones, dando lugar a la formación de radicales hidroxilo y aniones superoxidantes, los cuales son capaces de degradar la materia orgánica, dejando como residuos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [4]. Sin embargo, también puede ocurrir que los electrones excitados queden atrapados dentro del fotocatalizador y, tras un tiempo, regresen nuevamente a la banda de valencia a ocupar el hueco, liberando energía en forma de luz o calor [5]. Este fenómeno, conocido como recombinación, representa un problema para la eficiencia fotocatalítica. Por ello, se han implementado diversos métodos para reducir no sólo su manifestación, sino también mejorar la eficiencia fotocatalítica de los materiales semiconductores. Entre los principales métodos utilizados se encuentra el dopaje con otros materiales (como los metales), el tamaño de partícula, el uso de heteroestructuras, entre otros [7].

## 1.2. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido metálico clasificado como semiconductor, lo que implica que sus bandas de energía se encuentran separadas. Adicionalmente, sus principales portadores de carga son electrones, por lo que pertenece al grupo de semiconductores de tipo n [8]. Además, posee características que lo convierten en una opción atractiva para su uso en diferentes áreas, por ejemplo, su uso como agente catalizador durante la fotocatálisis. Dentro de sus propiedades optoelectrónicas resalta su *bandgap* relativamente amplio de aproximadamente 3.37 eV, una gran energía de enlace (60 meV), además es transparente en la región visible y es químicamente muy estable [9].

Asimismo, el ZnO presenta algunas características adicionales como baja toxicidad, un área específica y habilidad de oxidación resaltables, lo que sumado a un precio mucho más accesible da como resultado su uso en dispositivos como celdas solares, fotodetectores y sensores electroquímicos.



**Figura 1.2:** Representación de la estructura cristalina hexagonal del ZnO. Imagen extraída de [10].

Las propiedades del ZnO pueden estar influenciadas por su tamaño y por la estructura cristalina que presente, siendo la fase *wurtzita* la más común en que se puede encontrar este material. Esta fase puede presentarse a temperatura y presión ambientales, en la que, los átomos forman una subred hexagonal compacta, donde los átomos de Zn están rodeados por 4 oxígenos formando un tetraedro, tal como se muestra en la Figura 1.2 [11].

Es necesario señalar que el ZnO puede presentar otras estructuras cristalinas al cambiar algunas condiciones. Por ejemplo, a altas presiones es posible obtener la fase sal-gema, y si la temperatura también aumenta, se puede obtener la fase cúbica. No obstante, estas dos últimas son poco frecuentes y menos estables.

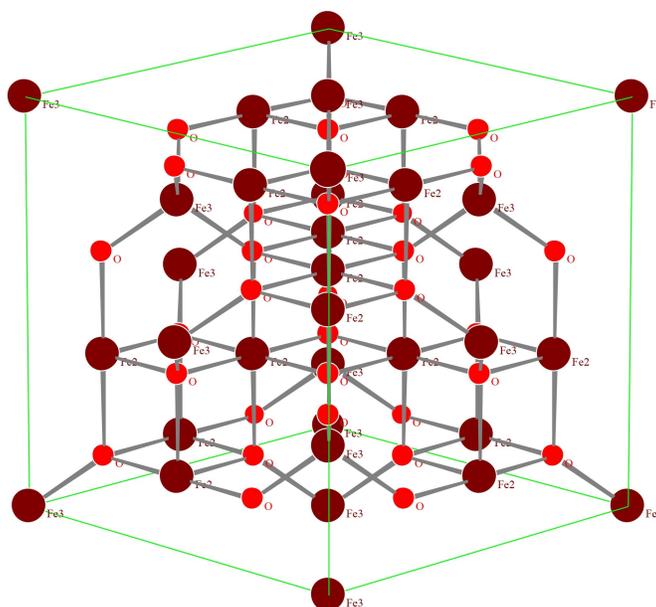
### 1.3. Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Los óxidos de hierro son compuestos que pueden ser hallados de manera natural o bien, pueden ser producidos mediante procesos artificiales, sobre todo aquellos que presentan estructuras más complejas, tales como aquellos que resultan por la interacción entre el hierro (Fe) con oxígeno (O) y/o grupos hidroxilo (OH). En la Tabla 1.1 se muestran algunos de estos compuestos resultantes.

**Tabla 1.1:** Óxidos de Hierro. Adaptado de [12]

Óxido-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Geotita ( $\alpha$ -FeOOH)	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH)	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Akaganeíta ( $\beta$ -FeOOH)	Maghemita ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Schwertmannita (Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · nH <sub>2</sub> O)	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Feroxihita ( $\delta'$ -FeOOH)	Wustita (FeO)
Ferrihidrita (Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	
Bernalita (Fe(OH) <sub>3</sub> )	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Óxidos verdes	

La magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es uno de los óxidos de hierro más comunes, la cual se encuentra compuesta por iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. En específico, las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poseen propiedades superparamagnéticas, una adsorción mejorada y una mayor eficiencia catalítica,



**Figura 1.3:** Representación de la estructura cristalina de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

razón por la cual han sido empleadas en diversas industrias, entre ellas el tratamiento de agua [13].

La estructura cristalina que presenta la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se conoce como espinela invertida (véase la Figura 1.3). Esta se encuentra constituida en parte por iones de  $\text{Fe}^{3+}$ , los cuales presentan una distribución aleatoria, con la posibilidad de encontrarse tanto en acomodos tetraédricos como octaédricos, mientras que la otra parte compuesta por los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  se encuentran en arreglos octaédricos empaquetados por los iones de oxígeno, cuatro o seis según sea el caso [14].

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  han sido empleadas en diferentes áreas como la fabricación de biosensores, en la biomedicina y medios de almacenamiento magnético, esto dado que presenta características adicionales como biocompatibilidad, reciclabilidad, baja toxicidad y accesibilidad [15].

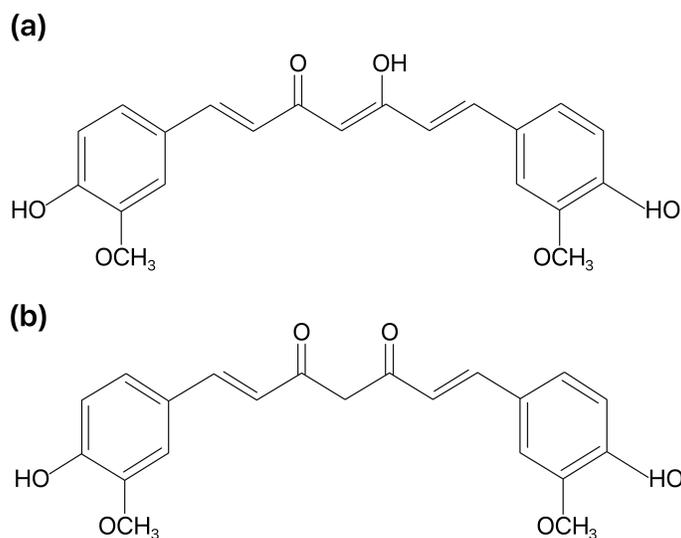
## 1.4. Curcumina

El uso de compuestos naturales es un campo de creciente interés en diferentes áreas e industrias. Un ejemplo es la cúrcuma (*Curcuma Longa*), también conocida como turmérico, una planta nativa del sudeste asiático. Esta contiene diversos compuestos fenólicos, entre los cuales la curcumina ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ) es el principal polifenol curcuminoide [16]. Debido a sus propiedades farmacológicas y químicas, ha sido empleada desde hace mucho en la medicina tradicional.

En años más recientes, la curcumina ha sido objeto de creciente investigación, especialmente por su potencial en el desarrollo de tratamientos contra el cáncer y otras enfermedades. Además, su uso se ha expandido a otras áreas, como la ciencia de materiales, donde ha sido empleada como agente fotosensibilizador, mejorando la respuesta fotocatalítica de algunos materiales [17].

Una de las principales propiedades ópticas de la curcumina es su espectro de absorción, el cual se encuentra en dos regiones del espectro electromagnético. La primera se encuentra en la región visible, con un máximo de absorción en los 430 nm. La segunda corresponde a un pico en la región ultravioleta, ubicado a 265 nm [18].

Su estructura consta de dos anillos aromáticos unidos por una cadena de 7 carbonos, además puede presentar dos estructuras tautómeras que son el enol y ceto (ver Figura 1.4), las cuales dependerán del ambiente en que se encuentre [18].



**Figura 1.4:** Estructura de la curcumina, (a) enol y (b) ceto.

En cuanto a su obtención, existen diversos métodos, dado que la curcumina puede ser extraída directamente de la planta o ser sintetizada en un laboratorio. Entre los métodos naturales se encuentran la extracción por solvente, la supercrítica con CO<sub>2</sub>, por ultrasonido, entre otros. De estas, la extracción por solvente es la más habitual. En términos generales, este proceso consiste en extraer los polifenoles al disolver cúrcuma en polvo mediante una mezcla de etanol y agua. Según lo reportado en la literatura, se ha observado una relación entre el aumento del grado alcohólico con una mayor eficiencia en la extracción de los compuestos fenólicos. Sin embargo, a concentraciones etanólicas entre 75 y 95 % no se aprecia una diferencia significativa en la extracción de compuestos fenólicos de la cúrcuma [19].

## 1.5. Síntesis de Semiconductores

Como se mencionó anteriormente, la fotocatalisis emplea semiconductores como agentes catalizadores, por lo que resulta fundamental conocer métodos que permitan sintetizarlos de

manera más eficiente. Existen diversas técnicas para su obtención, incluyendo procedimientos químicos y físicos, los cuales han permitido obtenerlos en diferentes presentaciones y formas que van desde polvos hasta películas delgadas. Este aspecto resulta especialmente relevante, ya que se ha observado que algunos materiales pueden presentar propiedades adicionales en función de algunas de sus características, tales como el tamaño, lo que a su vez amplía su área de oportunidad. Por ejemplo, las nanoestructuras de ZnO mejoran su eficiencia fotocatalítica.

Es bien sabido que, la técnica de síntesis empleada dependerá del material y también de la estructura en que se quiera sintetizar. Para ilustrar esto, durante la fabricación de películas delgadas, se realizan procesos mediante los cuales se deposita el material sobre una superficie de soporte, comúnmente un sustrato de vidrio o cuarzo. Para ello, uno de los métodos de síntesis mayormente empleado es el *sol-gel*, debido a que es sencillo de aplicar y trae consigo ciertas ventajas.

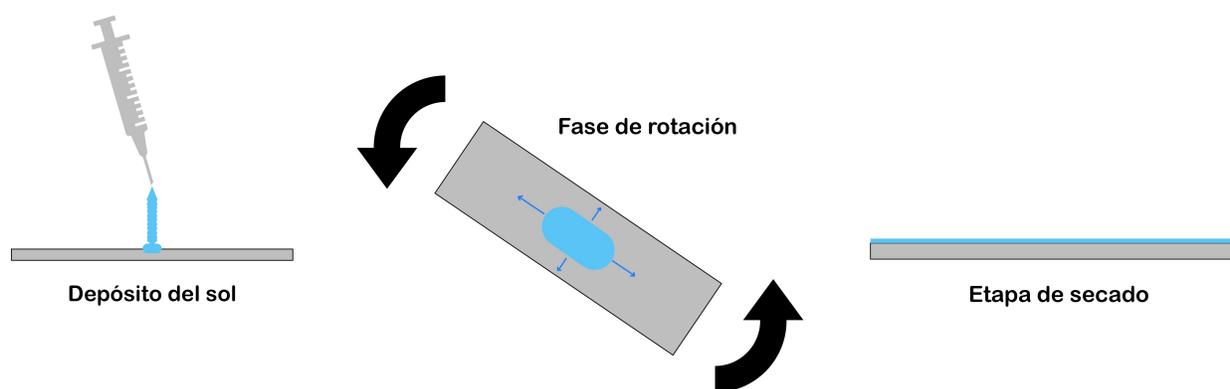
### 1.5.1. Proceso Sol-gel

Las técnicas de síntesis químicas, como su nombre sugiere, son procedimientos que consisten en la obtención de materiales mediante reacciones químicas, por lo que pueden presentar ciertas ventajas, tales como una mayor accesibilidad, facilidad para añadir dopantes. Además, es común que no requieran de equipos especializados [20]. Dentro de esta rama de procesos de síntesis se encuentra el método por *sol-gel*.

De manera general, este método consiste en el uso de precursores para formar un sol, a través de la disolución de estos en un medio apropiado. Dichos reactivos pueden ser algún tipo de sal metálica, como el acetato de zinc o, de igual manera, se pueden emplear alcóxidos [21]. Una vez formado el sol, usando agua o una base, se producen reacciones de condensación e hidrólisis, que dan lugar a la formación de una red continua de partículas, denominada gel. Después de la formación del gel, tiene lugar la fase de secado, donde la base (o agua) se evapora. Durante esta etapa pueden ocurrir cambios en la estructura del gel [22]. Finalmente, el material sintetizado puede ser sometido a una serie de tratamientos adicionales, enfocados en inducir cambios en sus propiedades. A través del tratamiento térmico, se obtienen materiales más cristalinos y menos contaminados. Es necesario señalar que, el uso de otro tipo de procedimientos dependerá de las condiciones que se deseen alcanzar [9].

### 1.5.1.1. Spin-coating

La síntesis de películas delgadas mediante el proceso *sol-gel* requiere, además, de un procedimiento de deposición. En esta etapa, el sol previamente preparado se aplica sobre una superficie de soporte, con el fin de formar una capa delgada de material. Dentro de las diversas vías para lograr esto se encuentran los métodos *dip-coating* y *spin-coating*. En el primero, el sustrato se sumerge en el sol para formar la película.



**Figura 1.5:** Representación del proceso de depósito de películas delgadas por *spin-coating*.

Por otro lado, el segundo método, que se describirá con mayor detalle a continuación, consiste en depositar el sol sobre un sustrato sometido a un movimiento giratorio. Esto genera una fuerza centrífuga que permite una distribución uniforme del material sobre la superficie, formando una capa delgada. Por la naturaleza de esta técnica, el grosor de la película estará condicionado a diversos factores como la velocidad de rotación, tipo de material (viscosidad), cantidad de material depositado, entre otras [23].

### 1.5.2. Método de co-precipitación

Así como el método *sol-gel* es ampliamente utilizado para la síntesis de películas delgadas, el método de *co-precipitación* es ampliamente empleado para la obtención de nanopartículas, dado que es bastante accesible y de bajo costo [24]. Durante este, dos o más compuestos precipitan a causa de la supersaturación de iones; los cuales se agrupan, dando lugar a la

formación de partículas [25]. A continuación, se proporciona una descripción general de los principales procedimientos implicados.

De forma análoga al método *sol-gel*, este método inicia con la preparación de una solución. Para ilustrarlo, en la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro como la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se emplean sales de hierro II y III como reactivos, que después son disueltos en un medio acuoso hasta alcanzar una solución homogénea. Para que se produzca la síntesis es necesario que las sales precipiten de manera simultánea. esto se logra añadiendo una base, lo que permite alcanzar la condición de supersaturación, donde los iones comienzan a aglomerarse, formando un cristal [26]. Las propiedades magnéticas y otras, como el tamaño de partícula, estructura y morfología, estarán estrechamente relacionadas con parámetros experimentales, tales como la temperatura, el pH, la concentración, la naturaleza de los reactivos, entre otros [1].

# Capítulo 2

## Fundamentos de las Técnicas experimentales

En este capítulo se describe de forma clara y concisa, tanto las ideas fundamentales como el funcionamiento de los equipos empleados en las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

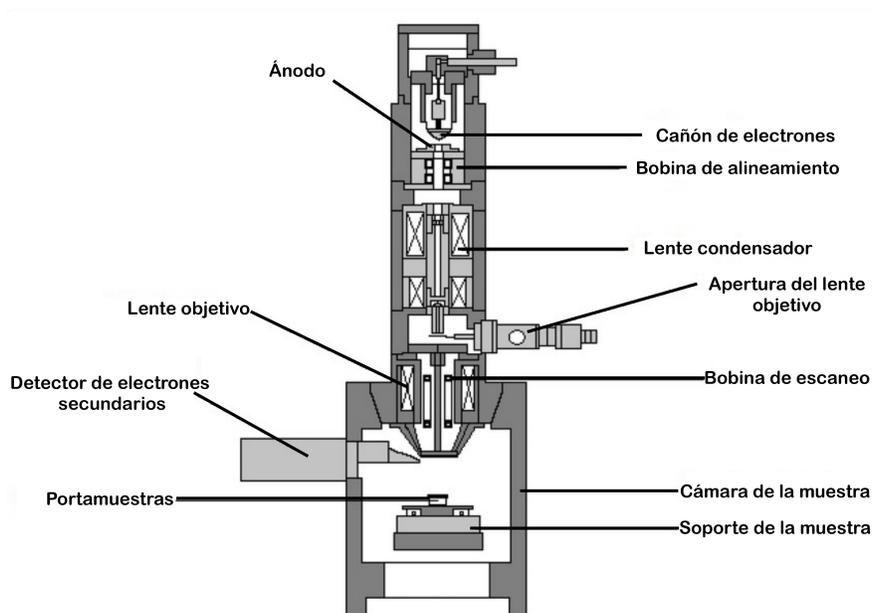
### 2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Trabajar con materiales a escalas cada vez más pequeñas puede traer consigo dificultad para determinar algunos aspectos como su tamaño, forma, distribución, entre otros. A raíz de esto, se han desarrollado avanzadas técnicas de caracterización, las cuales dependerán del tipo de material y de las propiedades que se desean cuantificar. Por ejemplo, si se desea conocer detalles acerca de la morfología de un material, se suelen emplear técnicas de microscopía. Entre ellas se encuentra la microscopía electrónica de barrido, denominada comúnmente por sus siglas en inglés como SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

A diferencia de los microscopios ópticos, que emplean un haz de luz que incide sobre la muestra a observar, el microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones que incide sobre la muestra, y a partir de la interacción que estos tengan con su superficie, podrá ser generada una imagen de la capa externa del material a partir de los electrones liberados en su superficie o bien, de los electrones incidentes retrodispersados.

En general, un microscopio electrónico de barrido requiere de una cámara de vacío para el correcto funcionamiento del equipo [27]. El motivo radica en evitar que el camino de los electrones se vea afectado y/o alterado por la presencia de partículas y moléculas en el ambiente. De este modo, dentro del equipo se dispone un montaje el cual incluye un cañón de electrones, responsable de emitir el haz por medio de un filamento, típicamente en un rango de voltaje de aceleración entre 0.5 y 30 keV [28]. Posteriormente, los electrones emitidos viajan hacia la muestra a analizar. Durante su recorrido, el haz es enfocado por un campo magnético generado por una serie de lentes electromagnéticas. Una vez que el haz se encuentra enfocado, se utilizan unas bobinas de deflexión para realizar un barrido a lo largo de toda la muestra, punto por punto, en los ejes  $x$  y  $y$ . El proceso anterior se encuentra representado en la Figura 2.1.

En el momento que los electrones interactúan con la superficie de la muestra se producen una serie de fenómenos. Entre ellos existe la posibilidad de que al impactar los electrones incidentes sean dispersados por la muestra o bien que se desprendan electrones de los orbitales más externos del átomo, recibiendo el nombre de retrodispersados y secundarios, respectivamente [29].



**Figura 2.1:** Diagrama de la estructura de un equipo SEM. Imagen extraída de [30].

Luego, los electrones son captados por una serie de sensores según su energía. Así, a medida que se realiza el barrido, los electrones captados son empleados para formar la imagen superficial de la muestra a partir de la variación en el número de electrones de cada punto. Los datos son entonces enviados a una computadora donde la información acerca de la morfología de la muestra está dada por los electrones secundarios, mientras que los retrodispersados proporcionan información acerca de números atómicos y diferencias de fase [28].

Por último, cabe destacar algunos aspectos para el montaje de las muestras. Para ello, el microscopio SEM cuenta con una segunda cámara (también en condiciones de vacío) empleada para la colocación de muestras por medio de un soporte o portamuestras. En este aspecto, también es necesario tomar algunas consideraciones para el correcto funcionamiento del equipo. Una de las principales tiene que ver con la naturaleza de las muestras. Para que el haz de electrones incida se requiere de un material con al menos un cierto grado de conductividad. Por tanto, para aquellos materiales no conductores se suelen aplicar capas delgadas de oro, platino u otros materiales para tener una superficie conductora [31]. Mientras que características adicionales, como tamaño de muestra dependen del equipo en sí.

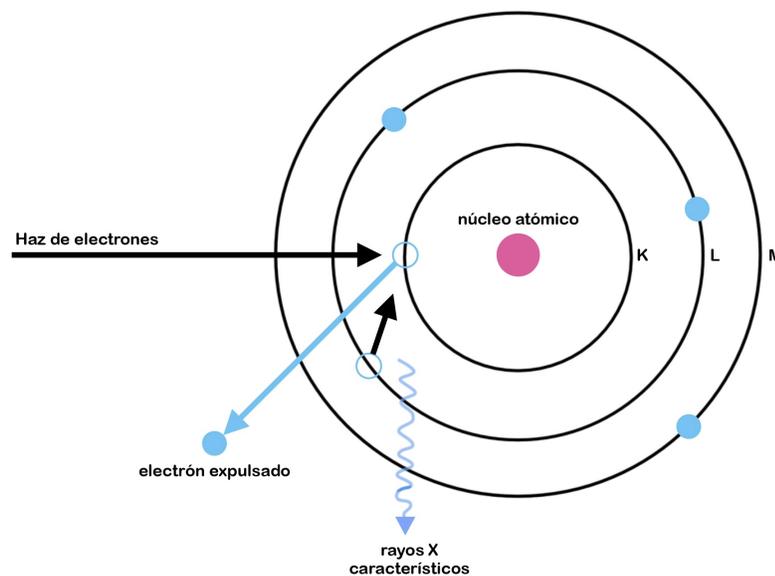
## 2.2. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

En el estudio de los materiales, además de determinar las características morfológicas, resulta de vital importancia realizar un análisis de las propiedades químicas, donde principalmente se identifican los elementos que lo constituyen. Para ello, se emplean técnicas de caracterización basadas en la interacción electromagnética con la materia, denominadas espectroscopías. A esta rama pertenece la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS por sus siglas en inglés (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

En esta técnica de caracterización, la muestra a analizar es impactada por un haz de electrones altamente energético. Durante este proceso, tal como se mencionó anteriormente, se producen diversos fenómenos, a saber, la dispersión de electrones (secundarios y retrodis-

persados), la producción de electrones Auger y la emisión de rayos X característicos, siendo estos últimos los responsables detrás del funcionamiento de la técnica [29].

Como se esquematiza en la Figura 2.2, cuando los electrones incidentes expulsan electrones de los átomos del material, provocan que se desestabilicen, entonces, electrones provenientes de niveles de energía más altos ocupan los huecos dejados, liberando la diferencia de energía en forma de rayos X característicos. La magnitud de la energía liberada dependerá de los orbitales en que este ocurriendo la transición y además será específica de cada elemento [32]. Posteriormente, la radiación emitida será captada a través de un detector de rayos X.



**Figura 2.2:** Representación del proceso de emisión de rayos X característicos.

La señal resultante se emplea para formar un espectro a partir de la energía y la intensidad (número de cuentas) de los rayos X, y a partir de esto, será posible la identificación de los elementos presentes en la muestra mediante la posición de los picos, y mediante la altura de los picos su concentración [33].

En la práctica, esta técnica suele venir incorporada a un equipo SEM, acoplado un detector de rayos X en la columna del microscopio.

## 2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

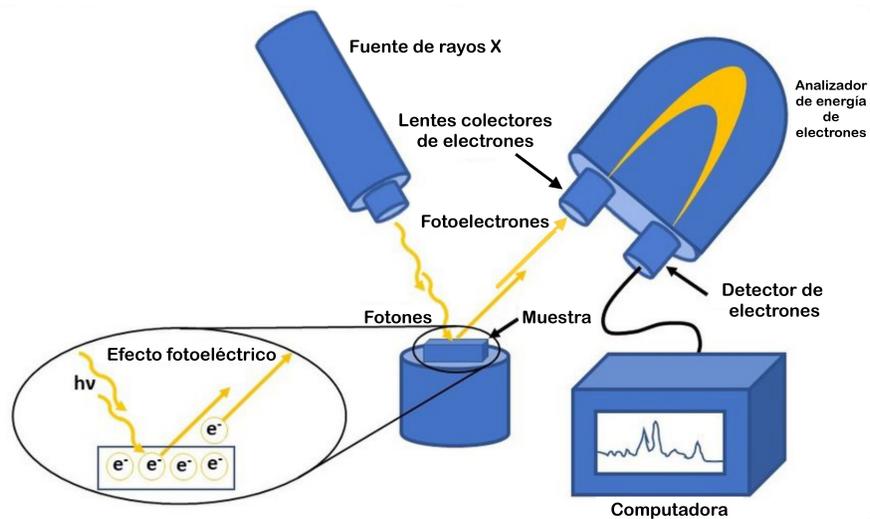
Otra de las espectroscopías utilizadas para determinar las propiedades químicas de los materiales, es la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, referida comúnmente por sus siglas en inglés como XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta técnica se basa en la irradiación de rayos X para desprender electrones de los átomos presentes en la superficie del material, lo que representa una ventaja al momento de realizar una investigación, considerando que permite analizar materiales de cualquier clase, sin necesidad de ser conductores.

Una de las principales consideraciones para el correcto funcionamiento de un equipo XPS involucra el uso de cámaras de vacío bajo condiciones de alto y ultraalto vacío, a fin de reducir la interacción de los electrones desprendidos con átomos y partículas presentes en la atmósfera que puedan modificar su trayectoria. Además, provee un ambiente que evita la contaminación de muestras.

En términos generales, el equipo utiliza una fuente de rayos X monocromática, cuya energía de operación depende del modelo, frecuentemente encontrándose en un rango entre 1253 y 1486 eV. Estos valores son adecuados para lograr resultados con mejor resolución, menor ruido de fondo y sin dañar la muestra. Además, el equipo cuenta con un analizador de electrones, el cual permite captar, contar y medir la energía de los electrones emitidos [28].

De este modo, el principio detrás de la respuesta del material al recibir la radiación yace en el efecto fotoeléctrico [20]. Este fenómeno relaciona la energía de los fotones incidentes, la función de trabajo del material (energía necesaria para remover los electrones) y la energía cinética de los electrones eyectados. Sin embargo, el modo de operar de un equipo XPS requiere de algunas consideraciones. La primera consiste en ajustar los niveles de energía del equipo y de la muestra en un marco común. En segundo lugar, la medición se realiza desde el punto de vista del detector, no desde el material.

Así, cuando el haz de rayos X emitido interactúa con los átomos en la superficie del material, transfiere parte de su energía a los electrones ligados al núcleo atómico por una energía de enlace (BE, del inglés *Binding Energy*), cuyo valor dependerá de la capa electrónica en la que se encuentren [34]. Mientras el resto de la energía se convertirá en la energía cinética



**Figura 2.3:** Diagrama representativo del funcionamiento de un equipo XPS. Imagen adaptada de [35].

de los electrones emitidos, captados por el sensor, como se esquematiza en la Figura 2.3. En este punto será necesario hacer una corrección mediante un factor denominado función de trabajo del espectrómetro, que simboliza la energía requerida para que los electrones entren al sensor [36]. El proceso descrito previamente se encuentra representado por la siguiente ecuación:

$$E_b = E_p - (E_k + \phi), \quad (2.1)$$

donde  $E_b$  es la energía de enlace entre los electrones y el núcleo atómico,  $E_p$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_k$  es la energía cinética de los electrones desprendidos y  $\phi$  es la función trabajo del equipo.

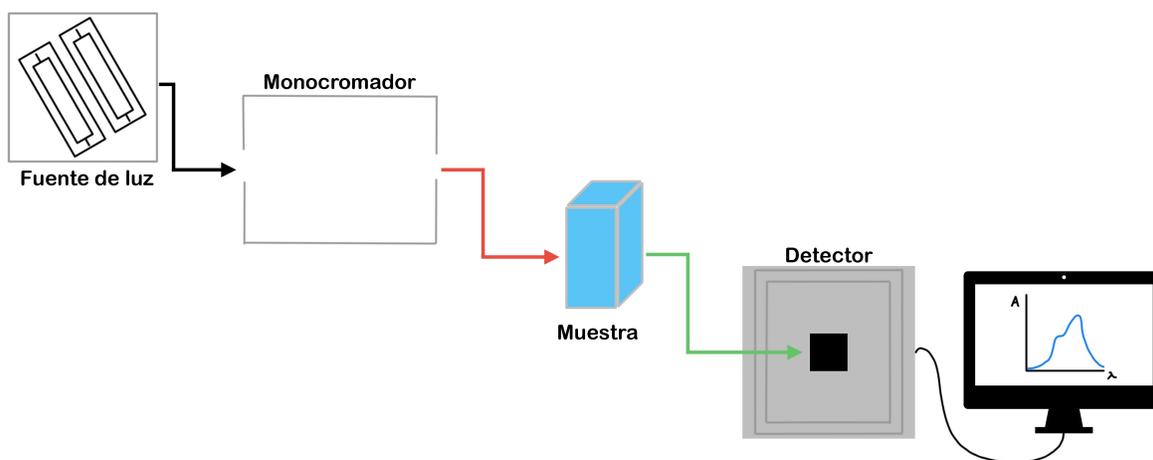
Tanto la energía de los fotones incidentes como la función de trabajo son parámetros conocidos y la energía cinética es medida directamente por el analizador. Por tanto, como se ve en la ecuación 2.1, la energía de enlace ( $E_b$ ) es la variable que se determinará experimentalmente, la cual contiene la información acerca del elemento de origen y el orbital atómico desde donde fue expulsado electrón [37].

A partir de estas mediciones, se construye un espectro XPS, en el cual cada pico corresponde a una energía de enlace específica con un determinado número (cuentas) de electrones.

Así, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de un elemento en la superficie de la muestra.

## 2.4. Espectroscopía ultravioleta, visible, infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

Igualmente importante que el análisis de las propiedades químicas y morfológicas es el estudio de las características físicas de los materiales, entre las que se incluyen propiedades ópticas. La absorbancia, transmitancia, reflectancia, entre otras, son manifestaciones directas de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia [38]. Una de las técnicas de caracterización más utilizadas para estudiar estos fenómenos y sus implicaciones es la espectroscopía ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o simplemente UV-Vis-NIR. Esta técnica presenta una serie de ventajas, entre las que destacan la rapidez de medición, accesibilidad, debido a que no requiere condiciones experimentales complejas como cámaras de vacío y, además, no es destructiva, preservando la integridad de la muestra [36].



**Figura 2.4:** Diagrama del funcionamiento de un equipo UV-Vis-NIR.

Las mediciones se llevan a cabo mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR, que incluye una fuente de luz, capaz de emitir la radiación electromagnética dentro del rango espectral

que abarca la técnica. Para ello, generalmente se emplean dos lámparas, una de deuterio para la región ultravioleta (200-400 nm), mientras que para la zona del visible e infrarrojo cercano (400-2500 nm) se utiliza una de tungsteno-halógeno. Luego, mediante un monocromador se selecciona luz de una longitud de onda determinada, la cual es enviada hacia donde se encuentra montada la muestra, usualmente en una cámara oscura, minimizado con ello el ruido provocado por fuentes de luz externas [39]. Durante este proceso, los electrones del material pueden absorber determinadas longitudes de onda, provocando transiciones electrónicas. Tras esto, la luz que no fue absorbida y atravesó la muestra es captada a través del detector, donde la señal es procesada para su interpretación, como se esquematiza en la Figura 2.4.

El modo de determinar la cantidad de radiación que ha sido absorbida consiste en comparar las señales asociadas a la intensidad de la luz, cuando viaja libremente (inicial) y cuando atraviesa la muestra (transmitida) [38]. Esta relación corresponde a la transmitancia, la cual se define a través de la ley de Bouguer-Lambert como:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kl}, \quad (2.2)$$

donde  $T$  representa la transmitancia,  $I$  es la intensidad incidente,  $I_0$  es la intensidad transmitida,  $k$  el coeficiente de absorción del medio y  $l$  es el recorrido a través de la muestra.

De este modo, a partir de la transmitancia se calcula la absorbancia del material. Definida por la ley de Beer-Lambert:

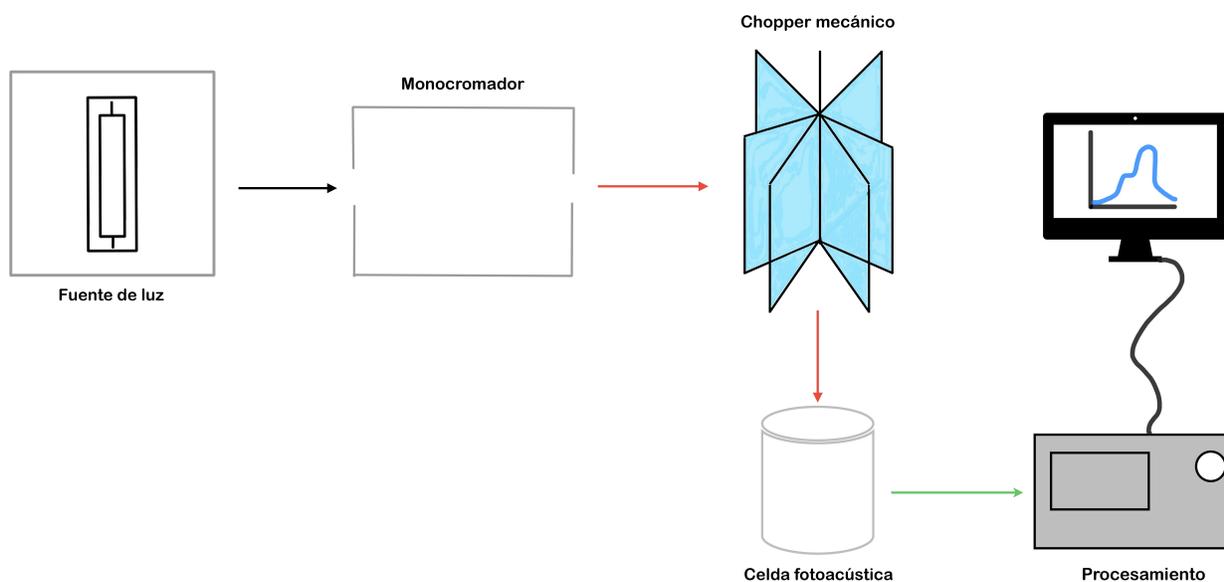
$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (2.3)$$

Idealmente, se busca que la respuesta óptica del material conste únicamente de absorción de luz. Sin embargo, en la práctica, es inevitable que tomen lugar otros fenómenos, como la reflexión o dispersión. Finalmente, el proceso se repite para cada valor de longitud de onda en el rango espectral, lo que permite construir un espectro completo.

## 2.5. Espectroscopía fotoacústica (PAS)

La espectroscopía fotoacústica, PAS por sus siglas en inglés (*Photoacoustic Spectroscopy*), es una elaborada técnica de caracterización que permite estudiar las propiedades ópticas de un material. A diferencia de otras técnicas de espectroscopía, que analizan las interacciones de la luz con la materia, PAS se basa en la medición de las variaciones de temperatura provocadas por la absorción de radiación electromagnética, lo que produce señales acústicas originadas por los cambios de presión. Por esta razón, permite estudiar materiales en diferentes formas, tales como polvos, geles, películas delgadas e incluso materiales opacos [40]. Para llevar a cabo las mediciones se utiliza un espectrómetro fotoacústico, esquematizado en la Figura 2.5, cuyo funcionamiento se describe a continuación.

El primer componente que se requiere es una fuente de luz capaz de emitir en la región espectral de interés. Para este propósito, se suele emplear ya sea una combinación lámpara-monocromador o un láser. Luego, la luz monocromada se somete a un proceso de modulación, necesario para obtener correctamente la señal fotoacústica. Este proceso se puede realizar al modular la amplitud, lo cual se consigue a través de diversos métodos. Método 1) Mecánico. Se emplea un chopper mecánico para interrumpir el camino del haz de manera periódica.



**Figura 2.5:** Diagrama del funcionamiento de un espectrómetro fotoacústico.

2) Método Eléctrico. Se modula la corriente que alimenta la fuente. 3) Método Electro-óptico. Mediante cambios en la polarización [41].

Una vez que la luz ha sido modulada, se dirige hacia la muestra, ubicada dentro en la celda fotoacústica. Esta celda consiste en una cámara cerrada y rodeada de algún gas, como el aire. Su diseño requiere utilizar materiales (como el cuarzo) y formas (comúnmente cilíndrica) que permitan contener la muestra y asegurar el libre recorrido del haz [42]. En ciertos casos, se utilizan celdas resonantes, diseñadas para amplificar la señal fotoacústica.

Cuando la luz alcanza la muestra, una parte es absorbida, cambiando los niveles de energía de los electrones, lo que puede dar lugar a transiciones electrónicas. Sin embargo, este estado excitado no es permanente y eventualmente decae a estados de menor energía, a través de procesos no radiativos que libera la energía en forma de calor. Esto es la causa del cambio en la temperatura local, lo que genera ondas acústicas a partir de los cambios de presión en el gas.

La señal producida es entonces captada por un detector acústico, usualmente un micrófono integrado en la misma celda [41]. Posteriormente, se somete a un procesamiento que involucra amplificación, filtrado y promediado. Finalmente, la información es almacenada en una computadora. Repitiendo este procedimiento para todo el rango espectral se construye un espectro completo, que relaciona la señal fotoacústica y la longitud de onda.

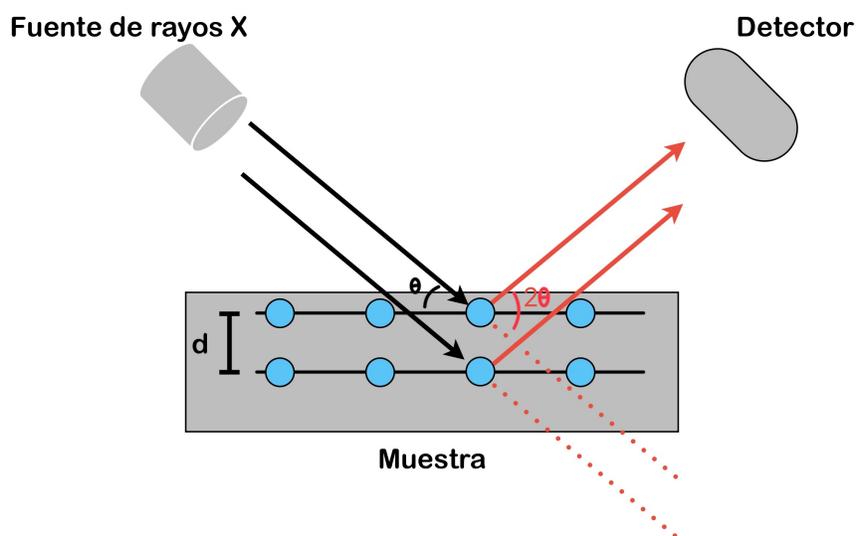
## 2.6. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de caracterización por difracción de rayos X, XRD (*X-Ray Diffraction*) es uno de los métodos más usados para analizar las diferentes fases cristalinas en un material. Además, esta técnica permite determinar algunos parámetros tales como: el grado de cristalinidad, la distancia interplanar, el tamaño de partícula, entre otros [43].

Para llevar a cabo esta técnica se utiliza un difractómetro de rayos X. El funcionamiento detrás del equipo consta, en primera instancia, en la producción de rayos X característicos. Para este propósito se utiliza un cañón de electrones que emite un haz al calentar un filamento. Posteriormente, el haz es acelerado y dirigido hacia un objetivo, usualmente de cobre. Cuando los electrones impactan el objetivo, se generan una serie de procesos, entre los cuales

el de nuestro interés es la dispersión de electrones desde las capas electrónicas de los átomos en la superficie del mismo. Esto provoca que el átomo quede inestable y los electrones en niveles de energía más altos descienden a rellenar la vacante. Durante esta transición, la diferencia de energía entre los niveles involucrados se libera en forma luz, denominada rayos X característicos [44]. El nombre que reciban será de acuerdo a los orbitales implicados en la transición. Por ejemplo, si un electrón fue expulsado desde el orbital K, y fue rellenado por un electrón del siguiente nivel se denomina rayo X  $K_{\alpha}$ . De este modo, también la energía de los rayos X será conocida.

Continuando con el procedimiento, el haz de rayos X generado es enviado a un monocromador, cuya función es seleccionar una longitud de onda específica, con el objetivo de reducir el ruido y mejorar la resolución de las mediciones. Posteriormente, el haz es dirigido hacia la cámara donde se encuentra montada la muestra. Al incidir sobre ella, parte de la radiación es difractada a causa de procesos de dispersión originados por la interacción entre la luz y los electrones de los átomos del material.



**Figura 2.6:** Diagrama del funcionamiento de un difractómetro.

La dispersión producida por cada átomo puede interferir de manera constructiva o destructiva, dependiendo de la diferencia de fase entre las ondas, determinada por diferencia de

camino. Cuando las ondas interfieren de manera constructiva, se genera un haz difractado en una dirección específica [45]. Este fenómeno está gobernado por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \tag{2.4}$$

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  representa la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Finalmente, el haz de rayos X difractado es captado por un sensor que se encuentra ubicado a  $2\theta$  respecto al haz incidente (como se representa en la Figura 2.6), cuya señal se presenta a través de picos.

A medida que el detector y, en algunos casos, la muestra, realizan un barrido angular, se registra la intensidad en función del ángulo. Esto permite formar un difractograma completo, donde los picos corresponden a las direcciones donde se cumple la condición de difracción.

# Capítulo 3

## Métodos experimentales

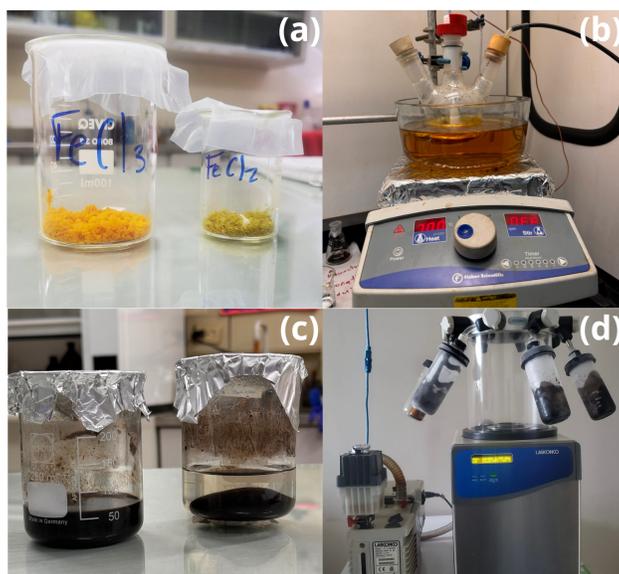
Este capítulo tiene la finalidad de describir los procedimientos realizados para la obtención y estudio de las muestras compuestas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina. Iniciando con el manejo de los sustratos, seguido de una descripción para la producción de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el posterior depósito de las películas delgadas mediante el método de *spin-coating*, tratamiento térmico y finalizando con las consideraciones referentes a las técnicas de caracterización y actividad fotocatalítica.

### 3.1. Limpieza de sustratos

El material base sobre la cual se depositaron las películas delgadas consistió en sustratos de vidrio (portaobjetos Lauka), de dimensiones de 2.5 cm × 7.5 cm, previamente sometidos a un lavado para evitar la contaminación de las muestras. El proceso de lavado constó de una serie de etapas, descritas a continuación. Primeramente, se realizó un enjuague usando agua bidestilada. Para ello, los sustratos fueron montados en un porta-sustratos de plástico (PLA) y limpiados dentro de un limpiador ultrasónico (Kepinjie) durante 20 minutos. Luego, se realizó un segundo procedimiento análogo, empleando ahora isopropanol (J.T. Baker, pureza de 99.5 %) durante el mismo lapso de tiempo. En ambos casos, los enjuagues se realizaron en condiciones normales, es decir, a temperatura ambiente y en presencia de aire. Después, se retiró el isopropanol para secar los sustratos mediante una pistola de aire convencional (tauros). Finalmente, los sustratos fueron envueltos en aluminio para mantener su limpieza.

## 3.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita

Para la obtención de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se siguió el método de coprecipitación de sales de hierro. Los procedimientos llevados a cabo se describen a continuación. Primeramente, se preparó agua desgasificada. Para ello, se vertió una cantidad de 54 mL de agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en un vaso de precipitado y se dejó burbujear durante 10 minutos en un flujo de argón ( $\text{Ar}$ ). Paralelamente, se midieron 10 mL de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 37%. Después del burbujeo, se mezclaron ambos compuestos y nuevamente se colocaron para burbujear durante 10 minutos (con  $\text{Ar}$ ). En tanto, con una balanza analítica electrónica (OHAUS) se pesaron los precursores a usar: 6.96 g de  $\text{FeCl}_3$  (Sigma-Aldrich, pureza de 97%) y 2.52 g de  $\text{FeCl}_2$  (Sigma-Aldrich, pureza de 99%), para posteriormente ser mezclados (por separado) con 25 y 6.25 mL de agua desgasificada preparada previamente. En ambos casos se agitaron magnéticamente durante 30 minutos a 500 rpm.



**Figura 3.1:** Proceso para la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) Preparación de los reactivos, (b) Preparación del matraz de tres cuellos, (c) Precipitación de las nanopartículas y (d) Etapa de secado mediante liofilización.

Por otro lado, se montó un matraz de tres cuellos a baño maría a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , con un flujo constante de  $\text{Ar}$ , esto a fin de evitar oxidación en la muestra. Una vez listo, se procedió a añadir las mezclas previamente preparadas, 1.25 y 5 mL de cloruro de hierro II y III,

respectivamente. Dejándolas agitar durante 10 minutos de manera mecánica a 200 rpm. Mientras tanto, se tomaron 25.2 mL de tetraetilamonio al 20 % y se dejó burbujear con Ar por cinco minutos, para después ser añadido al matraz de tres cuellos mediante goteo.

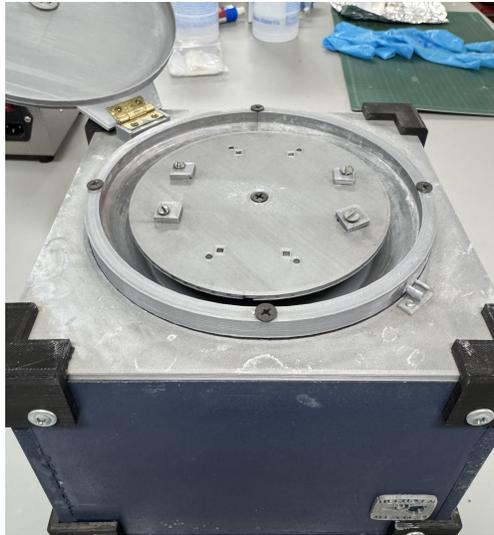
Una vez concluido el tiempo de agitación, se vertió la solución en un vaso de precipitado, para medir el pH (buscando obtener un valor mayor a 10). Finalmente, se colocó el vaso de precipitado encima de un imán de neodimio, dejándolo reposar. Cuando las nanopartículas precipitaron, se efectuaron una serie de lavados para remover remanentes. Para esto, mediante una pipeta se retiró el sobrante del vaso y se añadieron tanto etanol como agua destilada, sonicando durante 10 minutos y nuevamente dejando reposar sobre el imán hasta observar precipitación. El lavado se realizó conforme las nanopartículas continuaron precipitando. El procedimiento se realizó por lo menos cinco veces más, siguiendo el procedimiento descrito previamente. El sexto lavado se realizó únicamente usando H<sub>2</sub>O. Una vez finalizada la etapa de lavado, se secaron las nanopartículas mediante un equipo de liofilización (LABCONCO).

### 3.3. Depósito de películas delgadas

La deposición del material sobre el sustrato de vidrio se llevó a cabo mediante el método de *spin-coating*, bajo condiciones normales de temperatura y presión. Todas las muestras fueron depositadas mediante un *spin-coater* casero, utilizando la misma velocidad de rotación. Posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico sin contemplar tiempo de envejecimiento.

#### 3.3.1. Síntesis de películas delgadas por spin-coating

Los procedimientos llevados a cabo para la obtención de las películas delgadas comenzaron con la preparación de un sol. Para ello, se pesaron 2.19 g de acetato de zinc (Sigma-Aldrich, ACS  $\geq$  99 %), 24.6 mL de 2-propanol (J.T. Baker, pureza del 99.5 %) y 0.9084 g de dietanolamina (Sigma-Aldrich, ACS  $\geq$  98.5 %) mediante una balanza analítica electrónica (FAITHFUL). Posteriormente, fueron mezclados en un vaso de precipitado, utilizando un agitador magnético durante un lapso de 40 minutos. En paralelo, se agregó la dietanolamina por goteo.



**Figura 3.2:** *Spin-coater* casero empleado para la síntesis de películas delgadas.

El proceso antes mencionado se realizó una segunda vez, obteniendo así dos soles. En uno de ellos se añadieron 0.17 g de curcumina al 80% de etanol, mientras que en el otro se agregaron 0.16 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo que correspondió al 7.5% respecto del acetato de zinc.



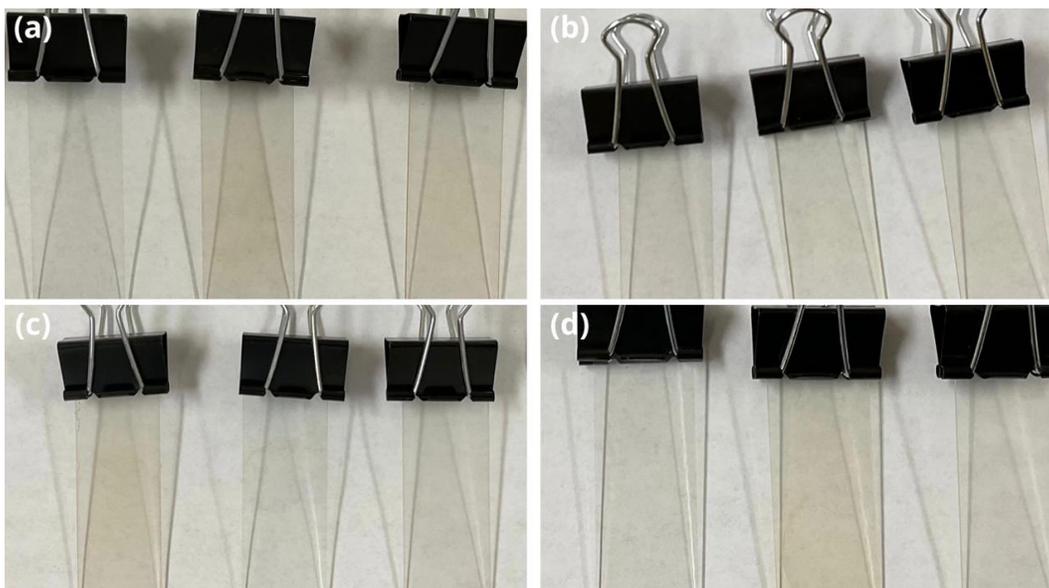
**Figura 3.3:** Películas delgadas sintetizadas por *spin-coating*. De izquierda a derecha se observan las muestras: ZnO (control), ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO-Curcumina y ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Curcumina.

Para este último también fue necesario cambiar el método de mezclado, dada la naturaleza magnética del material, por lo que se llevó a cabo mediante un limpiador ultrasónico (Kepinjie) durante 20 minutos.

En otro vaso de precipitado se preparó un tercer sol, compuesto por los dos anteriores. Luego, por medio de una pipeta, se tomó una porción del sol y se depositó en el sustrato previamente colocado en el *spin-coater* casero (ver Figura 3.2), a la velocidad 4 del equipo, equivalente a 3600 rpm durante 20 segundos. Una vez finalizada la etapa de depósito, se dejaron reposar las muestras recién preparadas, como se aprecia en la Figura 3.3. En total se prepararon 4 películas por cada uno de los soles preparados (ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina).

### 3.3.2. Tratamiento térmico de películas delgadas

Para la eliminación de posibles impurezas presentes en las muestras y para la manifestación de propiedades adicionales en las películas delgadas, se realizó un tratamiento térmico a temperaturas de 100, 150, 200 y 500 °C respectivamente, en presencia de aire, sin tiempo de añejamiento y durante un lapso de 2 h.



**Figura 3.4:** Películas delgadas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina (de izquierda a derecha) con tratamiento térmico a (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C.

Lo anterior se realizó para cada grupo de muestras (véase Figura 3.4), usando una mufla industrial de mesa (Thermo Scientific Thermolyne Furnace, FD1535M, 2.2 L, 120 V). Después, las películas fueron cortadas en muestras más pequeñas, de aproximadamente 2.5

cm  $\times$  0.8 cm y almacenadas en bolsas de plástico y etiquetando según la temperatura de calcinación a la que fueron sometidas.

### 3.4. Caracterización de semiconductores

Con el fin de estudiar y determinar las propiedades morfológicas, físicas y químicas de las películas delgadas sintetizadas, así como analizar el efecto del tratamiento térmico, se emplearon diferentes técnicas de caracterización, enlistadas a continuación junto con las principales consideraciones tomadas para cada una.

1. Microscopía electrónica de barrido. El estudio de la morfología superficial de las películas se realizó a través de un equipo SEM (JEOL JSM-7401F), ubicado en el Departamento de Física del Cinvestav, Unidad Zacatenco. Donde, con el fin de tener un tamaño adecuado para su análisis, las muestras fueron cortadas y posteriormente colocadas sobre un portamuestras. Una vez posicionadas, las películas fueron transportadas a una precámara, donde se realizó un procedimiento de degasificación. Luego, las muestras son trasladadas a la cámara de análisis. Durante este procedimiento, se fijaron algunos parámetros para cada medición llevada a cabo, seleccionando el voltaje de aceleración en 2.0 KeV y fijando la distancia entre el lente y la muestra (distancia de trabajo) a 8.1 mm.
2. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. El análisis de la composición química de las muestras se realizó al mismo tiempo que tomaban lugar mediciones a través de otro microscopio SEM (JSM-6300), esto gracias a un equipo EDS (XFlash Detector 5010) acoplado en la columna del microscopio, lo que permitió llevar a cabo ambas técnicas para la misma muestra. El manejo de las muestras, incluyendo su disposición y montaje, es equivalente al descrito previamente para SEM. Sin embargo, se variaron algunos parámetros, pasando a un voltaje de aceleración y distancia de trabajo de 16.0 KeV y 25.0 mm, respectivamente. Ambos equipos se encuentran ubicados en el Departamento de Física del Cinvestav, Unidad Zacatenco.

3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La composición química de las muestras fue estudiada por una técnica adicional, utilizando un equipo XPS (Thermo Scientific K-Alpha), equipado con una fuente de aluminio de rayos X monocromática ( $AlK_{\alpha}$ ) de 1486.6 eV, ubicado en el Departamento de Física del Cinvestav, Unidad Zacatenco. Para llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron montadas y fijadas a un portamuestras, para posteriormente ser introducidas al equipo. Una vez dentro, se llevaron a la cámara de degasado, donde permanecieron por un lapso de 12 h hasta alcanzar condiciones de alto vacío (aproximadamente  $10^{-8}$  Bar). Posteriormente, las muestras son transportadas a la cámara de análisis, donde la presión disminuyó aún más, alcanzando condiciones de ultraalto vacío ( $10^{-9}$  Bar). Bajo estas condiciones se realizaron las mediciones para cada muestra. La calibración y análisis de datos se realizó empleando el software Advantage, incluido en el equipo. Para cada película, se midieron tanto el espectro de inspección (*Survey* en inglés) como los espectros de alta resolución de cada elemento a analizar, tomando como parámetro de referencia el carbono adventicio a 284.8 eV, así también se implementó una línea base tipo *Shirley*.
4. Espectroscopía ultravioleta, visible, infrarrojo cercano. Las propiedades ópticas de las películas delgadas se determinaron a través de un sistema compuesto por una fuente de luz UV-Vis-NIR, la cual consta de dos lámparas, una de deuterio y otra halógena (Ocean Optics DH-2000-BAL), responsable de emitir el haz de luz monocromada empleada durante las mediciones. Asimismo, se utilizó un espectrofotómetro (Ocean Optics USB 4000 UV-Vis-ES). No fue necesario realizar un tratamiento previo para las muestras. Sin embargo, es importante destacar que, el montaje donde se disponen las películas se encuentra aislado del resto del sistema mediante una cámara oscura, esto con el fin de tener condiciones controladas y así reducir posibles alteraciones en las mediciones. El proceso de medición consistió en provocar que la luz monocromática atravesara la película delgada. Para lograrlo, el haz fue dirigido desde la lámpara hacia la película mediante una fibra óptica de 50  $\mu m$  de diámetro. Tras atravesarla, el haz fue recolectado por medio de una segunda fibra óptica, esta vez de 1000  $\mu m$  de diámetro. Uno de sus extremos se encuentra colocado en la parte posterior, mientras

que el otro está conectado al espectrofotómetro. La calibración del equipo y análisis de datos se realizó mediante el software OceanView, instalado en un equipo de cómputo conectado al espectrofotómetro. El equipo se encuentra instalado en el Laboratorio de Física Avanzada de la UAEH.

5. Espectroscopía fotoacústica. Para las mediciones hechas por PAS fue necesario reducir el tamaño de las películas delgadas de manera que no presentaran dificultades al ser montadas en el equipo, el cual era un espectrómetro fotoacústico (casero) ubicado en el Laboratorio de Técnicas Fototérmicas del Departamento de Física del Cinvestav, Unidad Zacatenco. La luz monocromática modulada empleada durante cada una de las mediciones fue producida usando una lámpara de Xenón como fuente de radiación. Posteriormente, la luz se dirigió hacia un monocromador y de ahí a un chopper mecánico, responsable de modular su frecuencia a 17 Hz. Entonces, el haz resultante se dirigió hacia la muestra, ubicada en la cámara fotoacústica mediante una fibra óptica. El gas utilizado para medir las variaciones de presión ocasionadas por el cambio de temperatura a partir de la absorción de luz fue aire. Estas variaciones fueron detectadas mediante un micrófono y posteriormente fueron amplificadas mediante un amplificador lock-in. La obtención de los datos correspondientes a propiedades ópticas del material fueron recopilados mediante un equipo de cómputo conectado al espectrómetro.
6. Difracción de rayos X. Las propiedades estructurales de las películas delgadas se determinaron utilizando los patrones de difracción obtenidos a través de un difractor de rayos X (Siemens D5000), el cual opera mediante una fuente de radiación  $\text{CuK}_\alpha$ , cuya longitud de onda es de  $1.5406 \text{ \AA}$ , operando además a un voltaje de aceleración de 35 kV y una corriente de 25 mA. El análisis de datos se realizó mediante el software PowderCell 2.4.

### 3.5. Actividad fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de las películas delgadas se estudió evaluando su eficiencia para degradar una solución compuesta por una gota de azul de metileno disuelta en 250 mL

---

de agua. Después, se tomaron 1.5 mL de la solución para cada experimento llevado a cabo mediante una pipeta. Asimismo, se utilizaron celdas de cuarzo de  $12.5 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ .

Para determinar en qué medida se degradó el colorante, se empleó el mismo equipo descrito en la subsección anterior en el apartado de UV-Vis-NIR. Debido a que únicamente nos interesa evaluar la señal asociada al azul de metileno se tomaron ciertas consideraciones durante el proceso de calibración. Teniendo en cuenta que la señal completa se encuentra constituida por las siguientes contribuciones: (1) La fuente de radiación UV-Vis-NIR, (2) La lámpara UV, ubicada a 30 cm (dentro de la cámara oscura), (3) La señal atribuida a la celda de cuarzo junto con agua bidestilada y (4) La señal del azul de metileno. Para obtener la señal de interés se registraron las señales (1)-(3) durante la primera parte de la calibración (caso con luz). Por otro lado, para el caso sin luz, se apagaron las lámparas de modo que no había haz alguno siendo captado por el espectrofotómetro. Ambas señales fueron analizadas a través del software OceanView, configurado en el modo de absorbancia.

Una vez calibrado el equipo, las películas fueron colocadas dentro de las celdas de cuarzo junto con la solución de azul de metileno, cuidando que no interfirieran en el camino del haz. Finalmente, se encendió la lámpara de luz UV durante un lapso de 2 h. El espectro de absorción del azul de metileno se registró cada 7 segundos. Además, se guardaron los datos correspondientes al área bajo la curva, comprendida entre 550 y 700 nm, utilizando la regla de integración de Simpson.



# Capítulo 4

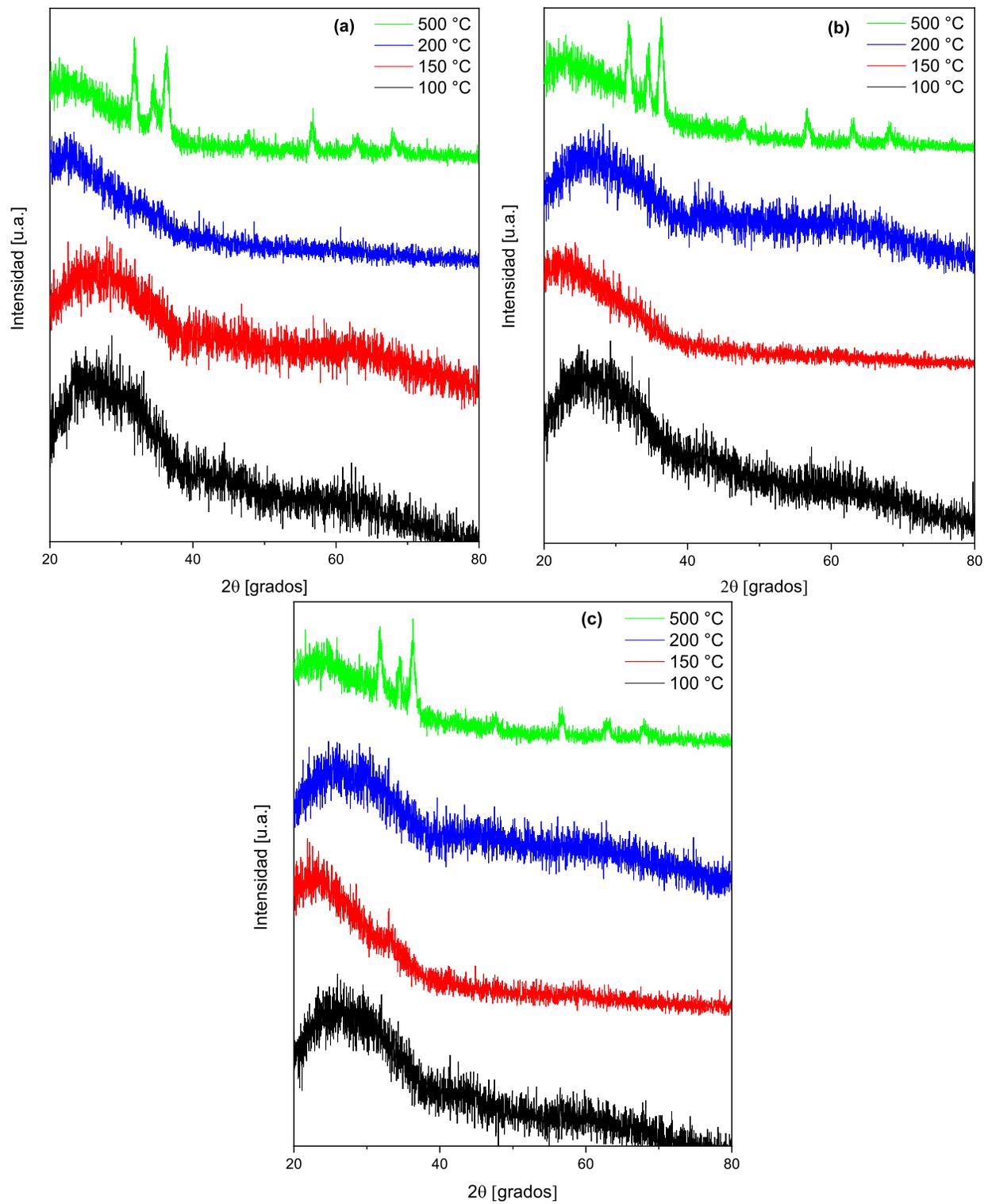
## Resultados y Discusión

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados para las muestras ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina con tratamiento térmico a temperaturas de 100, 150, 200 y 500 °C. Incluyendo información sobre su estructura, composición química y propiedades optoelectrónicas obtenidas a través de diferentes técnicas de caracterización. Asimismo, se presentan los resultados alcanzados al someter las películas a pruebas de degradación fotocatalítica durante un tiempo de 2 h bajo irradiación UV.

### 4.1. Difracción de rayos X (XRD)

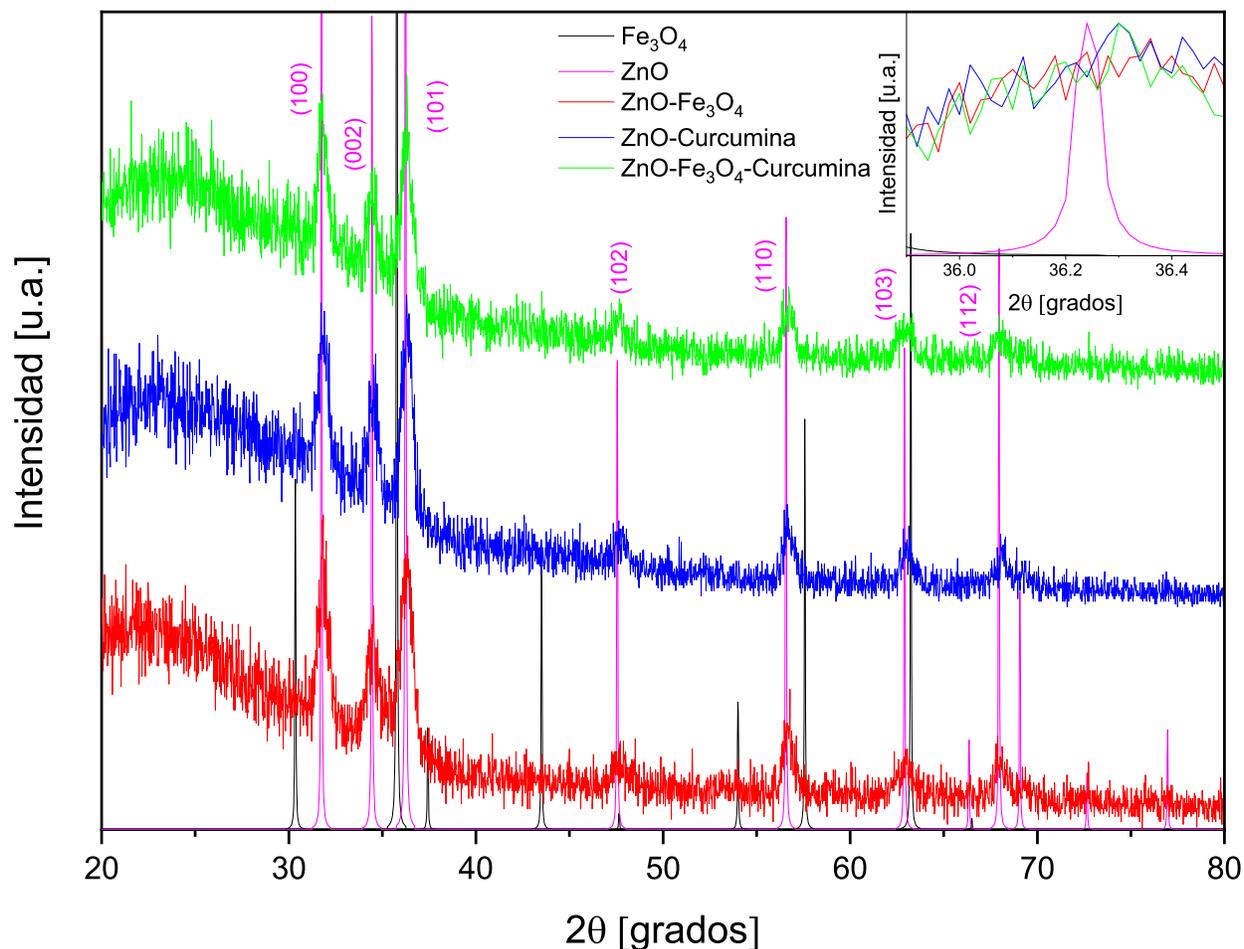
Los cambios en la estructura de las películas delgadas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina inducidos a través de los diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo (100, 150, 200 y 500 °C), se analizaron por medio de difracción de rayos X (XRD). Los patrones de difracción obtenidos se muestran a continuación.

En la Figura 4.1 se encuentran los difractogramas correspondientes a cada una de las películas. A bajas temperaturas de calcinación, se aprecia que los patrones de difracción presentaron un comportamiento bastante ruidoso, lo cual es característico de una fase amorfa del material. En esta fase, los planos atómicos se ordenan de manera irregular, por lo que la dispersión de rayos X sucede en varias direcciones, resultando en una señal difusa y ancha.



**Figura 4.1:** Difractogramas de las películas delgadas con tratamiento térmico de 100, 150, 200 y 500 °C para (a) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina.

Es conocido que este tipo de estructura suele tener un peor desempeño fotocatalítico, ya que las irregularidades favorecen la recombinación de los pares electrón-hueco al atraparlos dentro del material.



**Figura 4.2:** Patrones XRD de cada una de las películas calcinadas a 500 °C junto con las señales teóricas del ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El inset muestra el desplazamiento del plano cristalino (101).

En contraste, cuando el tratamiento térmico se realizó a 500 °C, los difractogramas mostraron una mayor cristalinidad en las muestras. Adicionalmente, se aprecia la formación de picos bien definidos en el patrón XRD. Este comportamiento indica que el material experimentó una transición, pasando de una fase amorfa hacia una estructura más ordenada, dando lugar a una fase cristalina. Estos resultados se encuentran en concordancia con comportamientos reportados previamente por autores como *Shivaraj et al.* (2015), quienes, de igual

manera, realizaron un estudio de películas delgadas de ZnO sintetizadas por *spin-coating* y calcinadas a 500 °C [46].

Continuando con el análisis de las películas delgadas, se identificaron las posiciones correspondientes a los picos de difracción. Para este propósito se construyó un gráfico, el cual permitió comparar tanto las señales obtenidas experimentalmente como los patrones de difracción teóricos para el ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS carta núm. 36-1451 y JCPDS carta núm. 19-0629, respectivamente), como se muestra en la Figura 4.2. A partir de ello, se observa que las muestras presentaron la posición  $2\theta$  de los picos asociados a los planos cristalográficos del ZnO en 31.7° (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.8° (103) y 67.9° (112).

No obstante, los resultados no permitieron establecer una relación clara entre la señal típica de las nanopartículas de magnetita y los datos experimentales, resultado que se adjudica a una posible distribución irregular de la magnetita a lo largo de la muestra. Igualmente, se observa que los picos más intensos del difractograma están orientados en la dirección de los planos (100) y (101), lo que sugiere dos aspectos de las películas. Primero, es que son policristalinas, y segundo, que la orientación preferencial de los cristales es en estas mismas direcciones. Este comportamiento ha sido reportado previamente y está asociado con la estructura hexagonal de la *wurtzita* [47].

El inset incluido en el gráfico muestra la existencia de un ligero desplazamiento entre las señales obtenidas experimentalmente respecto de la señal teórica del ZnO, evidenciando de manera más notoria la diferencia en el ancho de los picos. Este es precisamente otro de los aspectos a resaltar, ya que como se mencionó, los picos mostraron una mayor anchura que la señal teórica del ZnO. Un aspecto relevante, ya que proporciona información sobre el tamaño del cristal.

Por norma general, la formación de picos bien definidos y estrechos está asociada con la formación de cristales más grandes y ordenados, mientras que los picos anchos indican la formación de cristales de menor tamaño. Investigaciones llevadas a cabo por autores como *Haritha et al.* (2025) [48], identificaron una relación entre el aumento del tamaño de cristal con tratamientos térmicos realizados a mayores temperaturas de calcinación para películas delgadas de ZnO sintetizadas por *dip-coating*.

**Tabla 4.1:** Plano cristalográfico, posición, distancia interplanar y FWHM de la muestras calcinadas a 500 °C.

Muestra	h	k	l	$2\theta$ [grados]	d [Å]	FWHM
ZnO	1	0	0	31.767	2.815	0.071
	0	0	2	34.467	2.600	0.071
	1	0	1	36.263	2.475	0.071
	1	0	2	47.573	1.910	0.071
	1	1	0	56.592	1.625	0.071
	1	0	3	62.922	1.476	0.071
	1	1	2	67.973	1.378	0.071
ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	0	0	31.786	2.813	0.663
	0	0	2	34.438	2.602	0.714
	1	0	1	36.273	2.475	0.747
	1	0	2	47.564	1.910	0.930
	1	1	0	56.628	1.624	1.058
	1	0	3	62.890	1.477	1.142
	1	1	2	67.987	1.378	1.207
ZnO-Curcumina	1	0	0	31.772	2.814	0.553
	0	0	2	34.441	2.602	0.617
	1	0	1	36.261	2.475	0.658
	1	0	2	47.557	1.910	0.884
	1	1	0	56.602	1.625	1.045
	1	0	3	62.887	1.477	1.153
	1	1	2	67.966	1.378	1.240
ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	1	0	0	31.777	2.814	0.581
	0	0	2	34.422	2.603	0.644
	1	0	1	36.261	2.475	0.686
	1	0	2	47.546	1.911	0.911
	1	1	0	56.612	1.624	1.074
	1	0	3	62.863	1.477	1.182
	1	1	2	67.963	1.378	1.271

El tamaño de los cristales de las películas delgadas se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.1)$$

donde  $K$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la anchura a media altura (FWHM) del pico de difracción y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

De igual forma, se estimó el estrés interno, originado de las condiciones de síntesis. Dicha cantidad fue obtenida a través de la relación:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}. \quad (4.2)$$

Para este propósito se utilizó el software PowderCell 2.4, mediante el cual se determinaron los parámetros necesarios para calcular el tamaño promedio del cristal, seleccionando los tres picos más intensos, correspondientes a los planos (100), (002) y (101). Los valores obtenidos se encuentran registrados en la Tabla 4.1, donde los valores del ZnO varían ligeramente respecto de los reportados en la carta cristalográfica.

**Tabla 4.2:** Tamaño promedio y estrés interno de las películas delgadas con tratamiento térmico a 500 °C.

Muestra	$\langle D \rangle$ [nm]	$\delta \langle D \rangle$ [nm]	$\epsilon$
ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11.77	1	$9.95 \times 10^{-3}$
ZnO-Curcumina	13.71	1	$8.77 \times 10^{-3}$
ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	13.11	1	$9.14 \times 10^{-3}$

Así, los valores obtenidos fueron 11.77, 13.71 y 13.11 nm para las películas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, respectivamente (ver Tabla 4.2). Los resultados anteriores son coherentes con la anchura de los picos vista previamente en el difractograma, ya que los cristales de menor tamaño producen ese tipo de señales.

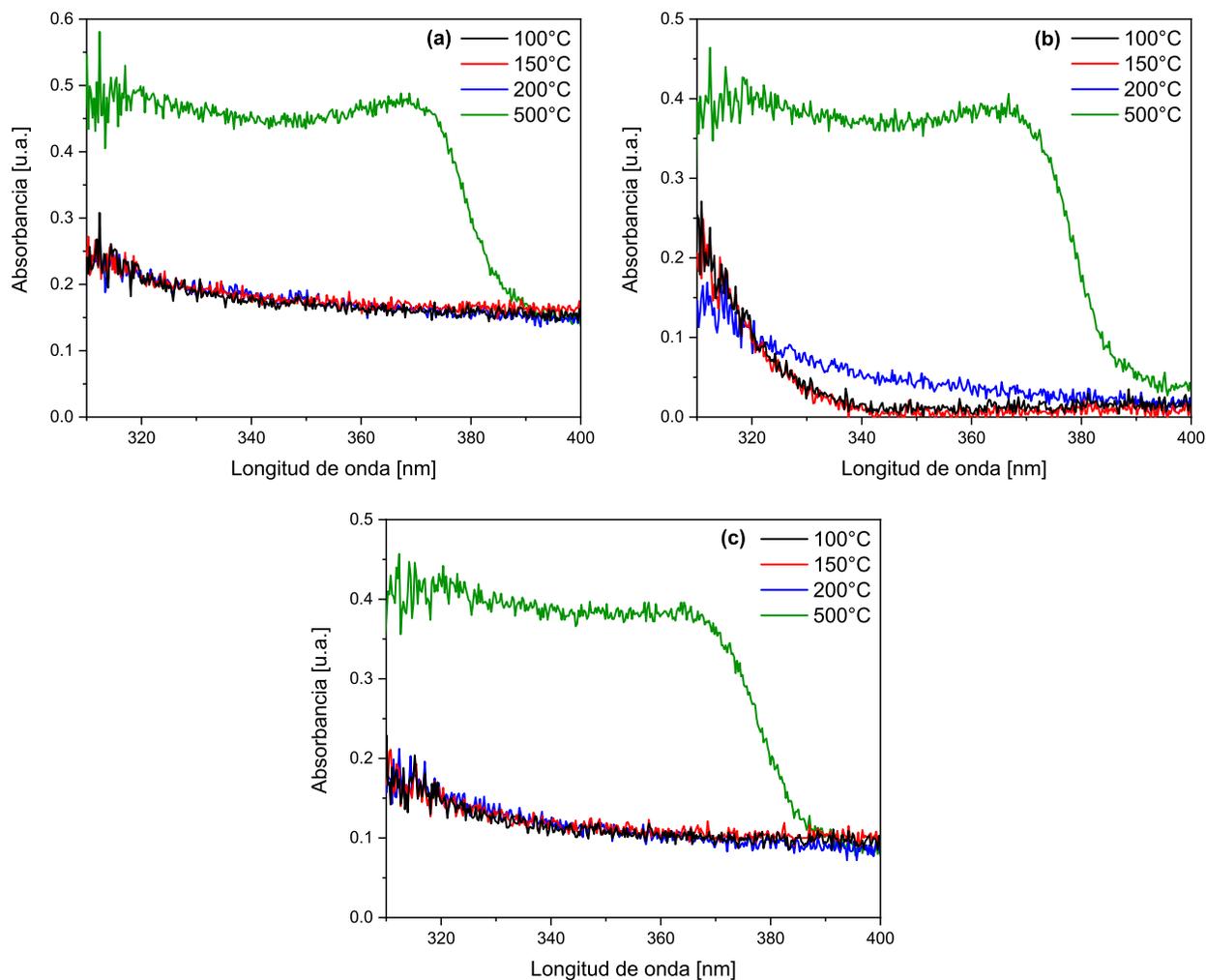
## 4.2. Espectroscopía UV-Vis-NIR

En esta subsección, se presentan los espectros de absorción obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, para cada una de las películas delgadas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina. Las gráficas se construyeron a partir de un promedio de 10 tomas de datos realizado por el equipo.

Como se aprecia en la Figura 4.3, el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas de cada una de las muestras es particularmente notorio. Aquellas películas calcinadas a menores temperaturas presentan espectros de absorción asociados a materiales con mayor cantidad de impurezas y mayormente amorfos, lo que imposibilita determinar con certeza la existencia de una región correspondiente al borde de absorción fundamental.

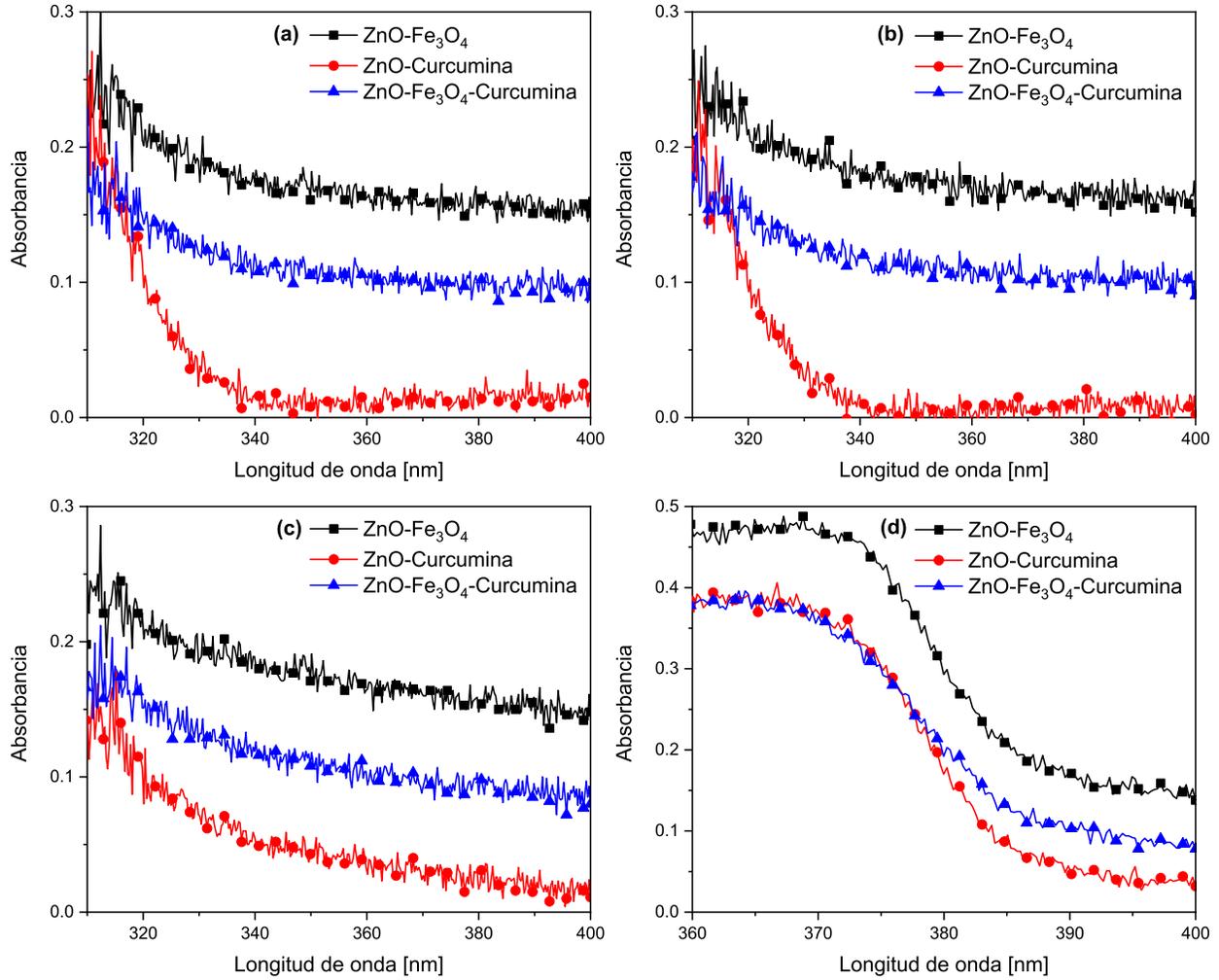
Si bien este comportamiento es general, la película de ZnO-Curcumina calcinada a 100 y 150 °C (véase la Figura 4.3 (b)) presentó una ligera caída alrededor de los 330 nm; este fenómeno se atribuye a la interferencia provocada por la curcumina, la cual probablemente está generando una especie de capa sobre el óxido de zinc. Algunos autores han reportado la formación de un borde de absorción utilizando temperaturas de calcinación similares. No obstante, este comportamiento se encuentra estrechamente relacionado con el método de síntesis, el cual puede propiciar la formación de estructuras más ordenadas incluso a menores temperaturas. Por ejemplo, *W.C. Lim et al.* (2021) mostraron la formación de un borde a 200 °C para películas delgadas de ZnO sintetizadas mediante el método de erosión catódica (sputtering) [49].

Por otro lado, como puede verse en la Figura 4.3 (a)-(c), aquellas muestras sometidas a una temperatura de calcinación de 500 °C mostraron claramente la formación de un borde de absorción fundamental, ubicado en la región cercana a los 390 nm. Resultado consistente con lo que se ha reportado previamente en la literatura, dejando en evidencia que, además del método de síntesis, tratamientos térmicos posteriores pueden beneficiar las propiedades del material [50]. La aparición del borde es indicio también de la formación de una estructura más ordenada (cristalina) y, además, implica un beneficio para la generación de transiciones electrónicas (y para la fotocatalisis) a través de una mayor eficiencia para absorber luz con longitudes de onda en el límite entre el espectro UV y el visible.



**Figura 4.3:** Espectros de absorbancia por muestra (a) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina.

En la Figura 4.4 se muestra la misma información, pero esta vez haciendo una comparación por muestra. Al analizar los espectros, es posible observar que la película de ZnO-Curcumina calcinada a 500 °C (ver Figura 4.4 (d)) presentó un ligero desplazamiento a la izquierda para el borde de absorción fundamental. Si bien no es un aspecto contundente ya que este fenómeno apenas es perceptible, este cambio podría estar relacionado con la presencia de nanopartículas de magnetita en las otras películas delgadas, responsables de inducir un pequeño corrimiento al rojo (o a la derecha), provocando una ampliación en la respuesta fotocatalítica en rango de luz visible.



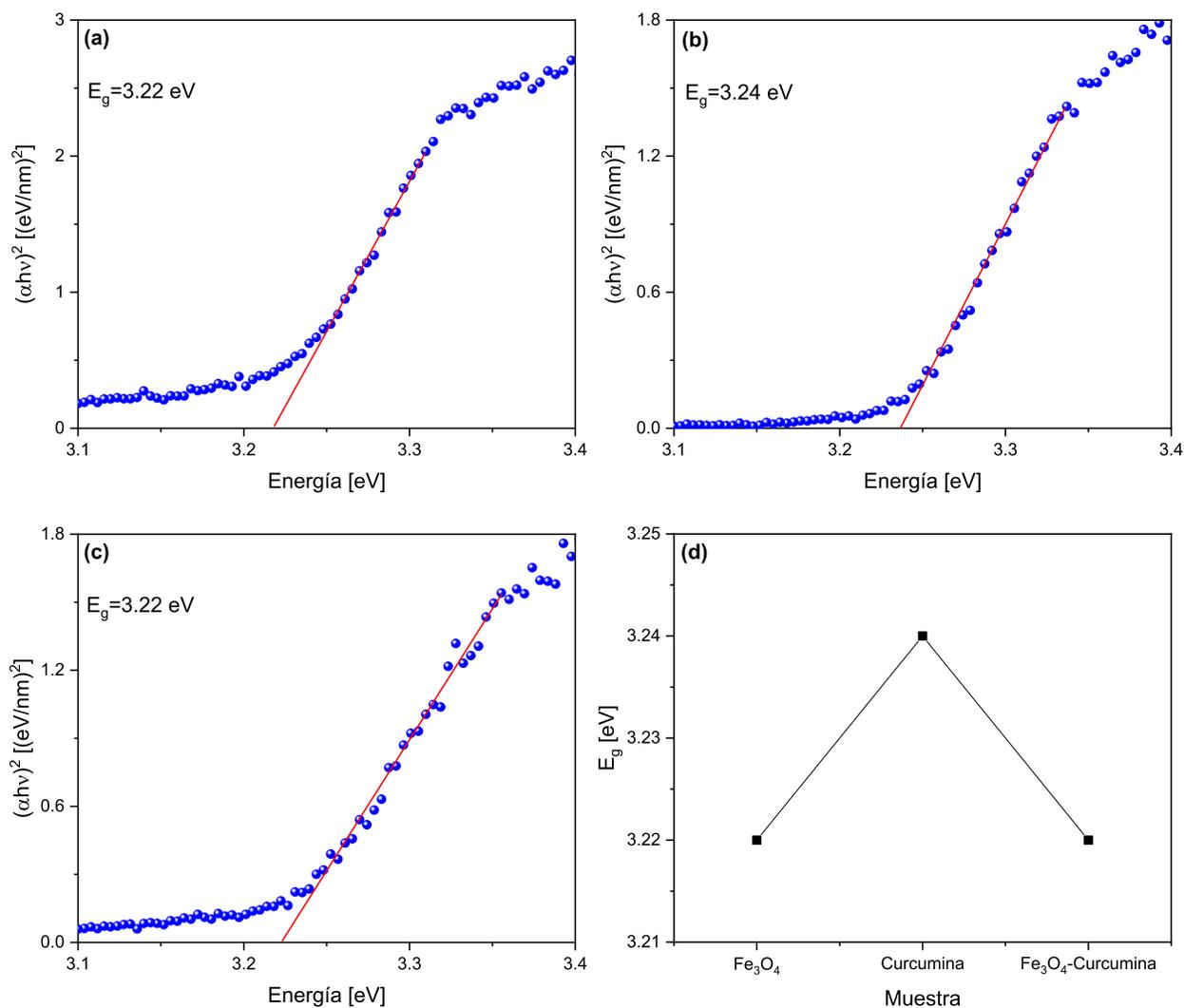
**Figura 4.4:** Espectros de absorción de acuerdo a la temperatura de calcinación (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C.

El estudio de las propiedades de las películas delgadas por UV-Vis-NIR también permitió determinar de manera fiable el valor de la banda de energía prohibida. Dicho cálculo se llevó a cabo al implementar la ecuación de  $Tauc$  junto con los datos de absorción, como se indica a continuación:

$$(\alpha \cdot h\nu)^\gamma = B(h\nu - E_g), \quad (4.3)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de los fotones incidentes. El valor del parámetro  $\gamma$  dependerá de si se trata de un semiconductor de transición electrónica directa o indirecta, tomando valor de 2 y 1/2, respectivamente.

Siguiendo a algunos autores como *Haritha et al.* y *Alvarado-Noguez et al.* [49, 51], se consideró que tanto el óxido de zinc como la magnetita son materiales de transición directa para determinar el *bandgap* de las muestras. Como resultado, los espectros correspondientes a las películas calcinadas a 500 °C presentaron una caída cerca de 3.20 eV, coincidiendo con el comportamiento esperado para el ZnO.



**Figura 4.5:** Espectros resultantes de la ecuación de *Tauc* (a) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina donde se muestran los valores de *bandgap* para las películas con tratamiento térmico a 500 °C obtenidos a través del ajuste lineal. Mientras que (d) muestra la variación del *bandgap*.

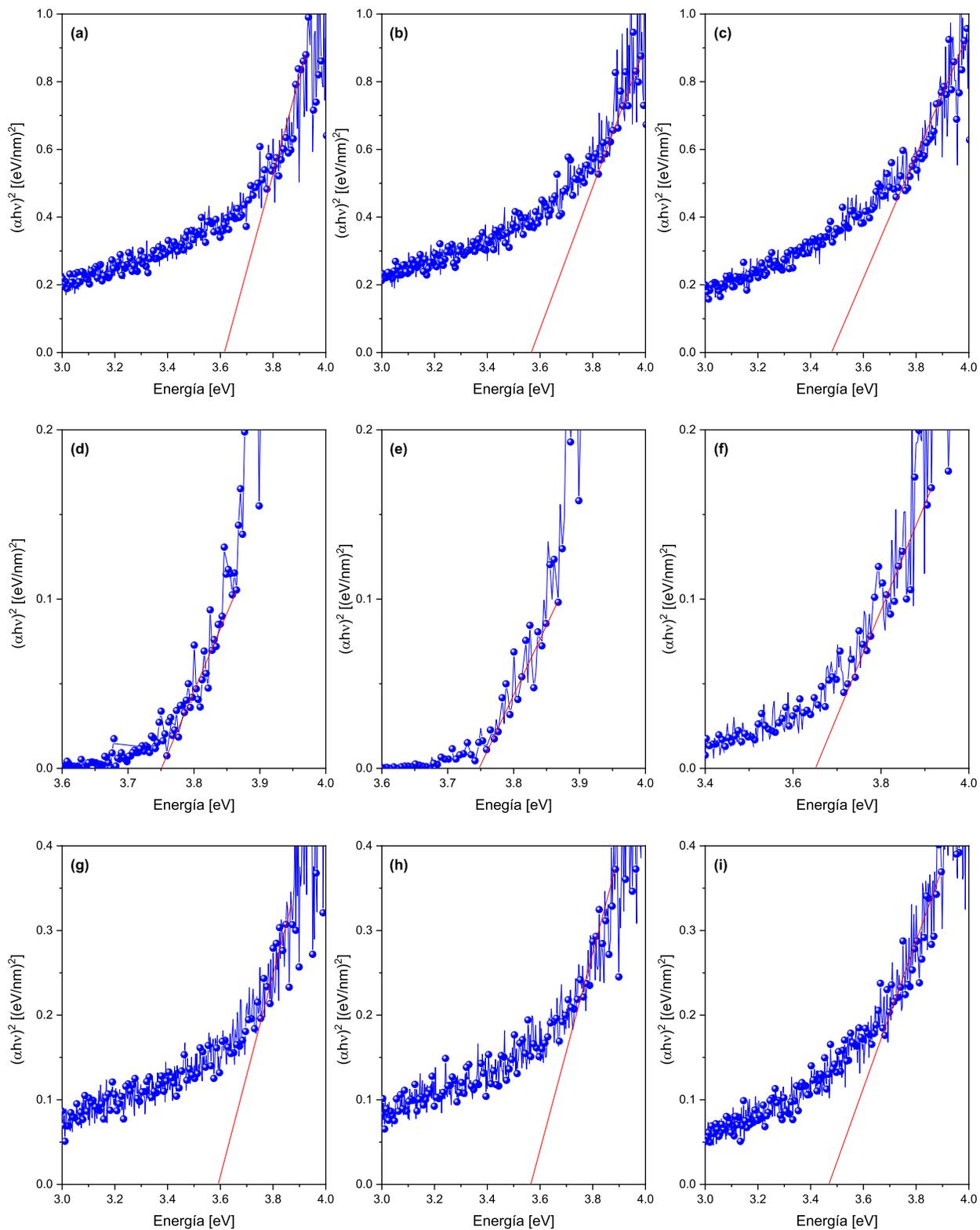
De igual manera, como se aprecia en la Figura 4.5 (a)-(c), se realizó un ajuste lineal en el borde de la curva para determinar de manera más precisa en qué lugar corta con el eje,

el cual corresponderá al valor de su banda de energía prohibida. Con dicho ajuste se obtuvo que la variación del *bandgap* entre las muestras fue considerablemente baja, algo esperado teniendo en cuenta los bordes de absorción vistos previamente. Así, los valores obtenidos fueron 3.22, 3.24 y 3.22 eV para las películas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, respectivamente (ver Figura 4.5 (d)). Estos resultados son coherentes con los reportados en trabajos previos, como es el caso de *Jongnavakit et al.* (2012) [52], quienes sintetizaron películas delgadas de óxido de zinc puro por el método *sol-gel*.

**Tabla 4.3:** Valores estimados para el *bandgap* de cada muestra según su temperatura de calcinación, obtenidos por UV-Vis-NIR.

Temperatura de calcinación	Muestra	$E_g$ [eV]	Error [eV]
500 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.22	0.07
	ZnO-Curcumina	3.24	0.08
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.22	0.08
200 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.48	---
	ZnO-Curcumina	3.65	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.48	---
150 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.56	---
	ZnO-Curcumina	3.75	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.57	---
100 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.61	---
	ZnO-Curcumina	3.75	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.59	---

Este comportamiento se atribuye a una mayor influencia por parte del ZnO, dado que, como se ha visto, es el compuesto con mayor presencia en la muestra. Mientras que en el caso de la película con curcumina, aunque fue la de mayor *bandgap*, no es un argumento sólido y contundente como para asegurar que su presencia influye negativamente en la muestra.



**Figura 4.6:** Valores estimados para el *bandgap*. Incisos (a)-(c) corresponden a la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que (d)-(f) a ZnO-Curcúmina y (g)-(i) a ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcúmina. En cada caso es calcinación a 100, 150 y 200 °C.

Asimismo, estos resultados permitieron determinar de manera más adecuada la longitud de onda necesaria para excitar al material y con ello inducir la generación de pares electrón-hueco, obteniendo un valor de  $\sim 383$  nm, muy cerca de la región visible del espectro electromagnético.

No obstante, al intentar realizar el mismo procedimiento para las muestras calcinadas a menor temperatura (ver Figura 4.6), se observa un cambio considerable. Los resultados obtenidos mediante la ecuación de  $Tauc$  resultan en espectros sin una caída bien definida, donde la tarea de realizar un ajuste lineal es bastante más complicada a comparación de las gráficas analizadas previamente. Además, aunque se trataron de estimar los valores aproximados del *bandgap* de cada una de las películas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, el resultado fue un aumento significativo, pasando de un valor 3.22 eV a estar cerca de los 3.7 eV. Nuevamente, este comportamiento es consecuencia de una mayor cantidad de material amorfo en las películas, lo que a su vez, representa un impacto negativo para su eficiencia como material fotocatalizador. Dado que estos valores de *bandgap* indican que las muestras necesitan de menores longitudes de onda (en el rango UV) para poder realizar transiciones electrónicas e inducir la generación de pares electrón-hueco, esto podría comprometer su estatus como películas semiconductoras.

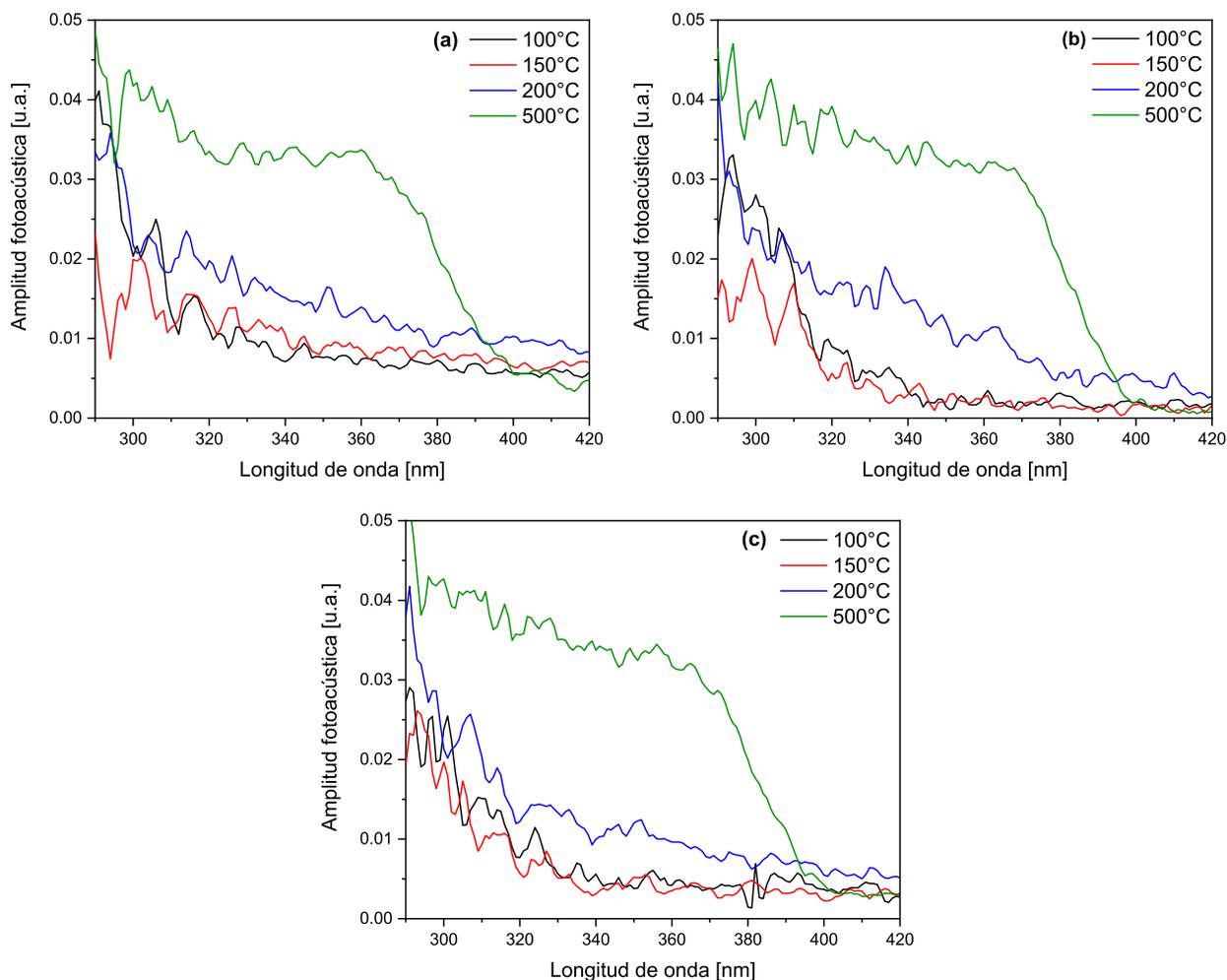
En la Tabla 4.3 se encuentran reportados los valores obtenidos para el *bandgap* de cada una de las películas delgadas calcinadas a 500°C, considerando también la incertidumbre al aplicar la ecuación de  $Tauc$ . Mientras que en el caso de las películas tratadas a menor temperatura se optó por no mostrar el error asociado ya que no es posible determinarlo de manera suficientemente fiable.

### 4.3. Espectroscopía fotoacústica (PAS)

El estudio realizado a través de espectroscopía fotoacústica (en condiciones normales de temperatura y presión) se empleó para determinar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina sin tiempo de añejamiento, tratadas térmicamente a 100, 150, 200 y 500 °C. Si bien generalmente se procura determinar el mayor número de características de un material, es una buena práctica utilizar

más de una técnica de caracterización para analizar una sola propiedad. Esto permite tener resultados más robustos y respaldados desde un panorama más amplio.

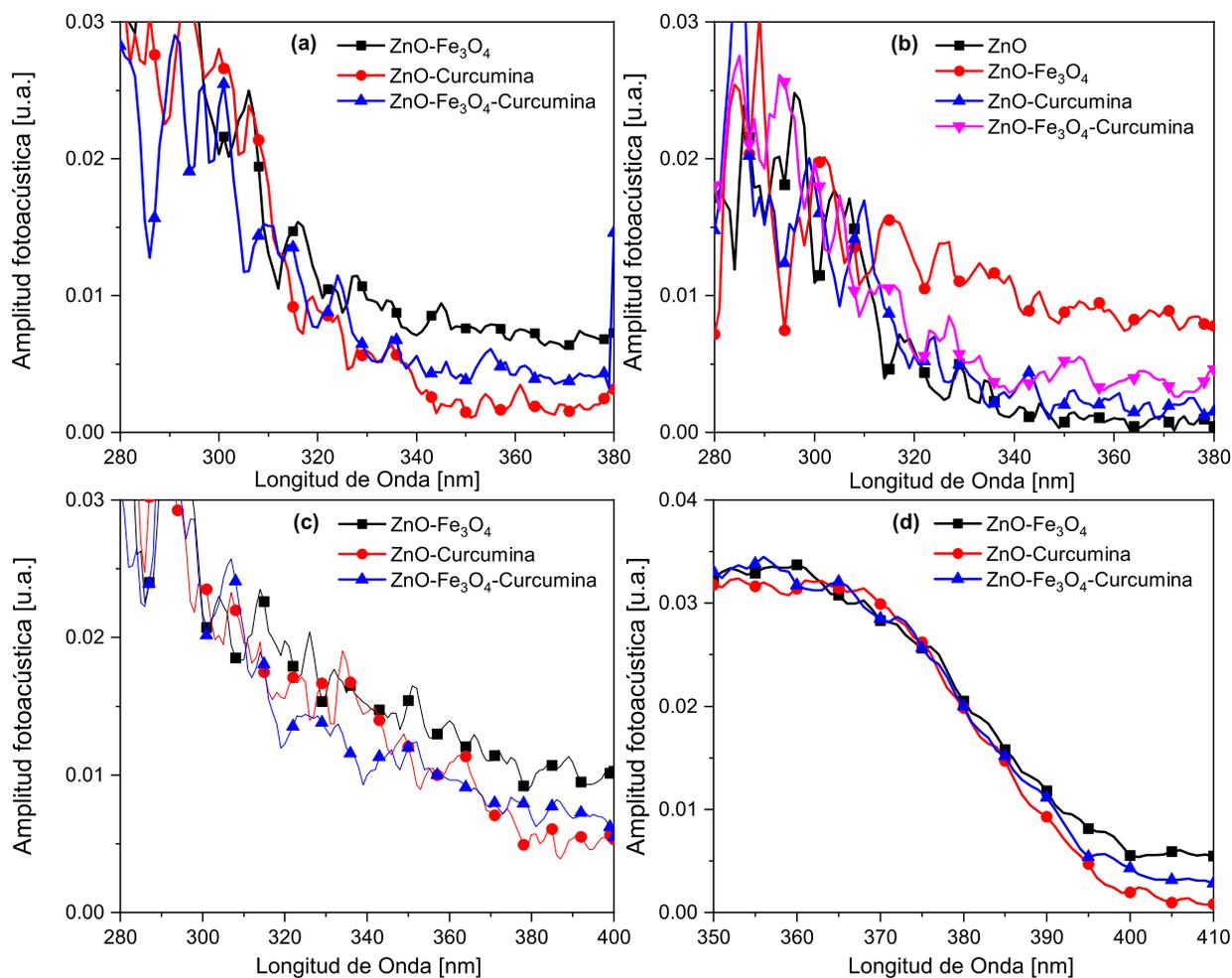
La Figura 4.7 muestra los espectros fotoacústicos de cada película estudiada, construidos al hacer un gráfico en función de la longitud de onda. En ellos se visualiza claramente que aquellas muestras calcinadas a menor temperatura presentaron la formación de señales irregulares mientras que el tratamiento a 500 °C propició la formación de una caída bien definida en la región próxima a 400 nm, un indicio de la formación de una estructura cristalina.



**Figura 4.7:** Espectros fotoacústicos por muestra (a) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina.

Este comportamiento refuerza lo dicho anteriormente para las muestras con temperaturas de calcinación de 100, 150 y 200 °C, esto es que, si bien pareciera que se presentan ligeras

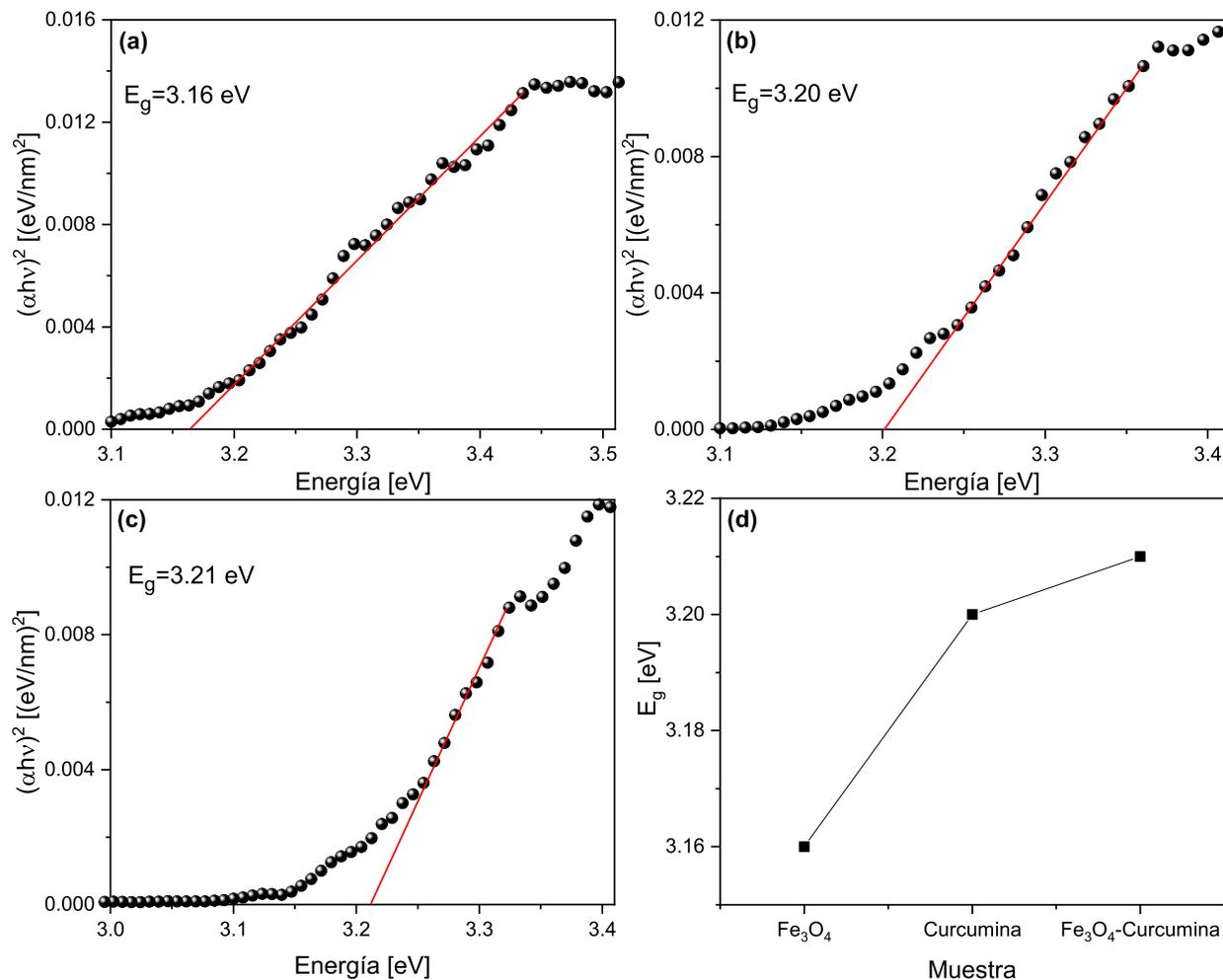
caídas cerca de los 330 nm, realmente es una labor complicada determinar una región para la cual las muestras absorban mejor la luz para llevar a cabo transiciones electrónicas, comprometiendo su eficiencia fotocatalítica. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos mediante la técnica de caracterización previa, puesto que el efecto producto del tratamiento térmico se manifiesta de manera muy similar en ambos casos.



**Figura 4.8:** Espectros de absorbanza por temperatura de calcinación (a) 100, (b) 150, (c) 200 y (d) 500 °C.

La señal fotoacústica también fue estudiada comparando los espectros de acuerdo a su temperatura de calcinación. En la Figura 4.8 se observa que el comportamiento fue muy parecido entre sí, tomando en consideración que PAS es una técnica que permite analizar muestras opacas, sugiere que la razón por la cual no hay la formación de un borde o región

de absorción en las muestras tratadas térmicamente a menores temperaturas se debe a una combinación de factores como la presencia de mucho material amorfo y, quizá, en el caso de las películas con curcumina, la formación de una capa de este material sobre el ZnO y las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



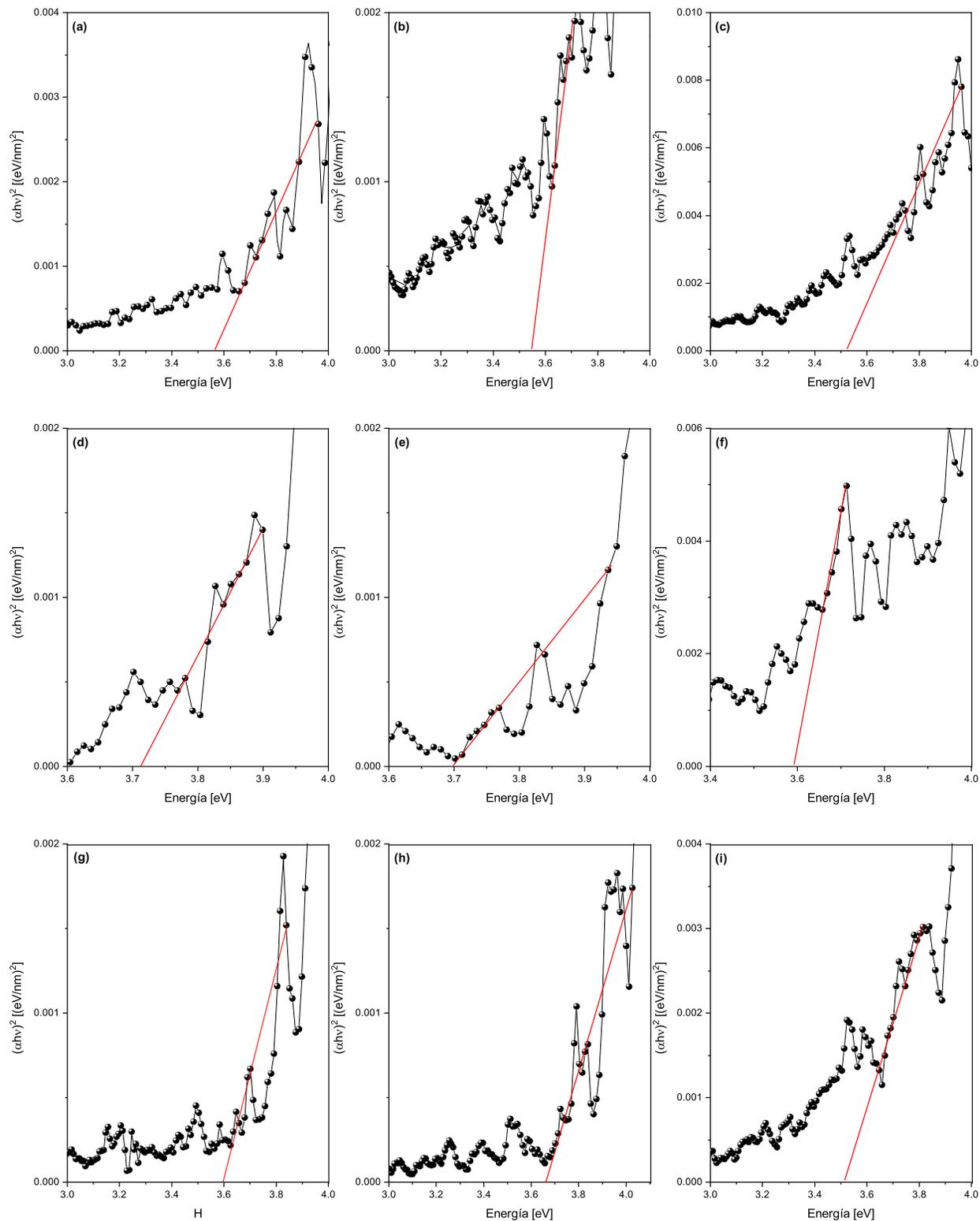
**Figura 4.9:** Curvas resultado de aplicar la ecuación de *Tauc* a los espectros fotoacústicos de las películas (a) ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b) ZnO-Curcumina y (c) ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Curcumina con tratamiento térmico a 500 °C. Mientras que (d) muestra la variación del *bandgap* entre las muestras.

De igual manera, mediante la implementación de la ecuación de *Tauc* se determinaron los valores del *bandgap*. En este caso, el parámetro  $\alpha$  (coeficiente de absorción) correspondió a la amplitud fotoacústica. En la Figura 4.9 (incisos (a)-(c)) se muestran los resultados alcanzados tras aplicar el ajuste lineal a las curvas resultantes. Los valores de banda de energía prohibida

de las películas delgadas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina calcinadas a 500 °C fueron de 3.16, 3.20 y 3.21 eV, respectivamente. Si bien esta vez los resultados tuvieron un valor ligeramente menor a los obtenidos previamente, siguen estando en concordancia con lo esperado para el óxido de zinc. Sin embargo, también cabe señalar que, tanto por la técnica anterior como en la presente, la película dopada con nanopartículas de magnetita fue la que presentó un menor *bandgap*, absorbiendo mejor hacia el espectro visible. Las variaciones de los valores de acuerdo a la muestra se encuentran representadas en la Figura 4.9 (d).

**Tabla 4.4:** Valores de *bandgap* obtenidos para cada muestra según su temperatura de calcinación obtenidos por medio de PAS.

Temperatura de calcinación	Muestra	$E_g$ [eV]	Error [eV]
500 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.16	0.09
	ZnO-Curcumina	3.20	0.08
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.21	0.13
200 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.52	---
	ZnO-Curcumina	3.59	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.51	---
150 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.55	---
	ZnO-Curcumina	3.70	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.66	---
100 °C	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.57	---
	ZnO-Curcumina	3.71	---
	ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	3.59	---



**Figura 4.10:** Valores estimados para el *bandgap*. Incisos (a)-(c) corresponden a la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que (d)-(f) a ZnO-Curcumina y (g)-(i) a ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina. En cada caso es calcinación a 100, 150 y 200 °C.

Por otro lado, las gráficas correspondientes a los datos de menores temperaturas de calcinación presentaron un comportamiento irregular y poco definido (véase la Figura 4.10), dificultando el proceso de ajuste. De modo que, si bien se realizó una estimación, los resultados no fueron favorables, ya que se alcanzaron valores de *bandgap* considerablemente mayores, cuyo valor se encontró entre 3.5 y 3.7 eV, tal como está registrado en la Tabla 4.4, donde además se consideró el error asociado al implementar la ecuación de *Tauc*, aunque sólo en el caso de aquellas películas con tratamiento térmico de 500 °C; el motivo radica en el alto grado de incertidumbre alrededor de las demás muestras, responsable de dificultar el proceso de estimar el error de manera fiable. Estos resultados son una señal de propiedades no deseadas en las películas delgadas, denotando que para provocar transiciones electrónicas se requiere de una mayor cantidad de energía, lo que desfavorece su desempeño fotocatalítico.

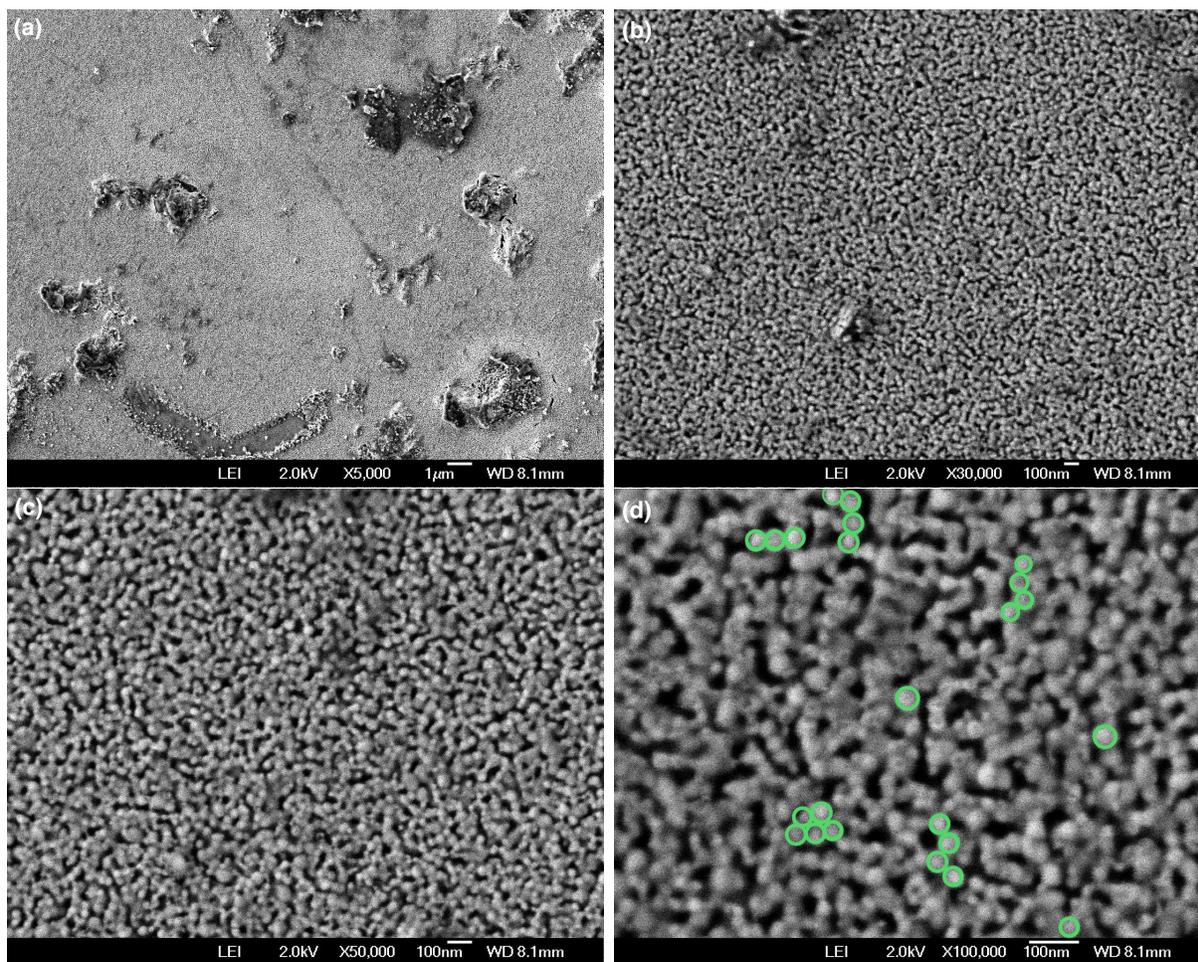
De acuerdo a los resultados obtenidos mediante las tres técnicas de caracterización previas se han identificado una serie de características desfavorables en las películas tratadas térmicamente a 100, 150 y 200 °C. Como consecuencia, se ha observado un comportamiento complicado de analizar y con un alto grado de incertidumbre a su alrededor. Sumado a esto, también se ha tenido dificultad para mostrar pruebas contundentes de la presencia de nanopartículas de magnetita en las películas delgadas. Hasta ahora, para dar respuesta a dichas cuestiones se han señalado ciertos aspectos como el material mayormente amorfo y la posible existencia de interferencias provenientes de los materiales utilizados. Por lo anterior, se optó por enfatizar las siguientes técnicas de caracterización y las pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica en las muestras calcinadas a 500 °C.

#### 4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por medio de microscopía electrónica de barrido para la película de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 500 °C. En la Figura 4.11 se agrupan imágenes correspondientes a la superficie de la muestra con un rango de amplificación de entre x5000 a x100,000 con un potencial eléctrico de 2.0 kV para cada medición. En ellas es posible apreciar que la morfología, en general, presenta pocas irregularidades. En la Figura 4.11 (a), se observa que la superficie de la película es mayormente lisa, con presencia de

ciertos detalles con un tamaño mayor a  $1\ \mu\text{m}$ , atribuidos a rayones provocados durante el corte de la muestra.

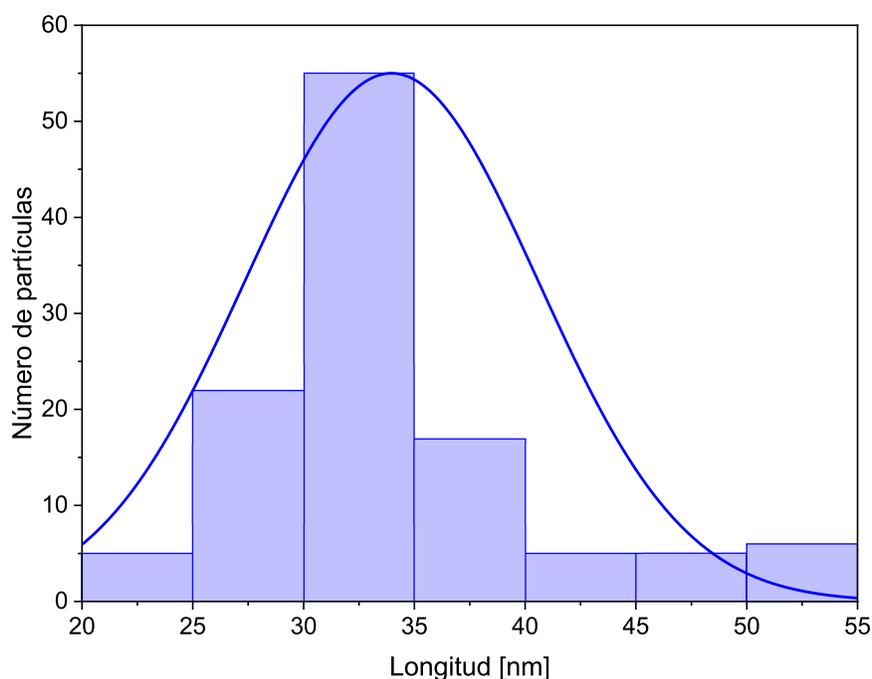
Conforme crece el número de aumentos, las imágenes obtenidas permiten identificar la distribución tanto del ZnO como de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En la Figura 4.11 (b), se consigue observar un acomodo regular y constante del ZnO sobre el sustrato, asociado con la calcinación de la muestra; así también se comienza a percibir una superficie rugosa. A su vez, es posible distinguir pequeños cúmulos de material en regiones localizadas a lo largo de la película, atribuidas a las nanopartículas de magnetita, lo que implica que la distribución no es constante a lo largo de toda la muestra, con la posibilidad de estar cubierta por una capa de ZnO.



**Figura 4.11:** Imágenes por SEM de la muestra  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  con tratamiento térmico a  $500\ ^\circ\text{C}$ . Con aumento de (a)  $\times 5,000$ , (b)  $\times 30,000$ , (c)  $\times 50,000$  y (d)  $\times 100,000$ .

Al aumentar el rango, lo que antes se veía como una superficie mayormente lisa pasa a tener una distribución tipo grava (véase Figura 4.11 (c)), con presencia de regiones porosas que aumentan el área específica de la muestra, lo que favorece su desempeño fotocatalítico al representar un mayor número de sitios activos durante el mecanismo de la fotocatalisis. Este comportamiento ha sido reportado previamente por autores como *Jongnavakit et al.* (2012) [52], cuyo estudio de la superficie y morfología de películas delgadas de ZnO mostraron resultados similares.

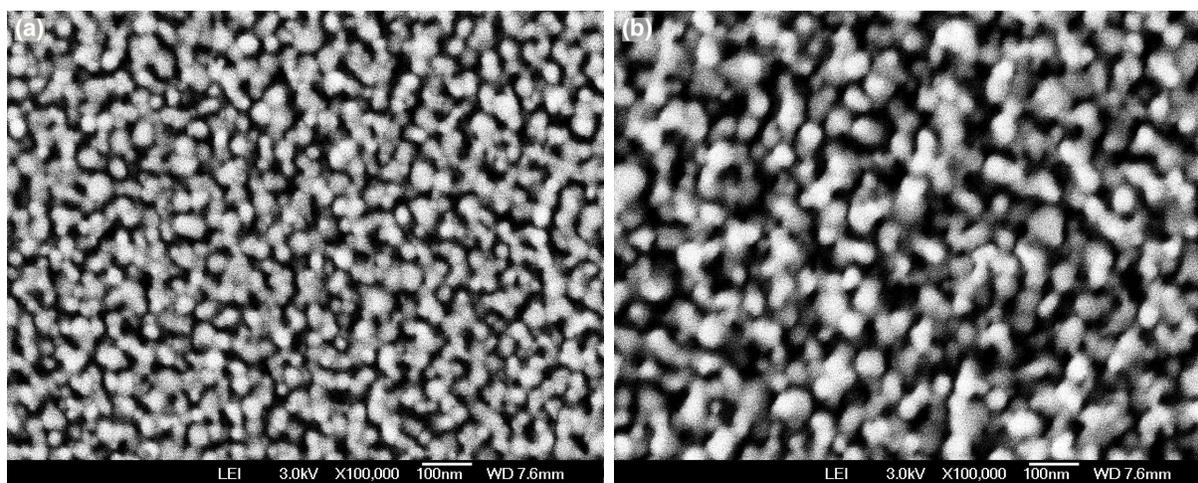
La Figura 4.11 (d) permite visualizar y estimar la forma aproximada de las partículas, siendo semejante a una esfera, con tamaño inicialmente estimado de 30 nm. Asimismo, se logra apreciar la formación de cadenas y cúmulos (clústers) de partículas con diámetros de alrededor de 100 nm.



**Figura 4.12:** Histograma de la distribución del tamaño de partícula obtenida mediante el análisis con *ImageJ* de la película delgada ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 500 °C.

Para determinar de manera más fiable el tamaño de partícula, se realizó un análisis mediante el software *ImageJ*. A través de este programa se estimaron las dimensiones de 115 partículas, a partir de los cuales se calculó un valor promedio de 34 nm. Con estos datos

se construyó un histograma (ver Figura 4.12), el cual permitió visualizar la distribución de tamaño de partícula. De acuerdo a los resultados, se observó una mayor intensidad en los intervalos 25-30 nm, 30-35 nm y 35-40 nm, siendo el segundo el más representativo, lo que sugiere que las partículas tienden a presentar tamaños en dicho rango. Además, se obtuvo una desviación estándar  $\sigma = 6$  nm y con ello, la desviación estándar de la media fue  $\sigma_x = \sigma/\sqrt{N} \approx 1$  nm, lo que representa una variación moderada en el tamaño de partícula.



**Figura 4.13:** Imágenes por SEM de las películas delgadas (a) ZnO-Curcumina y (b) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con tratamiento térmico a 500 °C.

De manera similar, como se muestra en la Figura 4.13 (a) y (b), las imágenes SEM, esta vez obtenidas empleando un voltaje de aceleración de 3.0 kV y una distancia de trabajo de 7.5 mm revelan que las muestras ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina presentan características morfológicas similares a las descritas previamente; es decir, una superficie rugosa y una distribución uniforme del óxido de zinc. De igual manera, se llevó a cabo un estudio equivalente al anterior para determinar el tamaño promedio de partícula, obteniendo valores de aproximadamente  $33 \pm 1$  nm para la película ZnO-Curcumina y  $37 \pm 1$  nm para ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina.

Si bien los datos obtenidos mediante XRD identificaron tamaños de cristal entre 11 y 13 nm, esta aparente discrepancia tiene respuesta teniendo en cuenta que tamaño de cristal no es lo mismo que tamaño de partícula. En realidad, los datos obtenidos por SEM indican que las partículas se encuentran constituidas tanto por nanocristales como por material amorfo.

## 4.5. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

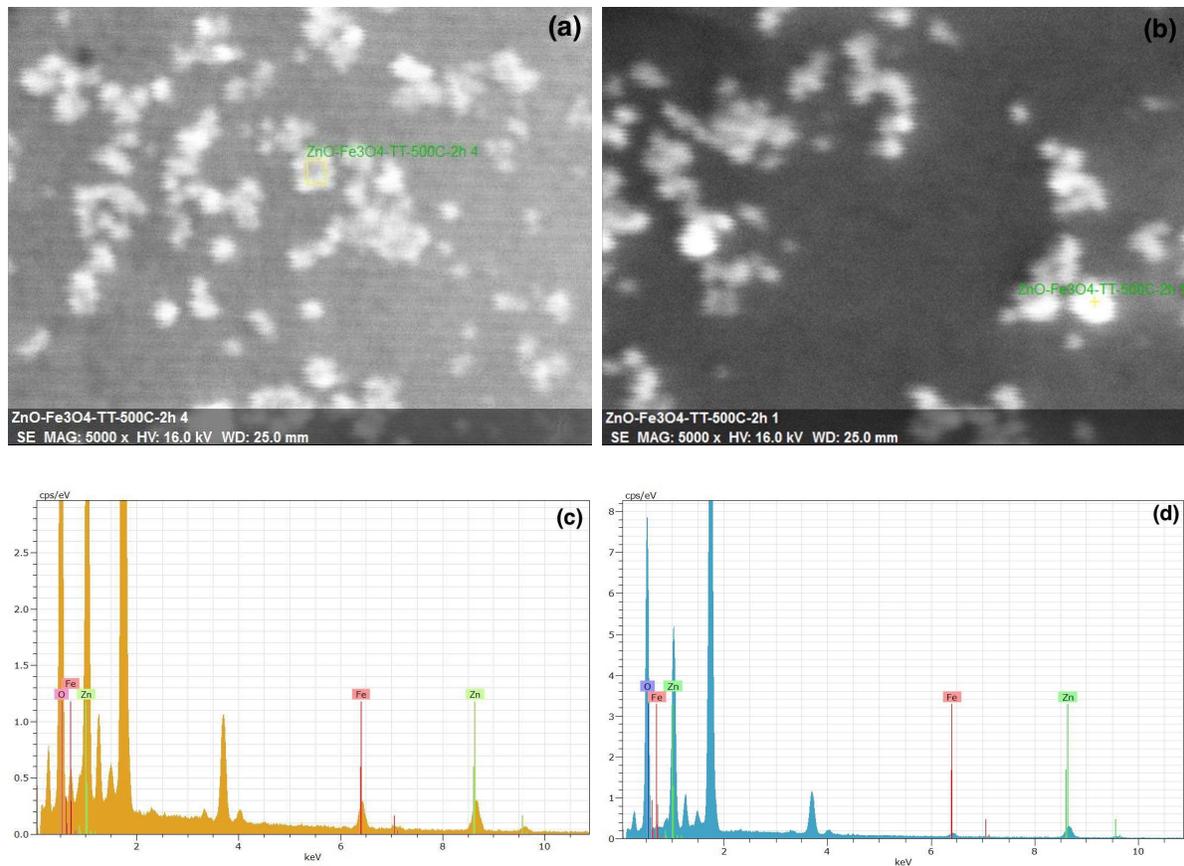
La caracterización por EDS se utilizó para determinar la composición química de la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 500 °C. Asimismo, mediante un microscopio SEM se obtuvieron imágenes de la zona donde se realizó la medición, empleando una distancia de trabajo de 25.0 mm y 16 kV de voltaje. Los resultados obtenidos a través de ambas técnicas se engloban en tres elementos: imágenes, gráficas y su correspondiente tabla de datos.

**Tabla 4.5:** Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la región de medición mostrada en la Figura 4.14 (a) de la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 500 °C. NA es el número atómico.

Elemento	NA	Porcentaje de peso [wt. %]	Porcentaje atómico [at. %]	Error [%]
O	8	62.70	86.93	3.76
Zn	30	30.15	10.23	0.58
Fe	26	7.15	2.84	0.16
Total:		100.00	100.00	

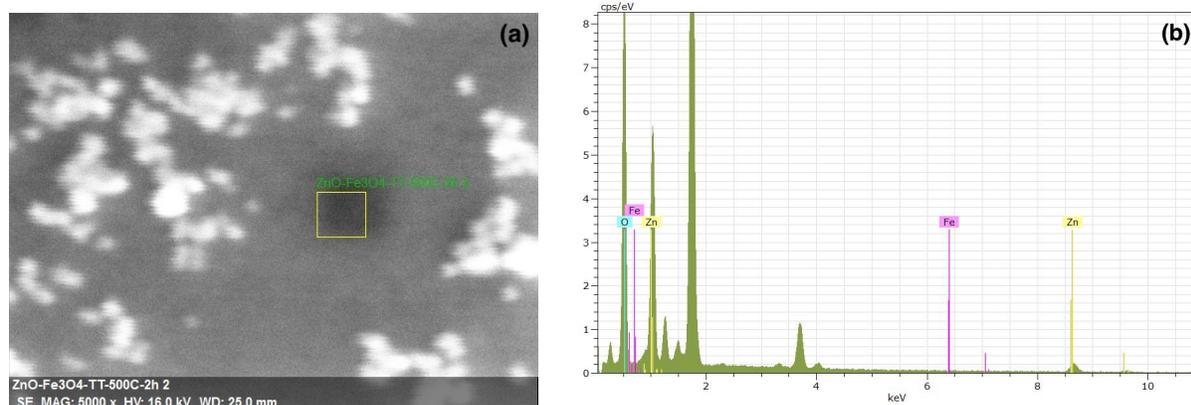
**Tabla 4.6:** Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la región de medición mostrada en la Figura 4.14 (b) de la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 500 °C.

Elemento	NA	Porcentaje de peso [wt. %]	Porcentaje atómico [at. %]	Error [%]
O	8	64.52	88.00	3.49
Zn	30	32.60	10.88	0.56
Fe	26	2.89	1.13	0.09
Total:		100.00	100.00	



**Figura 4.14:** Caso ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tratada a 500 °C durante 2 h. (a) Imágenes SEM de la región de medición y (b) Espectros EDS.

Como se logra apreciar en la Figura 4.14 (a)-(b), en las zonas de análisis resaltan unas regiones conformadas por un conjunto de puntos blancos, fenómeno atribuido a la presencia de nanopartículas de magnetita. Los espectros EDS (Figura 4.14 (c)-(d)) para ambas regiones de medición corroboran la presencia de Zn, al mostrar los picos asociados a este elemento. Ubicados en dos regiones, una señal alrededor de 1 eV y otra cerca de 8.5 keV. Asimismo, aunque de menor intensidad, se detectaron dos picos correspondientes al Fe, uno cerca de la región de 0.5 keV y otro aproximadamente en 6.5 keV. Otro de los elementos identificados en la película fue el O, con un pico muy intenso en la región de 0.4 keV.



**Figura 4.15:** Cambio en la región de análisis para la película ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tratada a 500 °C durante 2 h. (a) Imagen SEM donde se muestra la zona de medición y (b) Espectro EDS.

**Tabla 4.7:** Porcentajes de peso y atómico asociados a los elementos presentes en la segunda región de medición para la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Elemento	NA	Porcentaje de peso [wt. %]	Porcentaje atómico [at. %]	Error [%]
O	8	74.71	92.34	3.36
Zn	30	25.00	7.56	0.40
Fe	26	0.29	0.10	0.04
Total:		100.00	100.00	

Considerando los resultados obtenidos mediante SEM, es posible complementar lo mencionado previamente, esto es que las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no están distribuidas de manera uniforme a lo largo de toda la película, sino que están aglomeradas en regiones de la película, similar a islas. Esto mismo se puede corroborar al cambiar la región de medición (ver Figura 4.15 (a)), donde la señal obtenida para este elemento presentó cambios significativos, tal como se observa en la Figura 4.15 (b), donde las señales correspondientes del Zn y O se mantuvieron, pero la del Fe prácticamente desapareció. Esto también se sustenta cuantitativamente al consultar las tablas de datos. Para la primera región, el porcentaje atómico correspondiente al Fe fue de entre 1 y 3%, de acuerdo a las Tablas 4.5 y 4.6, un valor considerablemente mayor respecto al valor mostrado en la Tabla 4.7 para el mismo elemento.

## 4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Enseguida, se muestran los resultados obtenidos para la composición química y estados de oxidación mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para las muestras ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, ambas calcinadas a 500 °C. Para la primera muestra, el espectro de inspección el cual abarca un rango de 10 a 1350 eV (ver Figura 4.16 (a)) mostró estar compuesto por una serie de picos cuya posición permite identificar los siguientes elementos en la película: zinc (la señal de mayor intensidad), oxígeno y carbono (menor intensidad).

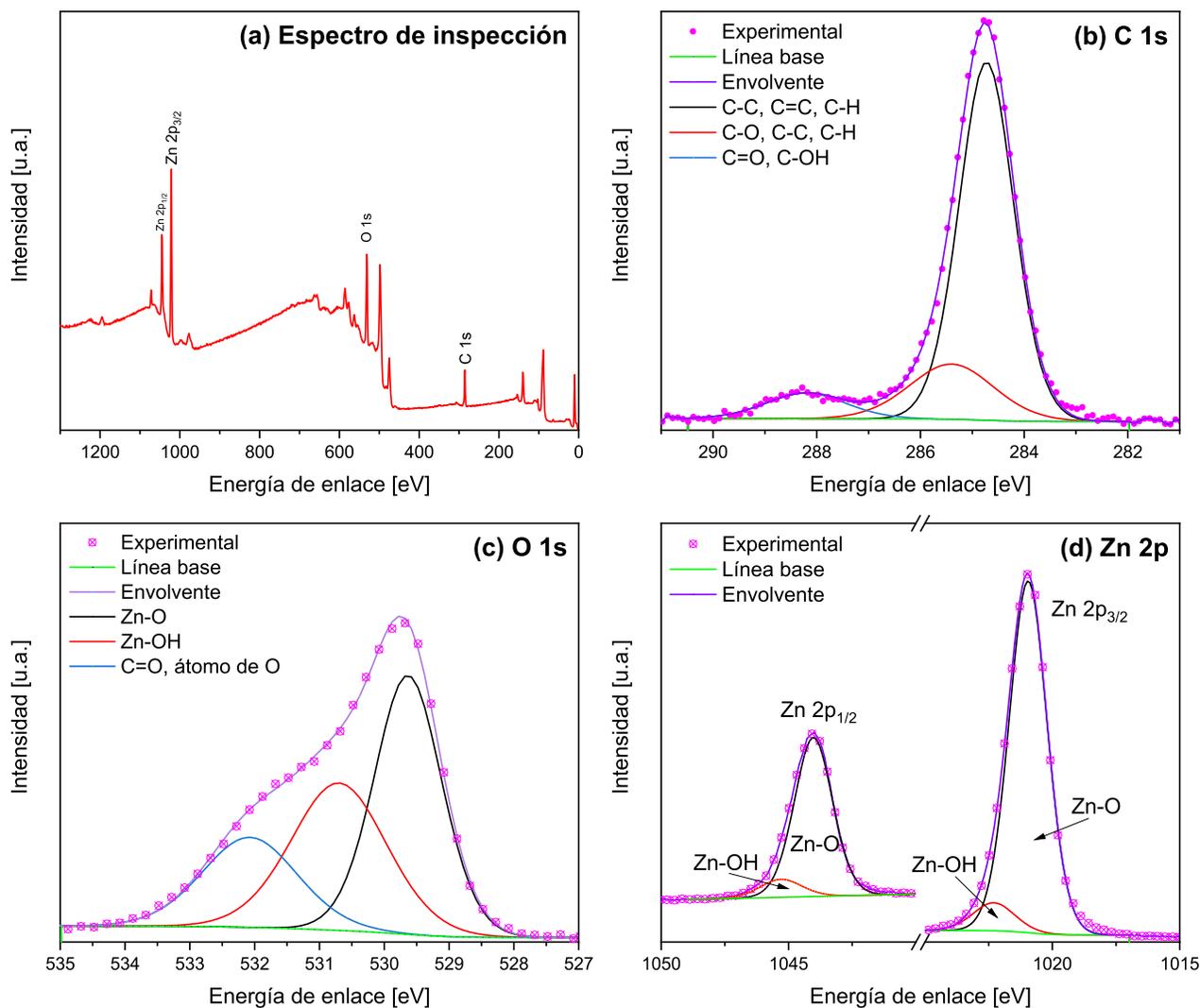
En el caso del Zn, se aprecia la formación del doblete Zn 2p, atribuido al desdoblamiento espín-órbita debido a la contribución del espín al momento angular total en la zona de entre 1000 y 1100 eV de energía de enlace (BE, por sus siglas en inglés). De acuerdo a las equivalencias mostradas en la Tabla 4.8, es posible establecer la correspondencia entre los números cuánticos y el orbital. De este modo, para el Zn 2p serán  $n = 2$ ,  $l = 1$  y  $m = -1, 0, 1$ . Así, el momento angular total ( $j = l + s$ ) dará lugar a los orbitales Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub>, asociados a los acoplamientos espín-órbita  $j = 3/2$  para  $s = 1/2$  y  $j = 1/2$  para  $s = -1/2$ , respectivamente.

**Tabla 4.8:** Correspondencia entre los orbitales y números cuánticos.

Órbita Atómico	Número Cuántico	
s	$l = 0$	$m = 0$
p	$l = 1$	$m = -1, 0, 1$
d	$l = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$
f	$l = 3$	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

El siguiente elemento presente en la muestra corresponde al oxígeno en el orbital O 1s ubicado cerca de 500 eV. Así también se identificó el orbital C 1s del carbono en la región cercana a 300 eV de BE, atribuido en parte a remanentes que no fueron eliminados durante el tratamiento térmico. Además, tanto para el orbital O 1s como para el C 1s no se observa la

formación de doblete alguno, en ambos casos este comportamiento tiene respuesta tomando en cuenta que los números cuánticos asociados son  $n = 1$ ,  $l = 0$  y  $m = 0$ . Por lo tanto, el momento angular total dependerá solamente de la contribución del espín y en consecuencia, no tomará lugar el acoplamiento espín-órbita.



**Figura 4.16:** Espectros XPS (a) Inspección y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Zn 2p para la película delgada de ZnO-Curcumina calcinada a 500 °C.

Asimismo, se realizó una inspección más detallada de las señales a través de los espectros de alta resolución. Es una práctica común realizar un tratamiento mediante deconvoluciones, durante este proceso se identifican los enlaces responsables de formar la señal [53]. Además, cabe recordar que, con el fin de filtrar el ruido de fondo proveniente de la medición realizada

por el equipo, se aplicó un ajuste tipo *Shirley* con el cual se estableció una línea base [54]. De este modo, cada gráfica muestra la señal experimental mediante símbolos, mientras que las señales que denotan enlaces se muestran mediante líneas sólidas, así también la envolvente que se genera a partir de su suma.

Con las consideraciones anteriores se observa en la Figura 4.16 (b) que la posición del pico del orbital C 1s se ubica en 284.8 eV de energía de enlace. En este caso, como resultado, se identificó que la señal se encuentra mayormente compuesta por un enlace carbono-carbono (C-C) aproximadamente en 284.8 eV, característico del carbono adventicio cuya presencia proviene de la exposición a condiciones atmosféricas que experimentan las muestras durante su manejo [48].

No obstante, es apropiado mencionar que, como se muestra, esta señal también puede deberse a los enlaces C=C y/o C-H, característicos de la curcumina y que se encuentran ubicados cerca de la misma región. Del mismo modo, para la señal localizada en  $\sim 286.2$  eV, se identificaron enlaces entre el carbono y el oxígeno (C-O), así como C-C y/o C-H; así también el pico en  $\sim 288.2$  eV se atribuye a un doble enlace entre el carbono y el oxígeno (C=O) con la posibilidad de estar conformado por el enlace C-OH [55]. En ambos casos estas señales son en cierta medida atribuidas a la exposición ambiental, pero también a residuos provenientes de los solventes utilizados durante la síntesis de las películas delgadas. Además, se ha reportado en la literatura que la detección de los grupos C-OH y C=O está relacionado con la presencia de grupos funcionales de la curcumina [56].

Similarmente, para el orbital O 1s se determinaron 3 señales que conforman la envolvente, tal como se ilustra en la Figura 4.16 (c). Por tanto, a menor energía de enlace, se identificó una interacción entre el zinc y el oxígeno (Zn-O) alrededor de 529.6 eV, cayendo en la región asociada con los óxidos metálicos y proviniendo de los iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) ligados a los átomos de zinc que conforman la estructura *wurtzita* [57].

La siguiente contribución que se identificó fue un enlace causado por la interacción del zinc con grupos hidroxilo (Zn-OH), localizado a una mayor BE ( $\sim 530.7$  eV). De acuerdo a algunos autores como *Singh y Chakrabarti* (2013) [58], estos grupos guardan una estrecha relación con regiones deficientes de oxígeno, las cuales forman vacancias que después pueden ser ocupadas por compuestos presentes en el ambiente. Las implicaciones de este fenómeno

en la fotocatalisis abarcan dos perspectivas. Por un lado, pueden repercutir positivamente en la eficiencia fotocatalítica al actuar como sitios activos y facilitar la transferencia de carga, permitiendo la generación de agentes superoxidantes [50]. Por otro, se discute la posibilidad de que un número excesivo de vacancias altere las propiedades electrónicas del ZnO, perjudicando su actividad fotocatalítica [48].

La tercer señal identificada se asoció al doble enlace entre el carbono y el oxígeno en 532.07 eV, cuestión respaldada con lo visto para el orbital C 1s. Esta misma señal podría estar siendo producida por la existencia de átomos de oxígeno en la película, provenientes de la curcumina, un material que por su naturaleza está conformado en gran medida de oxígeno. Esta es la razón por la cual se esperaría apreciar un efecto notorio sobre los espectros XPS, principalmente en las señales del carbono y oxígeno.

**Tabla 4.9:** Deconvoluciones de la muestra ZnO-Curcumina calcinada a 500 °C.

Orbital	Enlaces	Energía de enlace [eV]	FWHM [eV]
C 1s	C-C, C=C, C-H	284.76	1.24
	C-O, C-C, C-H	286.16	1.92
	C=O, C-OH	288.19	1.83
O 1s	Zn-O	529.63	1.22
	Zn-OH	530.70	1.73
	C=O, átomo de O	532.07	1.73
Zn 2p <sub>3/2</sub>	Zn-O	1020.95	1.75
	Zn-OH	1022.30	1.92
Zn 2p <sub>1/2</sub>	Zn-O	1044.03	1.83
	Zn-OH	1045.30	2.00

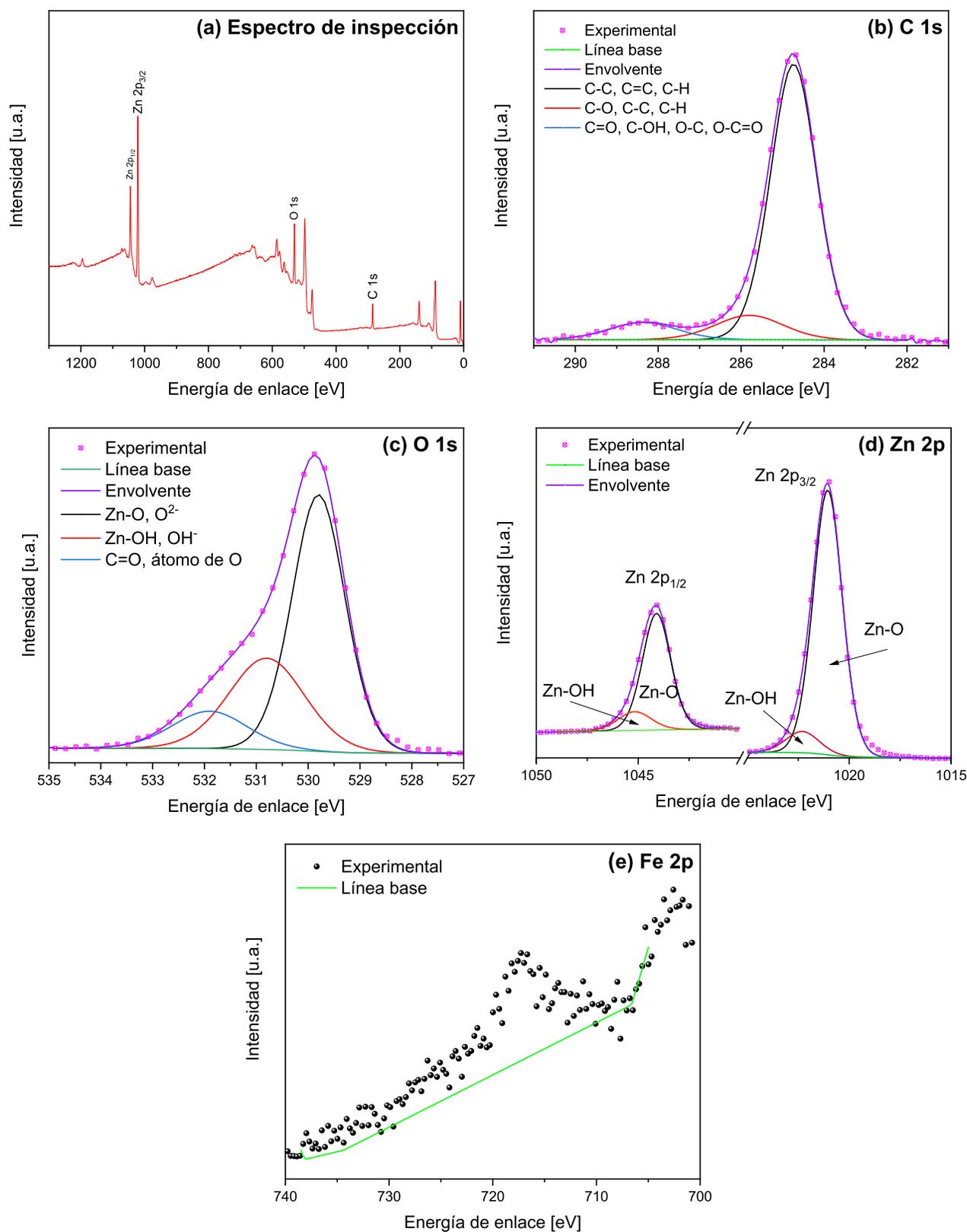
Si bien en el análisis previo se consideró la presencia de curcumina, los resultados obtenidos no muestran indicios suficientemente claros y contundentes como para asegurar una influencia significativa por parte de este compuesto. Como resultado, es difícil discernir entre

la contribuciones al espectro XPS provenientes de los remanentes de la curcumina (origen orgánico), aquellas a causa de la síntesis (origen inorgánico) y las provenientes del contacto entre la muestra y el ambiente.

Una posible razón detrás de esto podría deberse al efecto del tratamiento térmico llevado a cabo a 500 °C, ya que al ser un material de origen orgánico, es probable que parte considerable de este se haya calcinado durante el proceso. Sin embargo, vale la pena señalar que técnicas de caracterización adicionales podrían corroborar la presencia de curcumina. Por ejemplo, en estudios previos que emplearon análisis termogravimétrico, se observó que el porcentaje de curcumina disminuía gradualmente a medida que se sometía a tratamientos térmicos cada vez mayores, identificándose que incluso después de los 500 °C aún se detectaba el material (*Varaprasad et al.*, 2019) [59]. Aunque en este trabajo no se empleó dicha técnica, esta información contribuye a respaldar los análisis realizados previamente.

La Figura 4.16 (d) muestra la señal de alta resolución para el orbital Zn 2p. En ella es posible observar de manera más detallada el doblete, con un pico ubicado en  $\sim 1021$  eV (Zn 2p<sub>3/2</sub>) y otro a mayor energía de enlace en  $\sim 1044$  eV (Zn 2p<sub>1/2</sub>). La posición de estos picos es ligeramente menor a la que usualmente se reporta, lo que podría indicar la presencia de zinc metálico. Sin embargo, también es importante considerar que la separación entre picos es de 23.08 eV, una característica del estado de oxidación Zn<sup>2+</sup> y de la presencia del óxido de zinc [60].

Durante el proceso de deconvolución se identificaron para ambas señales los enlaces correspondientes al Zn-O (1020.95 y 1044.03 eV, respectivamente), proveniente de los iones Zn<sup>2+</sup> presentes en la fase *wurtzita* del material. Así también el enlace originado por la interacción entre el zinc y grupos OH (1022.3 y 1045.3 eV, respectivamente). La existencia de este enlace en el espectro XPS del Zn 2p refuerza lo dicho sobre la presencia de grupos hidroxilo durante el análisis del oxígeno. En la Tabla 4.9 se encuentran registrados los valores más precisos de energía de enlace correspondientes a cada una de las señales identificadas durante el proceso de deconvolución previamente descrito.



**Figura 4.17:** Espectros XPS de (a) Inspección y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Fe 2p y (e) Zn 2p para la película ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina con tratamiento térmico a 500 °C.

Por otro lado, en la Figura 4.17 se agrupan los resultados obtenidos para la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina. De manera similar al caso anterior, el espectro de inspección nos indica la presencia de los elementos esperados C, O, Zn a excepción de una señal clara que indique la presencia de Fe (ver Figura 4.17 (a)). Para estos elementos se identificaron los orbitales C 1s, O 1s, y el doblete Zn 2p<sub>3/2</sub>, Zn 2p<sub>1/2</sub> correspondientes al orbital Zn 2p.

Nuevamente, se realizó un análisis mediante deconvoluciones a los espectros de alta resolución, donde se logró identificar un comportamiento similar al estudiado anteriormente. Esto debido a que, como se visualiza en la Figura 4.17 (b), el pico del carbono C 1s, se encuentra conformado por 3 enlaces: el de menor energía de enlace y mayor intensidad corresponde a los enlaces C-C, C=C y C-H en 284.75 eV, C-O, C-C y C-H en 286.15 eV, mientras que en 288.3 eV se localizaron C=O, C-OH, O-C y O-C=O, estos últimos dos son enlaces que suelen ser reportados para la magnetita [51]. Estos podrían estar contribuyendo muy débilmente a formar la señal.

Durante el proceso de deconvolución del orbital O 1s que se muestra en la Figura 4.17 (c) también se lograron identificar las mismas señales, considerando también la posible contribución a causa de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Así, en 529.8 eV se identificó el enlace zinc y oxígeno (Zn-O). Como se mencionó, en esta región se suelen identificar los óxidos metálicos, por lo que también se optó por mencionar a los iones O<sup>2-</sup> asociados con la magnetita. Continuando con el análisis, se identificaron los enlaces Zn-OH y OH<sup>-</sup> en 530.8 eV de energía de enlace y el de mayor energía ubicado en 531.9 eV se asoció con el doble enlace carbono oxígeno (C=O) y los átomos de oxígeno, bajo el mismo argumento que en el caso anterior. La principal diferencia respecto al caso previo es que esta vez se presentaron unas ligeras variaciones en la intensidad de estos enlaces. Los resultados denotaron que hubo una mayor formación de óxidos metálicos, es decir, mayor cantidad de Zn-O, aunque también podría estar relacionado con la presencia de magnetita.

De igual forma, se detectó una disminución de C=O y Zn-OH, lo que implicaría un menor grado de contaminación en la película, aunque también podría sugerir menor presencia de curcumina en la película. No obstante, esta diferencia también podría estar relacionada con una reducción en el número de vacancias de oxígeno. Más adelante, se le dará seguimiento a este hecho durante las pruebas de fotocatalisis para evaluar su impacto.

En la Figura 4.17 (d) se muestra el tratamiento realizado a la señal de alta resolución del doblete correspondiente al orbital Zn 2p. La posición de los picos Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub> se determinó en 1021.05 eV 1044.10, con una distancia entre picos de  $\sim 23.05$  eV y además mostrando un ligero desplazamiento ( $\sim 0.1$  eV) hacia una mayor energía de enlace respecto del caso anterior. Lo que podría indicar la reducción de zinc metálico y mayor presencia de Zn-O, en concordancia a lo visto durante el análisis del orbital C 1s. Siguiendo la misma línea, cada pico fue deconvolucionado mediante dos señales, una atribuida al Zn-O con BE a 1021.05 eV y 1044.10 eV y otra atribuida al Zn-OH, ubicada en 1044.10 eV y 1045.17 eV, respectivamente.

**Tabla 4.10:** Enlaces identificados de acuerdo a los orbitales presentes en la muestra ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina.

Orbital	Enlace	Energía de enlace [eV]	FWHM [eV]
C 1s	C-C, C=C, C-H	284.75	1.30
	C-O, C-C, C.H	286.15	1.92
	C=O, C-OH, O-C	288.27	1.92
O 1s	Zn-O, O <sup>2-</sup>	529.80	1.21
	Zn-OH, OH <sup>-</sup>	530.80	1.73
	C=O, átomo de O	531.90	1.70
Zn 2p <sub>3/2</sub>	Zn-O	1021.05	1.68
	Zn-OH	1022.30	1.92
Zn 2p <sub>1/2</sub>	Zn-O	1044.10	1.70
	Zn-OH	1045.17	2.00

Si bien en el espectro de inspección no se identificó un pico correspondiente al hierro, es conocido que la región del espectro en la que debería aparecer se encuentra en torno a los 720 eV de energía de enlace [51]. Por esta razón, mediante el software *Avantage* se seleccionó dicha zona para su estudio mediante un espectro de alta resolución. Como resultado, se obtuvo una señal considerablemente débil del orbital Fe 2p, la cual se muestra en la Figura

4.17 (e). En la misma, es posible apreciar la formación de lo que parece ser un doblete, originado por el acoplamiento espín-órbita (dado que  $n = 2$  y  $l = 1$ ) y asociado a los estados Fe  $2p_{3/2}$  y Fe  $2p_{1/2}$ .

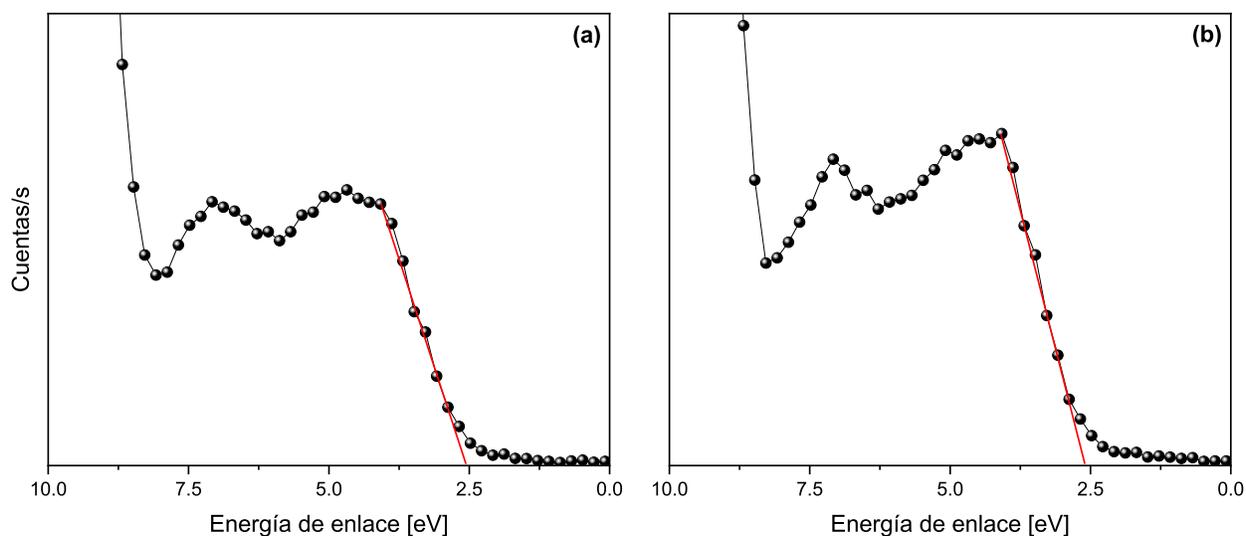
Sin embargo, el espectro obtenido contrasta de manera significativa con la señal típica para el hierro; lo anterior se asocia con lo discutido anteriormente en otras técnicas como SEM y EDS. Es decir, aunque se alcanza a visualizar indicios de la presencia de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, su distribución a lo largo de la película no es uniforme y además existe la posibilidad de que se encuentren cubiertas por una capa de ZnO. Por tanto, considerando el hecho de que las mediciones por XPS se realizan en un área muy pequeña de la muestra, sumado a que la técnica solamente permite medir los primeros nanómetros de la superficie, esto provoca que se reduzcan las posibilidades de obtener la señal de este elemento.

Por esta razón, debido al grado de incertidumbre que hay alrededor de la señal y que no permite identificar de manera contundente la presencia de hierro, se optó por no someterla a un análisis por deconvoluciones. Así, únicamente se muestran los datos experimentales obtenidos mediante el equipo. Los valores expuestos previamente durante todo el análisis de la película delgada se encuentran registrados en la Tabla 4.10.

Adicionalmente, el estudio realizado mediante XPS también permitió determinar el máximo de la banda de valencia (VBM, por su siglas en inglés) de las películas delgadas ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina con tratamiento térmico a 500 °C. De acuerdo a lo reportado previamente, se identificó que la banda de valencia se encuentra en el rango comprendido entre 2 y 10 eV del espectro [61].

**Tabla 4.11:** Valores para el VBM de las películas delgadas calcinadas a 500 °C.

Muestra	VBM [eV]	Error [eV]
ZnO-Curcumina	2.51	0.17
ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Curcumina	2.59	0.12



**Figura 4.18:** Zona del espectro utilizada para determinar el VBM de las películas delgadas (a) ZnO-Curcúmina y (b) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcúmina, ambas con tratamiento térmico a 500 °C.

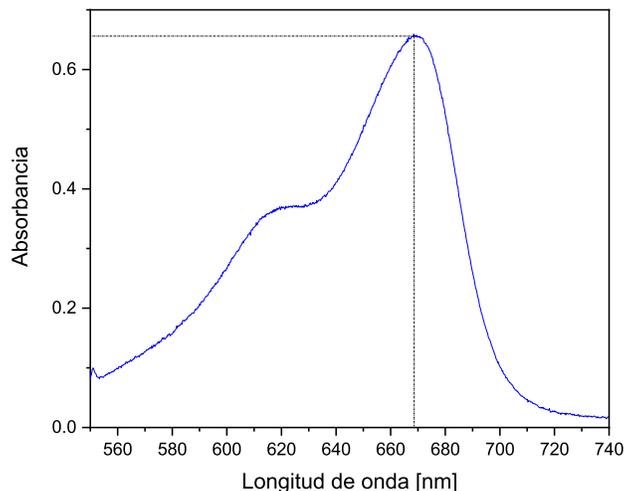
Para determinar el máximo, se realizó un ajuste lineal en la región de menor energía de enlace de la banda, como se visualiza en ambas gráficas de la Figura 4.18, de modo que su valor será aquel donde corte con el eje. En la Tabla 4.11 se encuentran reportados los valores obtenidos para los máximos.

Al realizar una comparación de los resultados, es posible apreciar una diferencia de 0.08 eV, la cual se atribuye a variaciones en el *bandgap* de las muestras. Sin embargo, previamente se observó que la diferencia entre los valores de banda prohibida es considerablemente pequeña. Para determinar si la variación del VBM es significativa, se calculó el error total,  $\delta_t = \sqrt{0.12^2 + 0.17^2} \approx 0.2$  eV. Por tanto, como la diferencia observada (0.08 eV) es menor que el error total, no es estadísticamente significativa y los valores pueden considerarse equivalentes.

## 4.7. Actividad fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de las películas delgadas se describirá a lo largo de esta subsección. Sin embargo, antes de comenzar con el análisis, es importante mencionar que previo a iniciar las mediciones y con el fin de tener los resultados más fiables posibles, se llevaron a cabo algunas acciones de control. Siguiendo este propósito, la solución se agitó lo

menos posible previo a las pruebas y, además, se revisó la absorbancia del azul de metileno, para de este modo fijar algunos parámetros de referencia para cada degradación llevada a cabo. Por lo anterior, se seleccionó el máximo de la señal en  $\lambda = 669$  nm con valor aproximado de 0.65 para la absorbancia, como se muestra en la Figura 4.19.

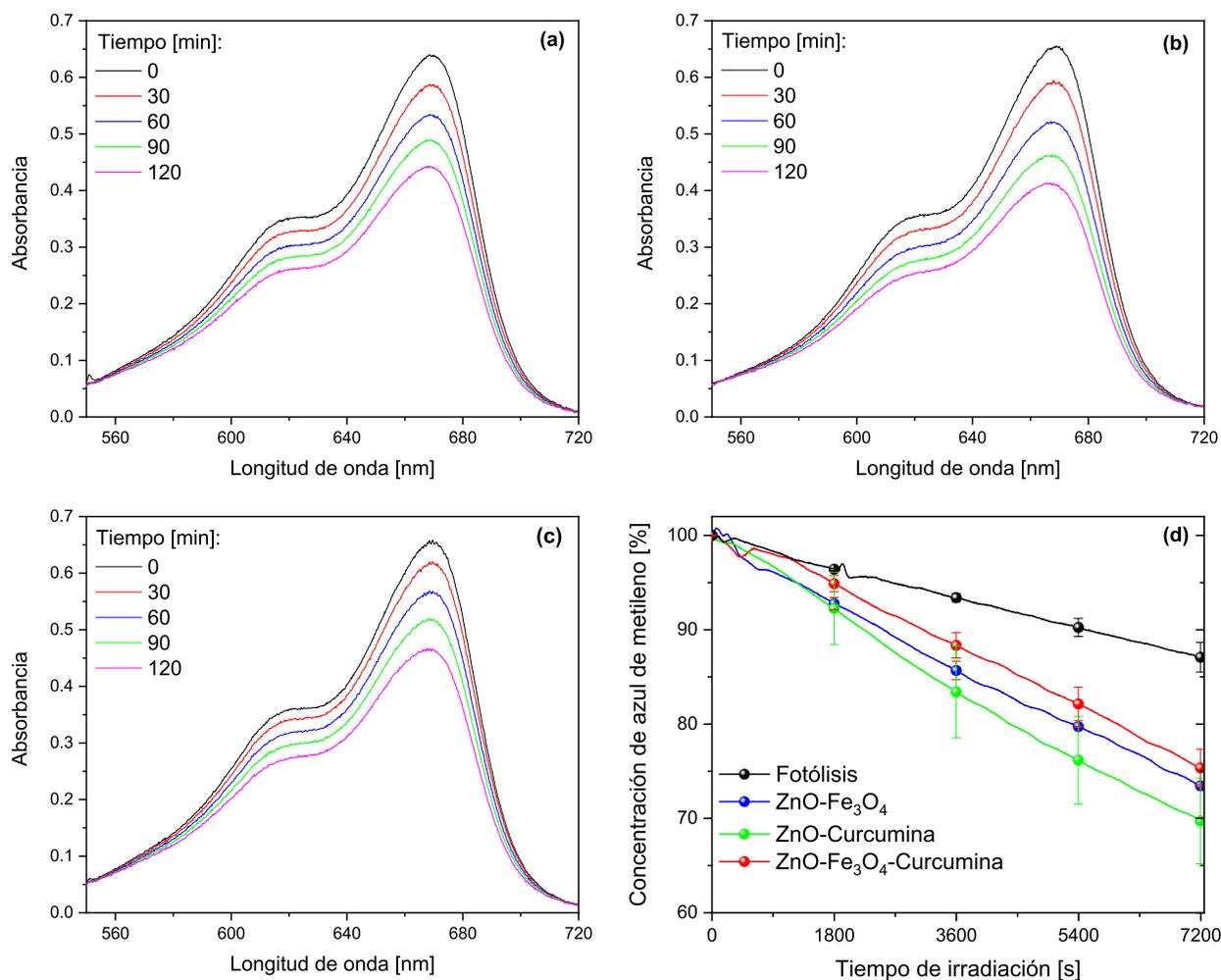


**Figura 4.19:** Diagrama representativo de las condiciones iniciales para las pruebas de degradación del azul de metileno.

Asimismo, cabe recalcar que la gráfica para la absorbancia no consiste en una única medición, sino que el equipo produce la señal a partir de un promedio de 10 tomas de datos. De este modo, inicialmente se estudió el efecto de la fotólisis, es decir, el fenómeno en el cual la degradación del material es ocasionada únicamente por la radiación UV, sin presencia de un catalizador. Sucesivamente, tuvieron lugar las pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina calcinadas a 500 °C durante un tiempo de irradiación de 2 h.

Como se puede observar en la Figura 4.20, para evaluar la actividad se consideraron los datos a intervalos de 30 minutos. De modo que las curvas de absorbancia asociadas al azul de metileno, ubicadas en la región entre 550 y 700 nm, presentaron una disminución progresiva conforme el tiempo de exposición a la luz UV fue cada vez mayor. Este comportamiento es indicativo de la degradación del material. Después de dos horas, el espectro de absorbancia se encontró visiblemente por arriba de 0.4 para las películas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-

Curcumina (Figura 4.20 (a), (c)), mientras que la de mejor desempeño fue la película de ZnO-Curcumina, alcanzando  $\sim 0.4$  de absorbancia, como se aprecia en la Figura 4.20 (b).



**Figura 4.20:** Absorbancia (a) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnO-Curcumina, (c) ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina y (d) Concentración de azul de metileno.

Para determinar en qué medida se degradó el colorante, se utilizaron los datos correspondientes al área bajo la curva (equivalentes a la cantidad de azul en la solución) de cada una de las mediciones, considerando que al minuto cero la concentración es del 100 %. Por lo tanto, como se observa en la Figura 4.20 (d), la degradación del azul de metileno mejoró de manera significativa cuando se realizó en presencia de una película fotocatalizadora, en comparación con la fotólisis, cuyo porcentaje de degradación fue de apenas el 10 %. En contraste, las muestras con presencia de nanopartículas de magnetita, es decir, ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y

ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, lograron que la concentración del colorante se redujera cerca de un 25 %. Estos resultados son similares a los presentados por *Bravo et al.* (IMRC 2024) [62], quienes evaluaron la actividad fotocatalítica de una película delgada de ZnO durante un periodo de 2 horas. De manera destacada, la película ZnO-Curcumina alcanzó un 30 % de degradación, una mejora del 5 % respecto de los dos casos anteriores.

El desempeño fotocatalítico de las muestras estará condicionado en gran medida por el conjunto de propiedades presentes en el material. Es decir, durante la fotocatálisis intervienen factores físicos como la estructura y tamaño de partícula, así como factores químicos, como los estados de oxidación, entre otros.

A través de los análisis realizados previamente por diferentes técnicas de caracterización, se determinaron las principales características de las películas delgadas. Entre ellas, por medio de XRD se identificó que el tratamiento térmico realizado a 500 °C provocó la formación de una estructura cristalina, lo que favorece aspectos como la absorción de luz, el movimiento de los portadores de carga en el material; así también reduce la posibilidad de recombinación de los pares. Además, como se observó en las imágenes obtenidas por SEM, la distribución de las partículas es tal que tiene lugar la formación de estructuras tipo grava, con huecos que aumentan el área específica de la muestra. Esto, a su vez, representa un mayor número de sitios disponibles para llevar a cabo reacciones de fotocatálisis, mediante la generación de pares electrón-hueco en zonas en contacto con la solución.

Similarmente, mediante XPS se identificaron vacancias de oxígeno, las cuales pueden contribuir a la formación de agentes superoxidantes como los radicales hidroxilo. Adicionalmente, las mediciones por UV-Vis-NIR y PAS indicaron que las películas son capaces de aprovechar de manera eficiente la energía proveniente de la fuente de luz UV, al presentar valores de *bandgap* cercanos a 3.22 eV.

A pesar de que en general, los resultados obtenidos mostraron que las diferencias entre las propiedades de las películas son mínimas, la muestra que exhibió una mayor eficiencia fotocatalítica fue la película ZnO-Curcumina (5 % más respecto a las demás). Una posible respuesta a este comportamiento, incluye factores identificados tal como una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, las cuales pudieron jugar un rol a su favor en su actividad fotoca-

---

talítica. Igualmente, fue la muestra con tamaño de cristal más grande, lo que pudo beneficiar su transición de cargas.

Además, es importante recordar que el uso de la curcumina puede beneficiar el desempeño fotocatalítico mediante una mayor producción de agentes superoxidantes. Según lo reportado en la literatura, la curcumina experimenta un proceso similar al observado en el ZnO, donde los electrones pasan de la banda de valencia a la de conducción. En el caso de la curcumina, este proceso también puede ocurrir debido a su capacidad de absorber luz, particularmente considerando su banda de absorción en la región de 430 nm [63]. Una vez que la luz excita al material, los electrones pasan desde el nivel orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) hacia el nivel orbital menos ocupado (LUMO), lo que da lugar a la formación de pares electrón-hueco. Los pares pueden interactuar con el medio y generar especies altamente reactivas, como los aniones superoxidantes.

Sumado a lo anterior, la transferencia de carga también puede darse entre ambos materiales, particularmente entre los niveles HOMO y LUMO de la curcumina y las bandas de conducción y de valencia del ZnO. Este fenómeno puede favorecer la eficiencia fotocatalítica al reducir la recombinación de los pares electrón-hueco [64]. Por tanto, queda en evidencia que la eficiencia de un fotocatalizador depende de varios factores, y que, además de un equilibrio en sus propiedades el uso de otros materiales puede contribuir a mejorar su desempeño.



# Capítulo 5

## Conclusiones y Perspectivas

### Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron tres tipos de películas delgadas: óxido de zinc dopadas con nanopartículas de magnetita, óxido de zinc con curcumina y óxido de zinc dopadas con nanopartículas de magnetita y con curcumina. Sometidas posteriormente a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas de calcinación 100, 150, 200 y 500 °C, respectivamente. Sin considerar tiempo de añejamiento y en condiciones normales de temperatura y presión. Con el propósito de estudiar las propiedades de las muestras y los cambios inducidos por la calcinación, se emplearon diferentes técnicas de caracterización. Además, se estudió la eficiencia fotocatalítica de las películas para degradar una solución de azul de metileno. A continuación, se enuncian las principales conclusiones de esta investigación.

El estudio morfológico realizado mediante microscopía electrónica de barrido permitió obtener la siguiente información acerca de la muestra:

- Las imágenes de la superficie del material mostraron que el tratamiento térmico de la película delgada propició un acomodo regular del ZnO a lo largo de la superficie. Presentando una estructura rugosa tipo grava, con huecos entre partículas, responsables de aumentar el área específica de la muestra.
- Las imágenes con mayor cantidad de aumentos permitieron estimar la forma esférica de las nanopartículas, con tamaño de alrededor de 34 nm. Además, mostraron la formación

de cadenas y clústers de partículas de aproximadamente 100 nm de diámetro. Mientras que para las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  las mediciones mostraron poca homogeneidad en cuanto a su distribución, encontrándose aglomerada en regiones específicas y cubierta por una capa de  $\text{ZnO}$ .

El análisis mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X revelaron los siguientes datos acerca de la composición química y estado de oxidación de las muestras:

- Los espectros EDS mostraron que en las películas delgadas existe la presencia de los elementos zinc, oxígeno y hierro. El análisis cuantitativo de la técnica corroboró la presencia de magnetita en regiones localizadas de la muestra, mostrando un cambio significativo en la concentración del Fe al cambiar la región de medición.
- El estudio de la composición química de la superficie de las muestras mediante los espectros XPS confirmó la presencia de los elementos carbono, oxígeno y zinc, a través de las señales características de los orbitales C 1s, O 1s, Zn 2p, respectivamente. El análisis del estados Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>1/2</sub> permitió identificar el estado de oxidación  $\text{Zn}^{2+}$ . Por otro lado, la ausencia de una señal clara para el hierro refuerza la idea de la distribución irregular de la magnetita y la formación de una capa de zinc sobre ella.

La investigación llevada a cabo mediante espectroscopía ultravioleta, visible, infrarrojo y fotoacústica mostraron las siguientes propiedades optoelectrónicas y su cambio en función de la temperatura de calcinación:

- Los espectros de absorbancia obtenidos por UV-Vis-NIR mostraron que aquellas muestras tratadas térmicamente a 500 °C alcanzaron un mejor acomodo del material, contribuyendo a la formación de un borde de absorción fundamental. Mientras que los tratamientos térmicos a menores temperaturas mostraron una disposición mayormente amorfa y con mayor grado de impurezas.
- Los valores de *bandgap* obtenidos mediante la ecuación de Tauc presentaron un cambio significativo en función de la temperatura de calcinación de modo que aquellos a 100,

150 y 200 °C no pudieron ser determinados de manera confiable. Mientras que las películas calcinadas a 500 °C obtuvieron un *bandgap* aproximado de 3.22 eV.

- El dopaje mediante nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y curcumina no mostró tener una influencia considerable sobre el borde de absorción y el *bandgap* de las muestras.
- Los espectros fotoacústicos permitieron complementar la información obtenida por UV-Vis-NIR. De este modo, hubo concordancia entre ambas técnicas, mostrando la formación del borde de absorción en límite entre el espectro UV y el visible (cerca de 390 nm) para aquellas muestras con tratamiento térmico de 500 °C.
- Los valores del *bandgap* determinados a partir de los espectros fotoacústicos mostraron una ligera variación, siendo la película de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la que tuvo mejores resultados, con un *bandgap* de 3.16 eV.

El estudio de la estructura y fase cristalina de las películas delgadas realizado mediante difracción de rayos X permitió identificar los siguientes parámetros estructurales:

- Los difractogramas de las películas delgadas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina revelaron que a menores temperaturas de calcinación la estructura es mayormente amorfa. Mientras que el tratamiento térmico realizado a 500 °C provocó la transición hacia una fase cristalina.
- La posición de los picos en el patrón XRD revelaron la formación de la estructura hexagonal de la *wurtzita*. La orientación preferencial de la estructura fue en los planos cristalinos (100) y (101).
- La anchura de los picos indicó la formación de nanocristales de menor tamaño, 11.77, 13.71 y 13.11 nm para las películas de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO-Curcumina y ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Curcumina, respectivamente.

El seguimiento que se realizó a la actividad de las películas delgadas como agentes catalizadores evidenciaron lo siguiente:

- La degradación de la solución de azul de metileno se vio impulsada por la presencia de las películas fotocatalizadoras. La muestra con mayor eficiencia fue la de ZnO-Curcumina, presentando una mejora del 20 % respecto de la fotólisis y un 5 % más a comparación de las otras dos películas. Este comportamiento se adjudicó a que es la muestra que reúne mejores características.

## Perspectivas

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, se identificaron una serie de fenómenos e implicaciones relacionados con el dopaje mediante materiales magnéticos y orgánicos, los cuales sirven como aprendizaje y como una ventana a futuras investigaciones. Entre las que se pueden mencionar:

- Implementar técnicas de caracterización adicionales que permitan distinguir más características de las muestras. Entre las que se proponen: AFM, para realizar un estudio de la superficie y determinar parámetros como la rugosidad. Perfilometría, técnica que ayudará a determinar el espesor de las películas.
- Se puede realizar un estudio más completo acerca de las propiedades químicas de las muestras mediante un análisis del parámetro modificado de Auger, obtenido a través de XPS.
- Explorar una posible línea de investigación centrada en el método de síntesis de las películas delgadas. Buscando una alternativa para realizar el dopaje, enfocado en favorecer la distribución uniforme de la magnetita y la presencia de la curcumina.
- Analizar los potenciales cambios en las propiedades y el comportamiento fotocatalítico inducidos por diferentes concentraciones de magnetita y curcumina.
- Explorar el uso de materiales alternativos. Por ejemplo, realizar una investigación equivalente empleando un material semiconductor diferente, como el  $\text{TiO}_2$ , así también compuestos dopantes como la hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o la maghemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

# Producción académica

## Participación en congresos:

J.F. Espinoza-Castañeda, D.A. Granada-Ramírez, A. Cruz-Orea, S.A. Tomás, T. Matos-Chassin, A. Guillen-Cervantes, M.L. Alvarado-Noguez, M. Pérez-González, Photocatalytic behavior of annealed ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by spin-coating method, 32nd International Materials Research Congress, Advanced Catalytic Materials: Nano & Bulk Symposium, Cancún, México, August 18th to 23th, 2024.



# Bibliografía

- [1] Jiazhe Wu, Wenyu Zheng y Yubin Chen. “Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives”. En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 33 (2022), pág. 100580. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S245222362100136X>.
- [2] Vittorio Loddo et al. “Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process”. En: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Ed. por Angelo Basile, Sylwia Mozia y Raffaele Molinari. Elsevier, 2018, págs. 1-43.
- [3] Pedro H.M. Andrade et al. “State of the art in visible-light photocatalysis of aqueous pollutants using metal-organic frameworks”. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 57 (2023), pág. 100635. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556723000667>.
- [4] R.S. Pedanekar, S.K. Shaikh y K.Y. Rajpure. “Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review”. En: *Current Applied Physics* 20.8 (2020), págs. 931-952. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173920300961>.
- [5] Dong-Eun Lee et al. “State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation”. En: *Catalysis Communications* 183 (2023), pág. 106764.
- [6] Abir Chakravorty y Somnath Roy. “A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials”. En: *Sustainable Chemistry for the Environment* 8 (2024), pág. 100155. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949839224000981>.

- [7] Debika Devi Thongam y Harsh Chaturvedi. “Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis”. En: *Nano Express* 2.1 (mar. de 2021), pág. 012005. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2632-959X/abeb8d>.
- [8] Junli Liu et al. “A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO”. En: *Journal of Alloys and Compounds* 783 (2019), págs. 898-918. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818348928>.
- [9] Anees A Ansari et al. “ZnO nanostructures – Future frontiers in photocatalysis, solar cells, sensing, supercapacitor, fingerprint technologies, toxicity, and clinical diagnostics”. En: *Coordination Chemistry Reviews* 515 (2024), pág. 215942. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854524002881>.
- [10] James Hillier. “Photo-engineered optoelectronic properties of transparent conductive oxides via reactive laser annealing (ReLA): the consequence of defects.” Tesis doct. Sep. de 2021.
- [11] Kian Mun Lee et al. “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review”. En: *Water Research* 88 (2016), págs. 428-448. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415302578>.
- [12] “Introduction to the Iron Oxides”. En: *The Iron Oxides*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Cap. 1, págs. 1-7. ISBN: 9783527602094. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527602097.ch1>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527602097.ch1>.
- [13] Nour Sh. El-Gendy y Hussein N. Nassar. “Biosynthesized magnetite nanoparticles as an environmental opulence and sustainable wastewater treatment”. En: *Science of The Total Environment* 774 (2021), pág. 145610. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721006781>.
- [14] S. Mangala Devi, A. Nivetha e I. Prabha. “Superparamagnetic Properties and Significant Applications of Iron Oxide Nanoparticles for Astonishing Efficacy—a Review”. En: *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 32.2 (feb. de 2019), págs. 127-144.

- 
- [15] Dun Chen et al. En: *e-Polymers* 16.4 (2016), págs. 313-322. URL: <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0043>.
- [16] Tian Jiang, Raja Ghosh y Catherine Charcosset. “Extraction, purification and applications of curcumin from plant materials—A comprehensive review”. En: *Trends in Food Science & Technology* 112 (2021), págs. 419-430. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421002739>.
- [17] Z. M. Abou-Gamra y M. A. Ahmed. “Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye”. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 160 (2016), págs. 134-141. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134416302123>.
- [18] Arvapalli Jampala y Swarupa Arvapalli. “A REVIEW ON PREPARATION % METHODS OF CURCUMIN NANOPARTICLES AND ITS APPLICATION”. En: (oct. de 2022), pág. 3845.
- [19] Armando Alvis, Guillermo Arrazola y Walter Martinez. “Evaluación de la Actividad y el Potencial Antioxidante de Extractos Hidro-Alcohólicos de Cúrcuma (Cúrcuma longa)”. es. En: *Información Tecnológica* 23 ( de 2012), págs. 11-18. URL: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-07642012000200003&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642012000200003&nrm=iso).
- [20] Sulabha K. Kulkarni. *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3.<sup>a</sup> ed. Jointly published with Capital Publishing Company, New Delhi, India. 1st and 2nd edition published by Capital Publishing Company, New Delhi, 2007 and 2011. Springer Cham, 2014, págs. XXIV, 403. ISBN: 978-3-319-09170-9.
- [21] Plinio Innocenzi. “Sol-gel processing for advanced ceramics, a perspective”. En: *Open Ceramics* 16 (2023), pág. 100477. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539523001499>.
- [22] Lamia Znaidi. “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review”. En: *Materials Science and Engineering: B* 174.1 (2010). Advances in Semiconducting Materials, págs. 18-30. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510710004630>.

- [23] B.R. Sankapal et al. *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*. Springer Nature Singapore, 2023. ISBN: 9789819909612. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=3kLJEAAAQBAJ>.
- [24] Zelin Li et al. “An Overview of Synthesis and Structural Regulation of Magnetic Nanomaterials Prepared by Chemical Coprecipitation”. En: *Metals* 13.1 (2023). URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/1/152>.
- [25] Hamad Khalid y Aqif Anwar Chaudhry. “4 - Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications”. En: *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. Ed. por Abdul Samad Khan y Aqif Anwar Chaudhry. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Woodhead Publishing, 2020, págs. 85-115. ISBN: 978-0-08-102834-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081028346000045>.
- [26] M. Marciello, Y. Luengo y M. P. Morales. “24 - Iron Oxide Nanoparticles for Cancer Diagnosis and Therapy”. En: *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting*. Ed. por Alina Maria Holban y Alexandru Mihai Grumezescu. William Andrew Publishing, 2016, págs. 667-694. ISBN: 978-0-323-47347-7. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323473477000240>.
- [27] Prabir K. Basu y Hrishikesh Dhasmana. *Solid State Engineering Physics*. Ene. de 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10940-9>.
- [28] Ch Sateesh Kumar, M. Muralidhar Singh y Ram Krishna. *Advanced materials characterization*. Mar. de 2023. URL: <https://doi.org/10.1201/9781003340546>.
- [29] Guillermina González Mancera y María Eugenia Noguez Amaya. *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*. Ene. de 2006.
- [30] Francisco Rosa et al. “A Review on Machine and Deep Learning for Semiconductor Defect Classification in Scanning Electron Microscope Images”. En: *Applied Sciences* 11 (oct. de 2021), pág. 9508.

- 
- [31] Mustafa Kemal Ozturk. “A Structural and Optical Look at Functional Materials”. En: *Advances in Optoelectronic Materials*. Ed. por Shadia Jamil Ikhmayies y Hatice Hilal Kurt. Cham: Springer International Publishing, 2021, págs. 1-44. ISBN: 978-3-030-57737-7. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-57737-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-57737-7_1).
- [32] Kenneth P. Severin. *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*. Springer Science & Business Media, abr. de 2005.
- [33] Nicoleta Nedelcu. *Thin films*. Ene. de 2023. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-06616-0>.
- [34] Andrew J. Milling. *Surface characterization methods*. CRC Press, ago. de 1999.
- [35] Furkan Altincicek. “Synthesis And Characterization Of Quasi-Two-Dimensional Chromium Sulfides”. Tesis doct. Abr. de 2019.
- [36] Euth Ortiz Ortega et al. *Material Characterization Techniques and Applications*. Ene. de 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/978-981-16-9569-8>.
- [37] Marla Berenice Hernández Hernández et al. “Characterization Techniques”. En: *Semiconductors: Synthesis, Properties and Applications*. Ed. por Martin I. Pech-Canul y Nuggehalli M. Ravindra. Springer International Publishing, 2019, págs. 95-126. ISBN: 978-3-030-02171-9. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-02171-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-02171-9_3).
- [38] T. Owen. *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*. Hewlett Packard, 2000.
- [39] Sulabha K. Kulkarni. *Nanotechnology: Principles and Practices*. Nov. de 2014. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>.
- [40] Allan Rosencwaig y Allen Gersho. “Theory of the photoacoustic effect with solids”. En: *Journal of Applied Physics* 47.1 (ene. de 1976), págs. 64-69. URL: <https://doi.org/10.1063/1.322296>.
- [41] Gary A. West et al. “Photoacoustic spectroscopy”. En: *Review of Scientific Instruments* 54.7 (jul. de 1983), págs. 797-817. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1137483>.

- [42] Allan Rosencwaig. “Photo-acoustic spectroscopy of solids”. En: *Review of Scientific Instruments* 48.9 (sep. de 1977), págs. 1133-1137. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1135213>.
- [43] Aracely Hernández-Ramírez e Iliana Medina-Ramírez. *Photocatalytic semiconductors*. Nov. de 2014. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
- [44] Khalid Sultan. “X-ray Diffraction”. En: *Practical Guide to Materials Characterization*. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Cap. 2, págs. 15-42. ISBN: 9783527838820.
- [45] Andrei A. Bunaciu, Elena UdrişTioiu y Hassan Aboul-Enein. “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”. En: *Critical reviews in analytical chemistry / CRC* 45 (abr. de 2015).
- [46] B.W. Shivaraj et al. “Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of Dip and Spin coated ZnO Thin Films”. En: *Procedia Materials Science* 10 (2015). 2nd International Conference on Nanomaterials and Technologies (CNT 2014), págs. 292-300. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815002916>.
- [47] Alejandra López-Suárez et al. “Optical, structural and electrical properties of ZnO thin films doped with Mn”. En: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31.10 (mayo de 2020), págs. 7389-7397.
- [48] A.H. Haritha et al. “Influence of annealing temperature on the photocatalytic efficiency of sol-gel dip-coated ZnO thin films in methyl orange degradation”. En: *Open Ceramics* 21 (2025), pág. 100727. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539524001913>.
- [49] Weon Cheol Lim et al. “Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films”. En: *Vacuum* 183 (2021), pág. 109776. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X20306370>.
- [50] Shaivalini Singh y P. Chakrabarti. “Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications”.

- 
- En: *Superlattices and Microstructures* 64 (2013), págs. 283-293. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603613003145>.
- [51] Margarita L. Alvarado-Noguez et al. “Processing and Physicochemical Properties of Magnetite Nanoparticles Coated with Curcuma longa L. Extract”. En: *Materials* 16.8 (2023). URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/8/3020>.
- [52] Patcharee Jongnavakit et al. “Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method”. En: *Thin Solid Films* 520.17 (2012), págs. 5561-5567. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012005081>.
- [53] Fred A. Stevie y Carrie L. Donley. “Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy”. En: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 38.6 (sep. de 2020), pág. 063204. eprint: [https://pubs.aip.org/avs/jva/article-pdf/doi/10.1116/6.0000412/15822858/063204\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/avs/jva/article-pdf/doi/10.1116/6.0000412/15822858/063204_1_online.pdf). URL: <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [54] D. Nanda Gopala Krishna y John Philip. “Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges”. En: *Applied Surface Science Advances* 12 (2022), pág. 100332. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523922001222>.
- [55] Leander Michels et al. “Electronic and structural properties of the natural dyes curcumin, bixin and indigo”. En: *RSC Advances* 11.23 (2021), págs. 14169-14177. URL: <https://doi.org/10.1039/D0RA08474C>.
- [56] Ashish Kumar Singh et al. “Quantum curcumin mediated inhibition of gingipains and mixed-biofilm of *Porphyromonas gingivalis* causing chronic periodontitis”. En: *RSC Advances* 8.70 (2018), págs. 40426-40445. URL: <https://doi.org/10.1039/C8RA08435A>.
- [57] Neli Mintcheva et al. “Laser-Ablated ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants”. En: *Materials* 11.7 (2018).
- [58] Jing Wang et al. “Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review”. En: *Ceramics International* 44.7 (2018), págs. 7357-7377. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218303134>.

- [59] Kokkarachedu Varaprasad et al. “Generation of engineered core–shell antibiotic nanoparticles”. En: *RSC Advances* 9.15 (2019), págs. 8326-8332. URL: <https://doi.org/10.1039/C9RA00536F>.
- [60] D. Gaspar et al. “High mobility hydrogenated zinc oxide thin films”. En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 163 (2017), págs. 255-262. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024817300302>.
- [61] N. Kamarulzaman, M.F. Kasim y N.F. Chayed. “Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>O band gap changes”. En: *Results in Physics* 6 (2016), págs. 217-230. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379716300043>.
- [62] Jesus Rafael Bravo et al. *Investigation of ZnO Thin Films Synthesized by Spin-Coating for the Photocatalytic Degradation of Dyes Under Several Irradiation Sources and Their Reusability*. Poster SB4-P035 presented at IMRC 2024 – International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Ago. de 2024. URL: [https://www.mrs-mexico.org.mx/imrc2024/abstracts-author.php?nombre=Bravo,%20Jesus%20Rafael&id\\_simp=9&t=0&pr=4](https://www.mrs-mexico.org.mx/imrc2024/abstracts-author.php?nombre=Bravo,%20Jesus%20Rafael&id_simp=9&t=0&pr=4).
- [63] Amal AlFawaz et al. “A low cost and green curcumin/ZnO nanocomposites: Preparation, characterization and photocatalytic aspects in removal of amaranth dye and hydrogen evolution generation”. En: *Optical Materials* 128 (2022), pág. 112331. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722003652>.
- [64] Z.M. Abou-Gamra y M.A. Ahmed. “Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye”. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 160 (2016), págs. 134-141. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134416302123>.