



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

Área Académica de Matemáticas y Física

Análisis de las propiedades ópticas, químicas, morfológicas,
estructurales y fotocatalíticas de películas delgadas de
ZnO-CNTs



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 :

Alfredo Francisco Armenta Dosal

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. Mario Pérez González

Dr. Alfredo Cruz Orea



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 6 de junio de 2025

Número de control: ICBI-D/896/2025

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 a el egresado de la Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada **Alfredo Francisco Armenta Dosal**, quien presenta el trabajo de titulación **“Análisis de las propiedades ópticas, químicas, morfológicas, estructurales y fotocatalíticas de películas delgadas de ZnO-CNTs”**, 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: Dr. Alfredo Cruz Orea

Secretario: Dr. Gerardo Hernández Tomé

Vocal: Dr. Mario Pérez González

Suplente: Dr. Abel Jiménez Jiménez

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, vergarar@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

- A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), anteriormente Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT), por el apoyo económico otorgado a través de la beca CONAHCyT-SNII bajo el marco del programa “Ayudantes de Investigador Nacional Nivel III”. Este trabajo fue apoyado por el CONAHCyT y el PROMEP-SEP (proyectos 205733, UAEH-PTC-826, Apoyo a profesores con Perfil Deseable e ID 246760).
- A la UAEH, por sus instalaciones para poder llevar a cabo mi licenciatura y esta tesis.
- Al Cinvestav, al facilitar sus instalaciones y permitir la realización de una parte experimental de esta tesis.
- A los profesores del Área Académica de Matemáticas y Física pertenecientes a la LiFTA, por sus enseñanzas y su paciencia al impartir los cursos que fueron parte de mi formación académica. Mi eterna gratitud y admiración para aquellos catedráticos que se esforzaron cada día por facilitar la comprensión de temas abstractos, a pesar de su complejidad, los cuales son una constante a lo largo de la licenciatura.

En particular, agradezco al Dr. Roberto Noriega Papaqui su apoyo durante el último año, quien, además de ser un referente en lo anteriormente descrito, tuvo la bondad de adoptarme, posiblemente en contra de su voluntad, dentro de su cubículo. Atesoro mucho el gesto, pues no sólo se trató de un espacio de trabajo, sino también de un lugar para compartir con todos los que colaboraban en su interior.

- Al Dr. Daladier Granada (BUAP), Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, Dr. Ángel Guillén Cervantes, Dra. Margarita Lizeth Alvarado Noguez y Marcela Guerrero (Cinvestav) por su valioso tiempo y el trabajo de las mediciones realizadas a través de XPS, SEM, EDS, PAS y XRD.
- A mis sinodales, Dr. Gerardo Hernández Tomé y Dr. Abel Jiménez Jiménez, les agradezco sus comentarios y sugerencias en la revisión de esta tesis, lo cual, seguramente, derivó en la reorganización de varias de sus actividades ante el tiempo que esta actividad requirió. Estos han sido de gran valor, pues

ayudaron a mejorar la calidad de mi trabajo.

- A mi co-asesor académico, Dr. Alfredo Cruz Orea, mi gratitud por sus comentarios respecto a los avances del proyecto, particularmente en el ámbito de fotoacústica, así como por su apoyo para la obtención de la beca CONAHCyT-SNII.
- Con mi infinito agradecimiento y afecto, por el tiempo de convivencia y apoyo, al Dr. Mario Pérez González, mi asesor académico y tutor, de quien he podido aprender un par de sus rasgos característicos, como lo son la amabilidad y ser proactivo, los cuales procura trasladar a todo lo que hace, sin que el tiempo de experimentación y elaboración de esta tesis fuera la excepción. A pesar de que el nerviosismo solía manifestarse ante cada nuevo desafío, como al desconocer el manejo de algún equipo o ante la delicadeza necesaria para elaborar los materiales, siempre recibí el suficiente apoyo y paciencia para mermar aquellos miedos y desarrollar todo sin complicaciones. Sinceramente, fue poco el tiempo que tuvo que transcurrir para que comenzara a disfrutar por completo lo que hacía, algo que considero un gran regalo que pocos pueden brindar. Por último, le agradezco su amistad y sus consejos, dado que han resultado una guía que me han ayudado en distintos ámbitos hasta el día de hoy a la culminación de mis estudios.
- A Jarocho y a Andi, quienes han sido un gran apoyo en aquellos momentos de dificultad y estrés. En lo personal, soy alguien que siempre intenta tener todo planeado y apegarse a ello, por lo que aprecio tanto que ustedes rompieran con ese *modus operandi* de vez en cuando. Durante estos últimos dos años, me han permitido compartir tantos momentos a su lado, sobre todo dentro del cubículo del Dr. Papaqui, lo cual atesoraré y recordaré por siempre. Me llena de orgullo haber sido testigo del progreso que han mostrado, a la vez que me invade la tristeza ahora que finalizan su maestría y parten hacia otros lados. Por ello, no me queda más que desearles suerte y agradecerles su apoyo, consejos y amistad que me han brindado durante este tiempo. Lo valoro mucho.
- Quiero agradecerle especialmente a ti, Pilar, pues has sido un verdadero soporte en esta última etapa de mi tesis, la cual ha estado repleta de pesares y estrés entre fechas de entrega, revisiones, largas jornadas de trabajo, etc. Me has brindado tu gran apoyo y comprensión frente a este tipo de situaciones, preguntando constantemente cómo me encuentro o si necesito alguna ayuda, al igual que recordándome de mis aptitudes y capacidades que me han llevado hasta este instante, cuando más abrumado me encuentro. Estos actos, junto con el resto de los semblantes de cariño y gentileza que te caracterizan, tan solo reflejan lo afortunado que soy de poder coincidir con alguien tan especial como tú, que me llena y me inspira a ser mejor cada día en todos los aspectos.
- A mi tía y a mi Llalla, que, desde pequeño, han estado presentes en cada una

de las etapas de mi vida. Me han cuidado y me han apoyado de una forma u otra, influyendo a su vez, en la persona que soy el día de hoy. Regularmente han estado atentas a mi progreso durante estos años, así como interesadas por escuchar acerca de lo que hago. Agradezco mucho poder contar con ustedes como parte de mi familia.

- También a mis amigos Rafa, Harold y Joe. Tengo tantas cosas por las cuales agradecerles, pero esta tesis ya es lo suficientemente larga como para extenderme por completo. Por ello, puedo decir que cada uno de ustedes ha influido y tenido un gran impacto en mi vida a lo largo de estos últimos años. Además de mis amigos, han desempeñado los roles de consejeros, cómplices, psicólogos, instructores, enfermeros, entre muchos otros, para lo cual no hay las palabras que puedan describir lo que significan para mí. Incluso, algunos de ustedes han sido una ayuda durante la realización de este trabajo, ya fuera enseñándome el manejo de algún equipo o aclarándome cualquier duda, sin importar hora y demás cosas que tuvieran por hacer. Han estado presentes en mis peores momentos; me han escuchado y brindado su apoyo, recordándome que confíe en mí y en todo lo que soy capaz de lograr. Estoy sumamente agradecido y nunca olvidaré lo que han aportado a mi vida, sobre todo, ahora, que cada uno continuará su camino. Debo confesar que no puedo evitar sentirme invadido por la tristeza y la añoranza sabiendo que ya no compartiré con ustedes cada día; sin embargo, retomando una de sus más grandes enseñanzas, no hay por qué sentirse triste de que terminó, sino, más bien, hay que sentirse feliz de que sucedió. Gracias por todo.

- Por último, me gustaría cerrar con el especial agradecimiento hacia mis padres. Han sido los primeros en pasar por mi mente cuando comencé a escribir esta sección; pero, deben saber que he preferido concluir con ustedes, dado que todo buen cierre debe ser con una nota alta. Por ello, comenzaré reconociendo el arduo empeño que han puesto cada uno, desde mi infancia, para que pudiera llegar el día de hoy hasta este punto.

Te agradezco, papá, por todos los esfuerzos que has hecho a lo largo de estos años. Has procurado que no me falte nada, lo cual ha sido un verdadero apoyo para que pudiera desarrollarme de la mejor manera y sin preocupación alguna. Particularmente, reconozco que he disfrutado de nuestras charlas matutinas camino a la escuela durante este tiempo. Verdaderamente, aprecio todo el apoyo brindado.

Por su parte, hay un sinfín de cosas por las cuales quiero agradecerte, mamá. Es un hecho que no habría logrado todo lo que he alcanzado hasta ahora sin tus enseñanzas. A lo largo de mi vida, te has esforzado por inculcarme valores como la disciplina, la honradez, la humildad, el orden, el respeto, la empatía,

entre otros, siendo tú misma la primera en ponerlos en práctica. En consecuencia, he ido adoptando dichos valores en los distintos ámbitos de mi vida, lo cual me ha permitido convertirme en el ser humano que soy el día de hoy. Durante estos años, han sido necesarios compromiso, consistencia y grandes esfuerzos para poder culminar mis estudios, para lo cual siempre he recibido apoyo, paciencia y empatía de tu parte por comprender lo que hago. Créeme que, así como no hay mejor regalo para una madre que ver a su hijo feliz y realizado, no hay mejor regalo para un hijo que sentirse apoyado y comprendido. Muchas gracias por ello.

Así, a ambos les digo que soy consciente de que cada uno tiene sus propios puntos de vista en cuanto a muchas cosas; sin embargo, me parece que siempre han logrado coincidir respecto a todo aquello relacionado con brindarme su apoyo para lo que necesite, sin que mi carrera fuera una excepción. De esta manera, no me queda más que decirles que este trabajo es especialmente para ustedes, así como espero seguir siendo tan afortunado de contar con ambos ahora que comienzo una nueva etapa en mi vida.

Página intencionalmente dejada en blanco.

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO thin films doped with carbon nanotubes (CNTs) was investigated. The samples were synthesized by a chemical route, starting from a zinc acetate dehydrate precursor using the spin-coating sol-gel method, to be subsequently annealed in air at 350 °C. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (UV-Vis-NIR), Photoacoustic spectroscopy (PAS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic properties of the films were evaluated for their ability to degrade methylene blue (MB) under UV irradiation. The photocatalytic removal of MB has been correlated with the surface chemical, surface morphological, and the optical and structural properties of the samples.

Página intencionalmente dejada en blanco.

RESUMEN

En el presente trabajo, se investigó la degradación fotocatalítica del azul de metileno (*methylene blue*, MB) usando películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) dopadas con nanotubos de carbono (CNTs). Las muestras fueron sintetizadas a través de una técnica química, partiendo del acetato de zinc dihidrato como precursor, y fueron depositadas utilizando el método *sol-gel spin-coating*. Posteriormente, fueron tratadas térmicamente en presencia de aire a 350 °C. Dichas películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), así como por las espectroscopías por energía dispersiva de rayos X (EDS), ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), fotoacústica (PAS) y de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Asimismo, las propiedades fotocatalíticas de las películas fueron evaluadas a partir de su eficiencia para degradar MB bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV). La remoción del contaminante orgánico, como lo es el MB, ha sido relacionado con las características superficiales químicas y morfológicas, así como con las propiedades ópticas y estructurales de las muestras.

Página intencionalmente dejada en blanco.

ÍNDICE GENERAL

Índice general	x
Índice de figuras	xiii
Índice de tablas	xvii
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Bandas de energía y clasificación de materiales	5
2.2. Conceptos básicos de la fotocatalisis heterogénea	7
2.3. Semiconductores fotocatalíticos	10
2.3.1. Óxido de Zinc (ZnO)	10
2.3.2. Nanotubos de carbono (CNTs)	12
2.3.3. Hibridación de óxido de Zinc con nanotubos de carbono (ZnO- CNTs)	12
2.4. Técnicas de síntesis y depósito de semiconductores	13
2.4.1. Síntesis por <i>sol-gel</i>	14
2.4.2. Depósito por rotación (<i>spin-coating</i>)	14
3. Técnicas experimentales	17
3.1. Difracción de rayos X (XRD)	17
3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)	20
3.2.1. Modelo de Tauc	22
3.3. Espectroscopía fotoacústica (PAS)	24
3.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	25
3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
3.6. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS)	29

4. Métodos experimentales	33
4.1. Limpieza de sustratos	33
4.2. Preparación de películas delgadas semiconductoras	34
4.3. Caracterización de películas	35
4.4. Actividad fotocatalítica	36
5. Resultados y discusión	37
5.1. Propiedades estructurales y morfológicas	37
5.1.1. Difracción de rayos X (XRD)	37
5.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
5.2. Propiedades químicas	42
5.2.1. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS)	42
5.2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	44
5.3. Propiedades ópticas	56
5.3.1. Espectroscopía ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)	56
5.3.2. Espectroscopía fotoacústica (PAS)	59
5.4. Actividad fotocatalítica	62
5.4.1. Degradación de MB de las películas delgadas	62
5.4.2. Mecanismo fotocatalítico	69
6. Conclusiones y Perspectivas	71

Página intencionalmente dejada en blanco.

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Diagrama de bandas de energía para cada tipo de material, los cuales pueden ser clasificados a partir de su valor de <i>band-gap</i> , a causa de sus distintas propiedades electrónicas.	6
2.2. Diagrama del proceso de fotocatalisis heterogénea.	8
2.3. Diagrama de la posición de las bandas de valencia y de conducción para algunos fotocatalizadores en contacto con un electrolito acuoso con un pH = 7. Al mismo tiempo, se mencionan algunas de sus aplicaciones (Adaptado de [7]).	9
2.4. Arreglos cristalinos del ZnO, los cuales consisten de las estructuras tipo (a) <i>zinc-blende</i> y (b) <i>wurzite</i>	11
2.5. Arreglos de los CNTs, los cuales consisten de las estructuras tipo (a) <i>zig-zag</i> , (b) <i>armchair</i> y (c) <i>helical</i>	13
2.6. Espectro de absorción para una muestra de ZnO dopada con CNTs.	15
3.1. Representación geométrica de la ley de Bragg (Adaptada de [24]).	18
3.2. Diagrama del funcionamiento básico de un difractor de rayos X (Adaptada de [24]).	19
3.3. Patrones de difracción observados para gases, líquidos, sólidos y nanocristales (Adaptado de [24]).	19
3.4. Espectro de absorción para una muestra de ZnO dopada con CNTs.	21
3.5. Diagrama del funcionamiento básico de un espectrofotómetro en la región UV-Vis-NIR (Adaptado de [37]).	22
3.6. Gráfica de Tauc para una muestra de ZnO dopada con CNTs.	23
3.7. Representación del funcionamiento de un equipo de XPS (Adaptada de [35]).	26
3.8. Diagrama de componentes en un microscopio electrónico de barrido (Recuperada de [35]).	27
3.9. Tipos de señales generadas por la interacción entre la muestra y los electrones provenientes de la fuente (Adaptada de [35]).	28
3.10. Generación de rayos X debido a la excitación de electrones.	29

4.1. (a) Limpiador ultrasónico en funcionamiento; (b) secado de sustratos con una pistola de aire caliente.	34
4.2. Aglomeración de los CNTs utilizados.	35
5.1. Difractograma de XRD de las muestras de CNT-3 sometidas a uno y cuatro ciclos fotocatalíticos.	38
5.2. Imágenes por SEM de la muestra CNT-3 con cuatro ciclos fotocatalíticos (a-d), así como aquella con un proceso de adsorción (e-h).	39
5.3. (a) Fig. 5.2d con la selección aleatoria de las 20 muestras, encerradas en color rojo, (b) histograma y distribución normal del tamaño de partícula basado en los diámetros medidos para el conjunto de partículas antes descritas.	41
5.4. Espectros de EDS de las películas delgadas CNT-3 sometidas a cuatro ciclos fotocatalíticos (b) y a un proceso de adsorción (d), con su respectiva imagen de SEM (a) y (c) donde se muestra la región sobre la que se midió.	43
5.5. <i>XPS survey spectra</i> de muestras de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y ZnO-CNT. Las fotoemisiones de XPS más intensas (Zn 2p, O 1s y C 1s) están etiquetadas en azul. Las líneas punteadas verticales se incluyen como guía.	45
5.6. Ejemplo de espectro de alta resolución de XPS del Zn estado 2p para la muestra CNT-1.	46
5.7. Espectros de alta resolución de XPS del Zn estado 2p para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).	47
5.8. Espectros de alta resolución de XPS del O estado 1s para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).	50
5.9. Espectros de alta resolución de XPS del C estado 1s para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).	53
5.10. Banda de valencia para las muestras de ZnO y ZnO-CNT. El máximo valor de la banda de Valencia fue determinado por la intersección entre las líneas marcadas.	55
5.11. Espectros de absorbancia de ZnO/CNT en la muestra CNT-3. Los espectros fueron medidos en cinco regiones distintas sobre la superficie del sustrato.	56

5.12. (a) Espectros de absorción promedio y (b) gráficas de Tauc del conjunto de muestras. Los valores de <i>band-gap</i> obtenidos se muestran en la Tabla 5.12.	57
5.13. (a) Espectros de absorción (fotoacústicos y UV-Vis-NIR) y (b) gráficas de Tauc del conjunto de muestras de CNT-3 con uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como de una película delgada de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024). Estas se contrastan con los resultados de UV-Vis-NIR en color rojo para CNT-3 mostrados en la Fig. 5.12. Los valores de <i>band-gap</i> obtenidos se muestran en la Tabla 5.13.	60
5.14. Valores de <i>band-gap</i> E_g obtenidos por espectroscopía PAS de las películas delgadas de ZnO y CNT-3. Las mediciones en color rojo fueron tomadas de la espectroscopía por UV-Vis-NIR mostrados en la Tabla 5.12.	61
5.15. Diagrama de posición de las bandas de valencia y de conducción de las películas delgadas CNT- <i>i</i> , usando los datos obtenidos a partir de las técnicas de XPS, UV-Vis-NIR y PAS. Las muestras son comparadas con los semiconductores ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024), WO ₃ y Cu ₂ O [7].	61
5.16. Espectros ópticos de absorbancia del MB a diferentes tiempos de irradiación para las películas delgadas etiquetadas como CNT-1 (a, b), CNT-2 (c, d), CNT-3 (e, f) y CNT-4 (g, h).	63
5.17. Actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y CNT- <i>i</i> (<i>i</i> = 1, 2, 3, 4).	64
5.18. Comparativa de fotólisis (concentración de MB puesto bajo irradiación UV en ausencia de catalizador), adsorción (película delgada inmersa en MB en completa oscuridad), y fotocátalisis para las muestras ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y CNT-3.	66
5.19. Fotólisis y fotocátalisis (denotados por símbolos triangulares y cuadrados, respectivamente) para distintas concentraciones de MB con las muestras CNT-3.	67
5.20. Fotocatálisis de la película delgada CNT-3 utilizada desde uno hasta cuatro ciclos.	68
5.21. Diagrama del mecanismo fotocatalítico de las películas delgadas de ZnO-CNTs.	70

Página intencionalmente dejada en blanco.

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Clasificación de materiales y características basadas en la teoría de bandas de energía [6], [12]-[14].	7
2.2. Características clave relacionadas con la eficiencia de materiales fotocatalíticos [7].	10
4.1. Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de las películas delgadas de ZnO:C.	35
5.1. Valores de la media μ , la mediana Me , la moda Mo y la desviación estándar σ de los datos agrupados y sin agrupar referentes a los diámetros de las 20 partículas seleccionadas (Fig. 5.3a).	41
5.2. Valores de parámetros descritos para la ec. (5.1) relacionados a la distribución normal mostrada en la Fig. 5.3b.	42
5.3. Valores de los porcentajes en peso (wt. %) y atómico (at. %), obtenidos por EDS, de los elementos presentes en las muestras CNT-3 sometidas a cuatro ciclos y a un proceso de adsorción.	44
5.4. Definición de orbitales a partir del valor del número cuántico de momento angular l	45
5.5. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el Zn 2p en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.7a-d).	49
5.6. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el Zn 2p en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.7e-h).	49
5.7. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el O 1s en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.8a-d).	51
5.8. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el O 1s en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.8e-h).	52

5.9. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el C 1s en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.9a-d).	54
5.10. Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el C 1s en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.9e-h).	54
5.11. Valores de VBM obtenidos por espectroscopía XPS de las películas delgadas de ZnO y ZnO-CNTs, donde σ_{tot} es el error asociado y E_{rel} es el error relativo.	55
5.12. Valores de <i>band-gap</i> $\langle E_g \rangle$ obtenidos por espectroscopía UV-Vis-NIR de las películas delgadas de ZnO/CNTs, donde σ_{rl} es el error asociado a la regresión lineal, σ_m es la desviación estándar de las muestras, σ_{tot} es el error total, E_{rel} es el error relativo, $SE_{\langle E_g \rangle}$ es el error estándar de la media y 95% CI es el intervalo de confianza del 95%.	58
5.13. Valores de <i>band-gap</i> E_g obtenidos por espectroscopía PAS de las películas delgadas de ZnO y CNT-3, donde σ_{tot} es el error asociado y E_{rel} es el error relativo. Los resultados en color rojo son tomados de la espectroscopía por UV-Vis-NIR mostrados en la Tabla 5.12.	60

Página intencionalmente dejada en blanco.

INTRODUCCIÓN

Las necesidades humanas han aumentado a lo largo del tiempo, derivando en un severo daño al medio ambiente ante la dificultad por cubrir sus necesidades por completo. En consecuencia, una preocupación global se ha generado por hallar soluciones para las diferentes problemáticas, tales como contaminación del agua [1], crisis energéticas [2], contaminación global [3], entre otras.

Particularmente para los contaminantes, existen los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), donde se busca realizar procedimientos físico-químicos que permitan modificar la estructura de contaminantes, produciendo radicales altamente oxidantes. Algunos de estos procesos son la ozonización, procesos electroquímicos, fotocátalisis, etcétera. Con diversas aplicaciones para contrarrestar cada una de las problemáticas antes mencionadas, los semiconductores se presentan como una alternativa prometedora, principalmente para llevar a cabo un procedimiento como el de la fotocátalisis [4].

A diferencia de los aislantes, donde cada electrón está ligado a un átomo en particular, y los conductores, donde uno o más electrones son libres de desplazarse, los semiconductores pueden verse como el punto medio entre ambos extremos [5]. A pesar de comportarse más como aislante que como conductor a bajas temperaturas, los semiconductores son materiales que cuentan con distintas características, sobre todo ante un aumento de temperatura, un tipo de luz específica o la presencia de un campo magnético. Este tipo de estímulos conduce al material a comportarse de manera similar a un conductor, aumentando el número de electrones libres y permitiendo algún tipo de reacción, según sea el objetivo. A su vez, se trata de materiales que pueden estar compuestos de un solo elemento, *e.g.* Zn, o de varios, *e.g.* ZnO [6].

Por ello, en un proceso como el de la fotocátalisis, los semiconductores son un material idóneo, pues, al irradiarlo con una apropiada longitud de onda de luz, se

genera un proceso denominado par electrón-hueco sobre la superficie, desencadenando una serie de reacciones, hasta llegar a la formación de radicales. Éstos son altamente reactivos, principalmente a lo largo de reacciones de reducción-oxidación (*redox*), capaces de degradar contaminantes orgánicos [7].

De entre la diversidad de semiconductores fotocatalíticos existentes, el óxido de zinc (ZnO) se presenta como una alternativa favorable como catalizador por sus propiedades estructurales, ópticas y químicas. Desafortunadamente, una absorción acotada de luz visible, principalmente estimulada por el rango ultravioleta, una baja área superficial y una mayor tasa de recombinación par electrón-hueco limitan la eficiencia del ZnO como fotocatalizador [8].

No obstante, dado lo prometedor que este compuesto resulta por su fácil elaboración y bajo costo de producción, se han investigado distintas líneas para contraatacar las limitaciones. De entre estas, se ha identificado que el dopaje con otros materiales, destacándose los materiales basados en carbono, resulta efectivo si se requiere una mayor eficiencia fotocatalítica [9], [10].

Por ello, en el presente trabajo se presenta el estudio de las propiedades del ZnO en películas delgadas, dopadas con nanotubos de carbono (CNTs) y preparadas por la técnica de *spin-coating sol-gel*. En el capítulo 2, se describen los conceptos básicos necesarios, que van desde la descripción de semiconductores hasta la actividad fotocatalítica. A lo largo del capítulo 3 se exponen los principios físicos de las técnicas de caracterización empleadas para conocer las propiedades de las películas delgadas. Durante el capítulo 4 se explican las condiciones experimentales bajo las que se prepararon las muestras, además de cómo fueron evaluadas. En el capítulo 5, se presentan los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas a las que se sometieron los catalizadores, junto con un análisis de sus aportaciones para el desempeño de la actividad fotocatalítica. Por último, las conclusiones y perspectivas del trabajo se presentan en el capítulo 6.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar películas delgadas semiconductoras de óxido de zinc dopadas con nanotubos de carbono (ZnO-CNTs) con propiedades fotocatalíticas mejoradas para remover compuestos orgánicos contaminantes, tales como el azul de metileno.

Objetivos específicos

- Sintetizar semiconductores de óxido de zinc en forma de películas delgadas a través de la técnica de *sol-gel spin-coating*, variando los dopajes de nanotubos de carbono.
- Calcinar las muestras en aire a 350 °C para promover la formación de ZnO.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas a partir de la degradación de una solución acuosa compuesta de un contaminante orgánico, como el azul de metileno, bajo la irradiación de luz ultravioleta.
- Caracterizar las propiedades ópticas, químicas, morfológicas y estructurales mediante las espectroscopías UV-Vis-NIR, PAS, XPS y EDS, así como XRD y la microscopía SEM.

Página intencionalmente dejada en blanco.

MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo, se dan a conocer varios de los principios fundamentales para comprender la fotocatalisis heterogénea, incluyendo los conceptos básicos relacionados con las bandas de energía y la clasificación de materiales. Asimismo, se describen las propiedades de los compuestos utilizados, como lo son el óxido de zinc y los nanotubos de carbono. Por último, se explican las técnicas para sintetizar semiconductores fotocatalíticos.

2.1. Bandas de energía y clasificación de materiales

En mecánica cuántica suelen estudiarse los estados de energía para un electrón, los cuales consisten en niveles individuales discretizados a un valor específico, que describe la energía necesaria para pasar de un estado inicial a uno excitado. Sin embargo, al estudiar un sólido, el espectro de energía consiste en un conjunto de dichos niveles individuales discretizados, formando e introduciendo el concepto bandas de energía [11].

Debido a que un sólido contiene una cantidad gigantesca de electrones, conocer el espectro de energía de un solo electrón resulta insuficiente para ser capaz de describir las propiedades del material. En consecuencia, nociones de física estadística y mecánica cuántica han sido empleadas para realizar análisis más exhaustivos, tales como el cálculo de una distribución de electrones sobre estas bandas o el mero principio de exclusión de Pauli [6].

Estas ideas han permitido establecer que los electrones en un sólido suelen ocupar las bandas de menor energía primero. Considerando que se tiene m niveles de energía y n electrones en equilibrio (es decir, $T = 0$ K) en un sólido, resulta evidente identificar que $m \gg n$. Los n niveles de menor energía serán ocupados por los electrones, al no estar excitados, derivando en $m - n$ niveles de energía vacíos [12].

A partir de esto, se ha denominado **banda de valencia** (*valence band*, E_V) a la mayor banda de energía ocupada por completo por electrones; mientras que, la **banda de conducción** (*conduction band*, E_C) describe a la menor banda de energía sin ocupación de electrones. Un diagrama de dichas bandas puede verse en la Fig. 2.1, donde se destaca una brecha entre estas, denominada como **banda prohibida** de energía (*energy band-gap*, E_g), para la cual su valor depende del material en cuestión y suele medirse desde el máximo valor de E_V y el mínimo valor de E_C [13].

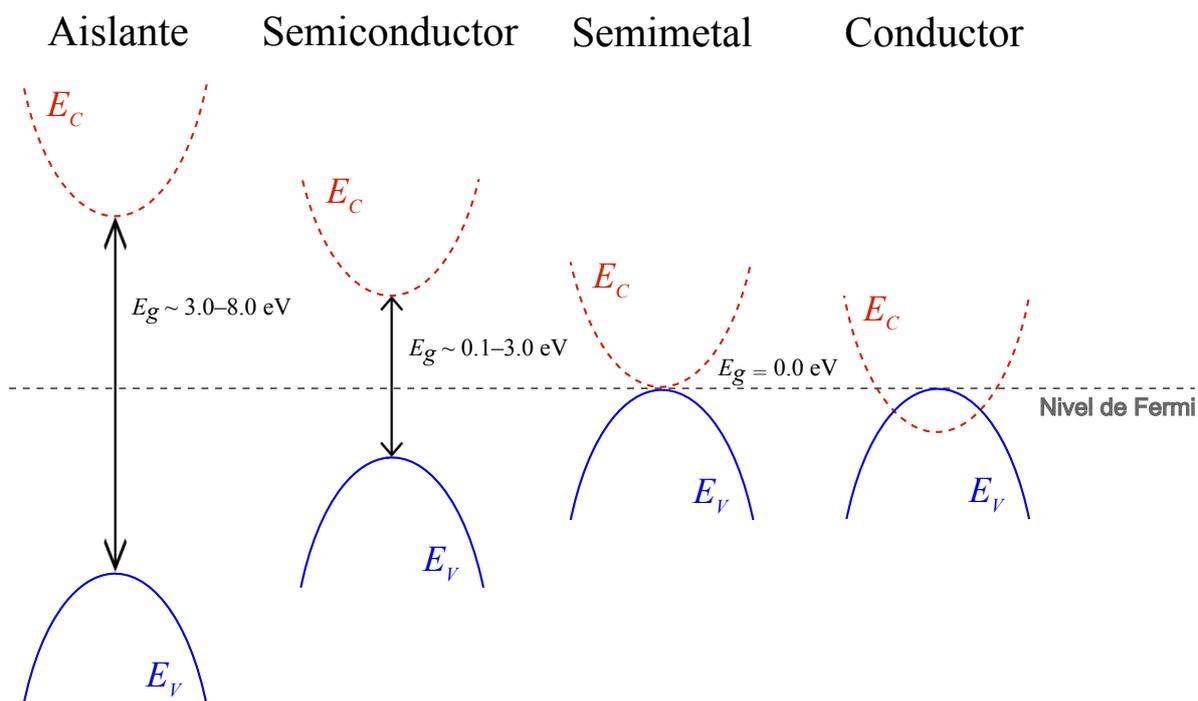


Figura 2.1: Diagrama de bandas de energía para cada tipo de material, los cuales pueden ser clasificados a partir de su valor de band-gap, a causa de sus distintas propiedades electrónicas.

A su vez, un concepto que también se observa en la Fig. 2.1 es el **nivel de Fermi** (*Fermi level*, E_F), el cual resulta fundamental para determinar las propiedades eléctricas de un sólido, pues describe el mayor nivel de energía ocupado por los electrones cuando la temperatura tiende al cero absoluto [12].

Este conjunto de bandas de energía puede encontrarse en todo tipo de materiales, hasta el punto en que es posible realizar una clasificación de estos, debido a los cambios que pueden identificarse entre un objeto y otro. Incluso, es posible ocupar las mismas cuatro categorías utilizadas para describir la conductividad que tienen, como lo son: **aislante, semiconductor, semimetal y metal/conductor**. Dicha clasificación puede visualizarse en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Clasificación de materiales y características basadas en la teoría de bandas de energía [6], [12]-[14].

Carac./Categ.	Aislante	Semiconductor (SC)	Semimetal	Conductor
Band-gap [eV]	3.0–8.0	0.1–3.0	~ 0.0	No aplica este concepto, dado que las bandas se traslapan.
Conductividad a 293.15 K [S/m]	$< 10^{-14}$	10^{-9} – 10^2	10^3 – 10^5	$< 10^5$
Descripción bandas de energía a $T = 0$ K	E_V llena de e^- y E_C vacía. E_F a la mitad de ambas bandas.	E_V llena de e^- y E_C vacía. E_F a la mitad de ambas bandas.	E_V llena de e^- y E_C vacía. E_F a la mitad de ambas bandas.	E_F dentro de E_C . E_V llena de e^- y E_C vacía por encima de E_F .
Descripción bandas de energía a $T > 0$ K	Sin grandes cambios por el amplio E_g .	Incrementa conductividad y pares e^-/h^+ .	E_V incrementa conductividad y pares e^-/h^+ .	Algunos e^- son excitados, pero sin grandes cambios de cuando $T = 0$ K.
Dopaje	Sin cambios.	Se potencian varias características, sobre todo pares e^-/h^+ . Se generan los SC extrínsecos.	Sin grandes cambios. Utilizados para dopaje, en realidad.	Sin grandes cambios. Utilizados para dopaje, en realidad.
Ejemplos	SiO_2 , MgO , Si_3N_4 , etc.	Si, GaAs, TiO_2 , etc.	Bi, grafito, etc.	Au, Ag, Al, etc.

Por último, debe destacarse que también existe un conjunto de combinaciones importantes dentro de los semiconductores, como lo son aquellos formados entre elementos de los grupos III y V o II y VI de la tabla periódica [14]. Este último resulta de mayor interés, dado que es el grupo donde puede encontrarse al óxido de zinc (ZnO), que es la base del presente trabajo y del cual se da más información al respecto en la sección 2.3.1.

2.2. Conceptos básicos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis es un proceso por el cual surgió un gran interés a partir del trabajo publicado por Fujishima y Honda, en 1972, donde realizaron una fotoelectrólisis del agua al irradiar un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) [15]. En consecuencia, diversos estudios se han desempeñado para comprender el procedimiento y las aplicaciones que podía llegar a tener.

De forma general, se ha identificado que la fotocatalisis se puede distribuir en cuatro pasos consecutivos [16]:

1. **Recolección de luz:** El material fotocatalítico es expuesto a una fuente de luz apropiada.

2. **Excitación y separación de carga:** El material es excitado debido a la absorción de los fotones de luz con una energía igual o mayor a la del *band-gap*. Como resultado, se genera el par electrón-hueco (e^-/h^+), donde electrones de la banda de valencia son transferidos a la banda de conducción, generando huecos en la primera de estas.
3. **Migración, transportación y recombinación de carga:** Reacciones químicas comienzan a suceder sobre el semiconductor entre los compuestos contaminantes adsorbidos en la superficie y los portadores de carga que hayan migrado a esta región.
4. **Utilización de carga:** Las reacciones de reducción y oxidación se llevan a cabo por completo sobre la superficie, y de las cuales dependen los resultados obtenidos. Por ejemplo, para la degradación de contaminantes, se requiere particularmente que los pares electrón-hueco sobre el catalizador sean capaces de realizar la reducción y oxidación de los compuestos adsorbidos (O_2 , OH^- , etc.), así como de generar radicales libres ($O_2^{\bullet-}$, $\bullet OH$, etc.)¹, los cuales cumplen la función de degradar dichos contaminantes [17]. Las moléculas de estos es degradada, resultando en la producción de CO_2 en bajas cantidades y H_2O . Un diagrama del proceso puede verse en la Fig. 2.2.

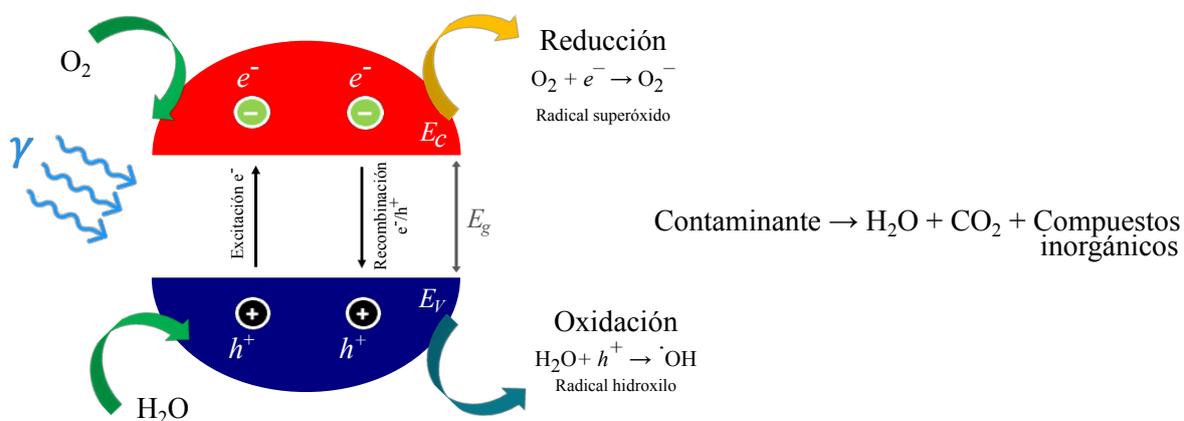


Figura 2.2: Diagrama del proceso de fotocatalisis heterogénea.

Sin embargo, la fotocatalisis puede analizarse desde un punto de vista termodinámico, dado que las fuerzas impulsoras del procedimiento dependen fuertemente de la relación existente entre los potenciales de E_C/E_V del fotocatalizador y de los potenciales redox de las reacciones. Cuando existe un predominio de potenciales E_V positivos, las reacciones oxidantes se ven favorecidas, llevando a una producción de

¹ Los superíndices con símbolos se utilizan en química para describir propiedades específicas de los compuestos, tales como la carga eléctrica (+/-) o la presencia de electrones desapareados (*). Estos, incluso, pueden combinarse.

radicales $\cdot\text{OH}$. Por otro lado, cuando se tiene una mayor cantidad de potenciales E_C negativos, los electrones generados cuentan con una amplia capacidad de reducción, aumentando la evolución de H_2 y la reducción de CO_2 . Para comprender mejor este fenómeno, puede recurrirse a la Fig. 2.3, donde se observan las posiciones de banda para varios de los semiconductores fotocatalíticos, junto con aplicaciones para las que suelen ser utilizados comúnmente [7].

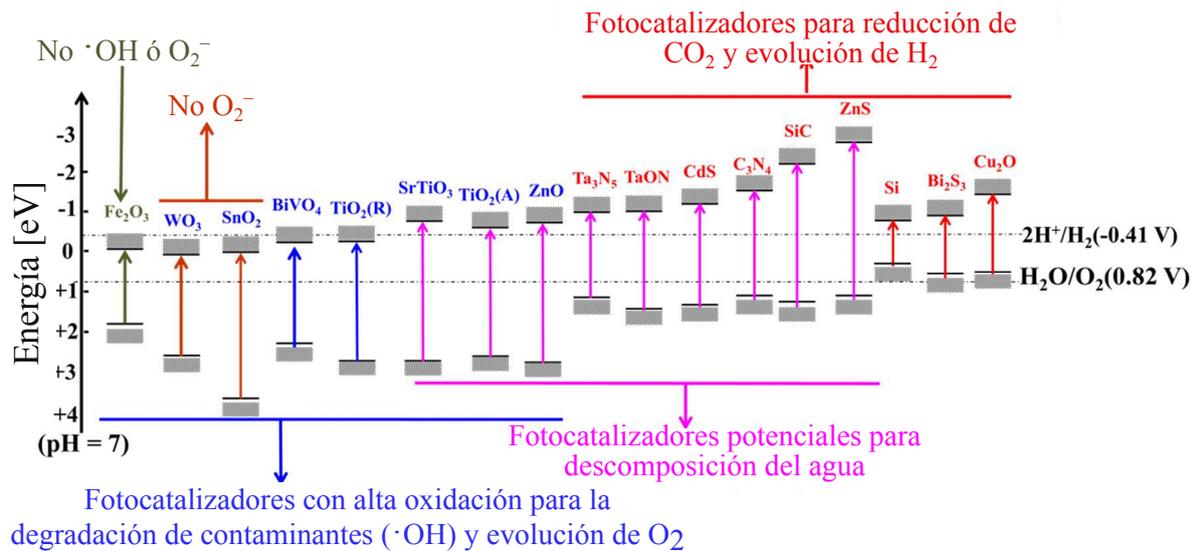


Figura 2.3: Diagrama de la posición de las bandas de valencia y de conducción para algunos fotocatalizadores en contacto con un electrolito acuoso con un $\text{pH} = 7$. Al mismo tiempo, se mencionan algunas de sus aplicaciones (Adaptado de [7]).

Es posible percatarse de que algunos fotocatalizadores pueden poseer las dos características antes mencionadas, permitiéndoles realizar ambos procesos. Desafortunadamente, estos casos suelen presentar ciertas desventajas, como un mayor *band-gap* de energía, resultando en un bajo uso de luz visible. En otras palabras, a medida que el valor de E_g aumenta, la eficiencia de este tipo de luz disminuye, tendiendo más hacia otro tipo, como lo es la ultravioleta. A pesar de ello, debido a lo prometedores que resultan este tipo de materiales, se han realizado numerosos esfuerzos por contrarrestar dichas desventajas a través de varias técnicas. Como ejemplo, se tiene la ingeniería de bandas (*energy-band engineering*), donde se busca modificar el *band-gap* de un material a partir de dopajes, aleaciones, capas o hilos de composiciones alternadas. [18].

Por último, hay que considerar que las propiedades termodinámicas no garantizan por completo la eficiencia del catalizador. Es decir, la relación existente entre las capacidades redox y de adsorción de luz visible, dependientes de los niveles de E_V/E_C y de E_g , respectivamente, debe optimizarse dependiendo del objetivo a cum-

plir del semiconductor. No obstante, existen otras características relacionadas con la eficiencia igual de importantes que debe considerarse [7]. Algunas de estas se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Características clave relacionadas con la eficiencia de materiales fotocatalíticos [7].

Carac./Prop.	Estructurales	Morfológicas	Eléctricas	Químicas	Ópticas
Tamaño de partícula	–	Incrementa o disminuye la superficie del SC.	Incrementa o disminuye la recombinación e^-/h^+ .	–	–
Estequiometría de SC	–	–	–	–	Modifica el valor de E_g .
Grosor de la película	Un grosor óptimo mejora la fotocatalisis.	–	–	–	–
Tratamiento térmico	–	–	–	–	Modifica el valor de E_g . Se altera buscando absorber luz visible.
Band-gap del SC	–	–	–	–	–
Área de la superficie	–	–	–	Proporcional al núm. de sitios reactivos.	–
Área de la superficie	–	–	–	Proporcional al núm. de sitios reactivos.	–
Morfología superficial	–	–	–	Mayor núm. de sitios reactivos aumentando la aspereza superficial.	Superficies lisas ideales para reflexión de luz. Poco eficientes para recolección de luz.
Dopaje con metales	–	Disminuye tamaño de nanopartículas.	Disminuye una rápida recombinación e^-/h^+ .	–	Se realiza para mejorar la absorción de luz visible.

2.3. Semiconductores fotocatalíticos

2.3.1. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor II-VI de tipo n , debido a que los mayores portadores de carga son los electrones. Se trata de un material que ha sido estudiado a lo largo del tiempo debido a sus propiedades, al igual que por su bajo costo de producción, fácil obtención y amigable con el ambiente [19].

De entre dichas propiedades, el ZnO se caracteriza por una geometría tetraédrica en su arreglo cristalino. El acomodo puede resultar en dos tipos de estructuras cristalinas, como lo son zinc-blenda (*zinc-blende*) y wurzita (*wurzite*), las cuales se

visualizan en las Figs. 2.4a y b, respectivamente. La primera de estas se caracteriza por ser metaestable con cada Zn coordinado tetraédricamente con cuatro O, siguiendo un orden cúbico; mientras que la última es la más estable y predomina en la naturaleza, con los átomos de Zn también rodeados por cuatro O (y viceversa) en un tetraedro, pero ocupando posiciones alternadas en una red hexagonal compacta [20].

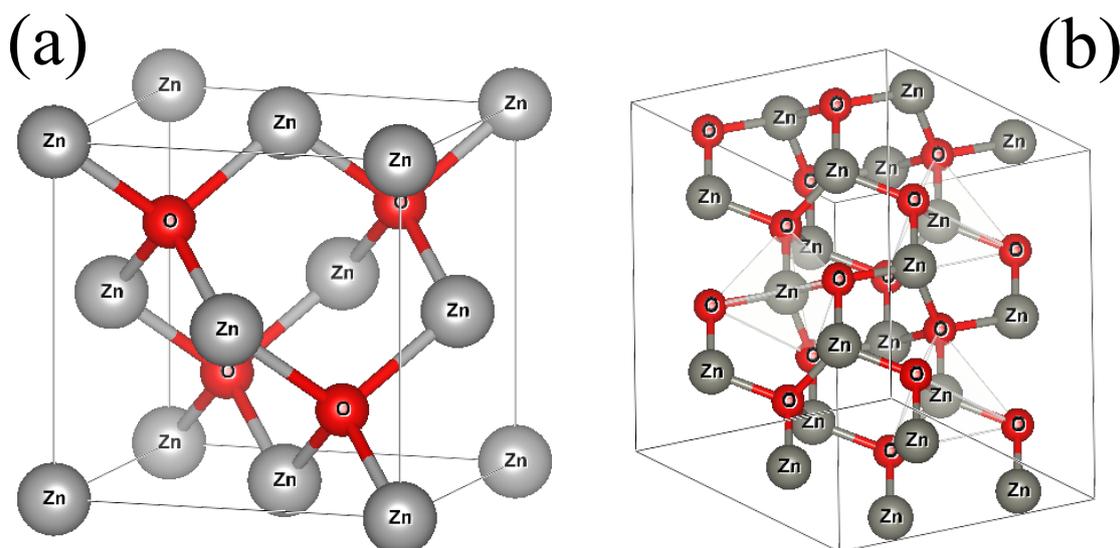


Figura 2.4: Arreglos cristalinos del ZnO, los cuales consisten de las estructuras tipo (a) zinc-blende y (b) wurzite.

Al mismo tiempo, este compuesto cuenta con un amplio valor de *band-gap* directa con valores 3.44 eV a bajas temperaturas y 3.37 eV a temperatura ambiente, restringiendo su aplicabilidad al rango ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. Debido a esto, algunas de las aplicaciones más comunes para el ZnO se tienen en la electrónica y la optoelectrónica para la fabricación de diodos y fotodetectores [21]. Algunas otras características con las que se cuenta son una buena transparencia, una gran movilidad de electrones, una buena estabilidad química y una intensa reactividad superficial [8].

Las propiedades antes mencionadas han generado un gran interés por el ZnO como fotocatalizador, sumado a la abundancia de defectos cristalinos por los oxígenos no estequiométricos presentes. Sin embargo, algunas restricciones se generan debido a su amplio E_g y a una pequeña área superficial, limitando al compuesto como un candidato ideal. Las principales son una acotada absorción de luz visible, dado que solo el 5% de luz solar se restringe al rango UV, y una rápida recombinación par electrón-hueco [2].

2.3.2. Nanotubos de carbono (CNTs)

El carbono (C) es uno de los elementos más importantes en el planeta, hallándose tanto en los organismos vivos como en el entorno que los rodea. El carbono es capaz de encontrarse en diversas estructuras atómicas, conocidas como alótopos, donde se destacan los fullerenos en 0-D, los nanotubos de carbono en 1-D, el grafeno en 2-D y el diamante en 3-D [22].

Los nanotubos de carbono (CNTs) pueden imaginarse como cilindros hechos a partir de hojas de grafito, con un área de apenas unos cuantos μm^2 y un espesor del tamaño de un átomo de carbono. Dichos átomos se entrelazan para generar un arreglo hexagonal a lo largo de la superficie, resaltando las tapas en los extremos formadas por hemisferios de fullerenos [23].

Los CNTs pueden hallarse como un cilindro único (*single wall*), con un diámetro de entre 1 y 2 nm, o como un conjunto de cilindros concéntricos (*multi wall*), con una distancia entre paredes de 0.334 nm y un diámetro exterior de entre 2 y 25 nm. Por otro lado, han podido identificarse distintos arreglos de átomos, dependiendo de las condiciones de crecimiento; sin embargo, tres de los tipos de CNTs más comunes que pueden hallarse son de *zig-zag*, *armchair* y *helical* [24], los cuales se visualizan en la Fig. 2.5.

2.3.3. Hibridación de óxido de Zinc con nanotubos de carbono (ZnO-CNTs)

En la sección 2.3.1 se mencionaron las principales características del ZnO como semiconductor y fotocatalizador. Además, se resaltaron algunas limitaciones con las que cuenta este material, como una absorción de luz restringida al rango UV y una rápida tasa de recombinación por electrón-hueco.

Ante este escenario, se han propuesto alternativas para contrarrestar cada una de dichas limitaciones, de entre las cuales se destaca la hibridación de ZnO con materiales de carbono. Por ello, los CNTs resultan una opción viable para mejorar, pues se ha probado que son capaces de acelerar la actividad fotocatalítica del ZnO [9]. La baja función de trabajo de los CNTs permite una transferencia de electrones desde la banda de conducción del ZnO hasta la de los CNTs, prolongando la reestructuración de los pares electrón-hueco y aumentando el tiempo de actividad fotocatalítica. A su vez, debido a la buena conductividad de los CNTs, se acelera el flujo de transportadores de carga hacia la superficie del fotocatalizador [2].

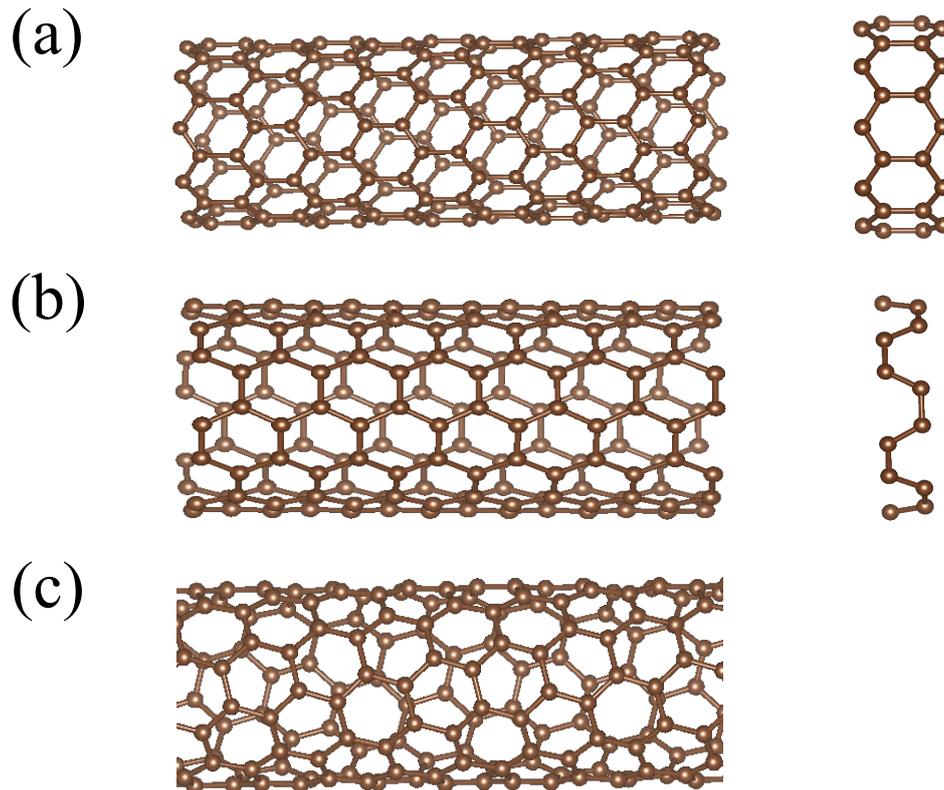


Figura 2.5: Arreglos de los CNTs, los cuales consisten de las estructuras tipo (a) zig-zag, (b) arm-chair y (c) helical.

2.4. Técnicas de síntesis y depósito de semiconductores

La elaboración de semiconductores comienza desde la síntesis de estos. Para el caso de las películas sucede lo mismo, donde se inicia por depositar sobre una base o un soporte los átomos del material de interés con el fin de generar capas del mismo. En consecuencia, es posible categorizar dichas películas a partir de su espesor, donde el rango desde los nanómetros hasta los micrómetros se reserva para las películas delgadas [25]. Sin embargo, existen diversos métodos para la generación de películas delgadas, los cuales se clasifican en procesos de depósito por vapor y por solución química [26].

La técnica por vapor se subdivide en depósito químico y físico. La primera de estas se compone de un proceso complejo basado en reacciones químicas de precursores gaseosos a altas temperaturas; mientras que la segunda también se realiza con sustancias en un estado gaseoso, pero estable, omitiendo la reacción. Como ejemplos, para el depósito químico por vapor se tiene a presión atmosférica y a presión baja, así como la evaporación térmica y la erosión catódica (*sputtering*) para su contraparte física [27].

Por otro lado, la técnica por solución química se centra en la elaboración de una sustancia, partiendo de la combinación de un precursor y un solvente, con el propósito de depositarla sobre un soporte, como lo puede ser un sustrato. Finalmente, la película delgada es obtenida luego de aplicar un tratamiento térmico. Algunos ejemplos de este método son las técnicas de precipitación, hidrotermales y *sol-gel* [28], la cual se tratará más a detalle a continuación.

2.4.1. Síntesis por *sol-gel*

Este método es considerado como uno de los más favorables en el ámbito de la síntesis de materiales, destacándose por ser un método químico que permite realizar la síntesis a bajas temperaturas y llegar a una homogeneidad satisfactoria al mismo tiempo. Asimismo, se caracteriza por ser una técnica fácil de desarrollar con pocos recursos, lo que la vuelve atractiva para su uso en universidades e industria [29].

En esta síntesis suele utilizarse un solvente, como agua o alcohol, buscando generar una reacción capaz de romper los enlaces químicos en la sustancia que contiene al activo de interés. Así, el proceso de polimerización sucede a medida que la solución solidifica, derivando en la formación de una película delgada. Dicha película suele calcinarse para remover solventes orgánicos y, así, generar una muestra semiconductor [30].

2.4.2. Depósito por rotación (*spin-coating*)

Algunas variantes suelen aplicarse a la técnica de *sol-gel*, como el método de recubrimiento por rotación (*spin-coating*). Dicho método es regularmente usado para la fabricación de películas delgadas de ZnO, debido a la transparencia y superhidrofobia obtenida al mantener controlada la concentración de Zn^{2+} [31]. A pesar de que existe una posibilidad de tener dificultades por una dispersión no uniforme, una combinación que suele utilizarse es *sol-gel spin-coating*, pues ofrece facilidad y simplicidad para elaborar películas delgadas a partir de un mayor recubrimiento de superficie a bajos costos [32]. En la Fig. 2.6 se observa un arreglo de *spin-coating* convencional.

Para el caso de las películas delgadas, se comienza por fijar un sustrato, que puede ser de vidrio, sobre el plato giratorio del equipo, que servirá como la superficie de depósito del material. Enseguida, se deposita un volumen constante de la solución de interés en el sustrato con el plato rotando a una velocidad angular constante. La rotación genera que se disperse homogéneamente dicha solución, la cual contiene

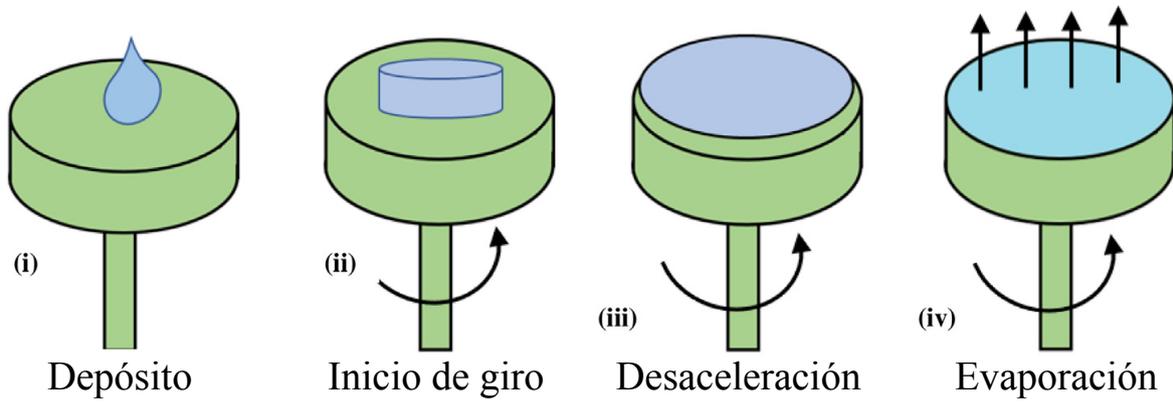


Figura 2.6: Espectro de absorción para una muestra de ZnO dopada con CNTs.

los elementos químicos que conformarán al semiconductor. Por último, el arreglo es desacelerado pasado un lapso de tiempo, mientras que la etapa de evaporación de los componentes más volátiles ocurre en adelante [33].

Una de las principales características de la película delgada, como lo es su espesor, puede modificarse a partir de esta técnica. A pesar de ser dependiente de la viscosidad de la solución y de la velocidad de rotación, el espesor puede verse modificado repitiendo el proceso antes mencionado. Incluso, distintas capas pueden depositarse a partir de repeticiones del proceso [33].

Página intencionalmente dejada en blanco.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para poder determinar las características de las películas delgadas, suele recurrirse a diversos procedimientos conocidos como técnicas de caracterización, los cuales se basan en principios físicos. Por ello, en el presente capítulo se explicarán los fundamentos de dichas técnicas, permitiendo así comprender y discernir entre los distintos usos de éstas, con el objetivo de identificar las propiedades ópticas, morfológicas, elementales y estructurales en los materiales.

3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica suele ser utilizada para conocer la estructura cristalina de materiales, dado que, cuando las dimensiones del objeto sometido a este proceso son del mismo orden de magnitud que las ondas incidentes, la difracción de dichas ondas ocurre. Por ello, los rayos X resultan ideales al tratar con arreglos cristalinos, pues son radiaciones electromagnéticas de una longitud de onda corta, alrededor de 10 nm, y de mismo orden que la separación entre átomos en dicho arreglo [12].

La difracción de rayos X se rige por la ley de Bragg [34], conocida por describir que la interferencia constructiva de la diferencia de camino óptico entre el rayo incidente y el difractado debe ser un múltiplo entero n de la longitud de onda λ del rayo incidente. Un esquema de este proceso puede verse en la Fig. 3.1; mientras que la ecuación que lo describe está dada como

$$n\lambda = 2d \sin(\theta), \quad (3.1)$$

donde θ es el ángulo incidente del rayo y d la distancia entre los planos de difracción del arreglo cristalino [34]. Si el arreglo de átomos es periódico, como sucede en los cristales, los rayos difractados mostrarán máximos de interferencia angostos (picos)

con la misma simetría que la distribución de átomos en el material.

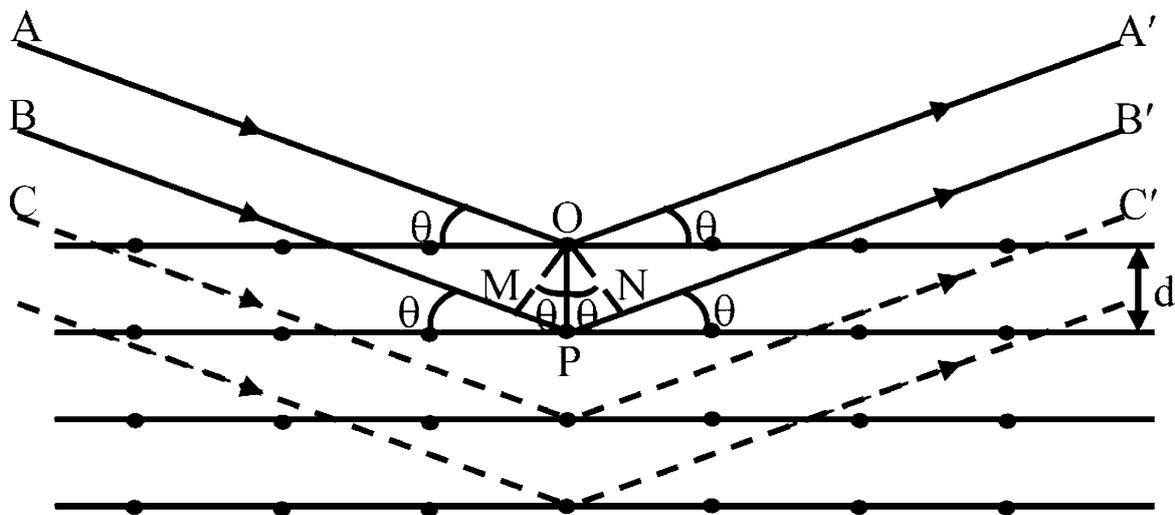


Figura 3.1: Representación geométrica de la ley de Bragg (Adaptada de [24]).

Existen distintas configuraciones de análisis de XRD, siendo los métodos *Laue* y *Debye-Scherrer* los principales; pero, a pesar de ello, la medición de XRD se realiza a partir de un equipo conocido como difractómetro, para los cuales se tienen diversos armados. Sin embargo, la estructura básica consiste de tres componentes principales, como lo son la fuente de rayos X, la base para muestras y el detector, tal como se aprecian en la Fig. 3.2. En general, una de estas componentes suele estar fija mientras las otras dos rotan, comúnmente siendo la fuente y el detector con un movimiento de θ y 2θ , respectivamente [24].

Un tubo de rayos X suele ser la fuente de los mismos, el cual puede estar compuesto por un filamento y un ánodo al vacío. Una corriente eléctrica calienta al filamento y electrones acelerados son producidos en dirección al ánodo, esto debido a un alto voltaje de 30-45 kV aplicado entre ambas componentes. Una vez que los electrones impactan al ánodo, estos desaceleran y los rayos X son generados debido al fenómeno de *Bremsstrahlung* ante dicha desaceleración. Diversas fuentes de rayos X suelen utilizarse, siendo el cobre (Cu) la más común, particularmente la línea K_α en $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Esta puede proveer de rayos X monocromáticos si se utiliza un filtro de níquel (Ni) para absorber los picos $\text{Cu}K_\beta$. De esta manera, junto con un detector que rota a una velocidad angular constante, los rayos difractados pueden ser detectados en un rango de valores de 2θ , siendo de 5 a 70° un rango común. Así, los patrones de difracción, también conocidos como difractogramas, son obtenidos en función de dicha variación angular [35].

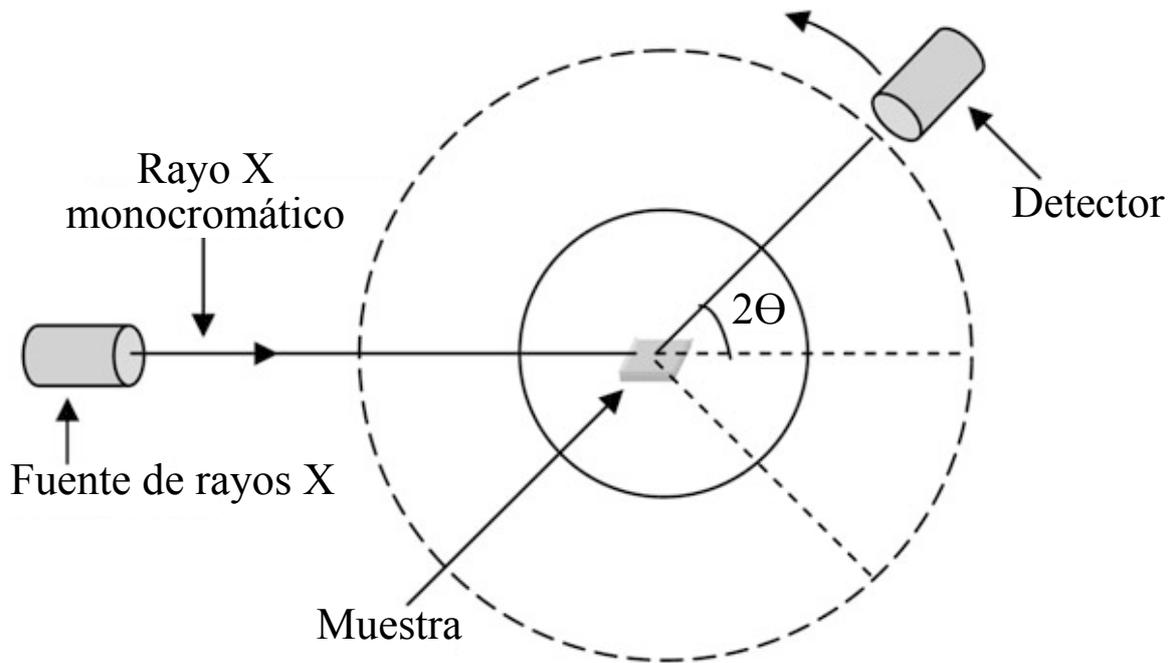


Figura 3.2: Diagrama del funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X (Adaptada de [24]).

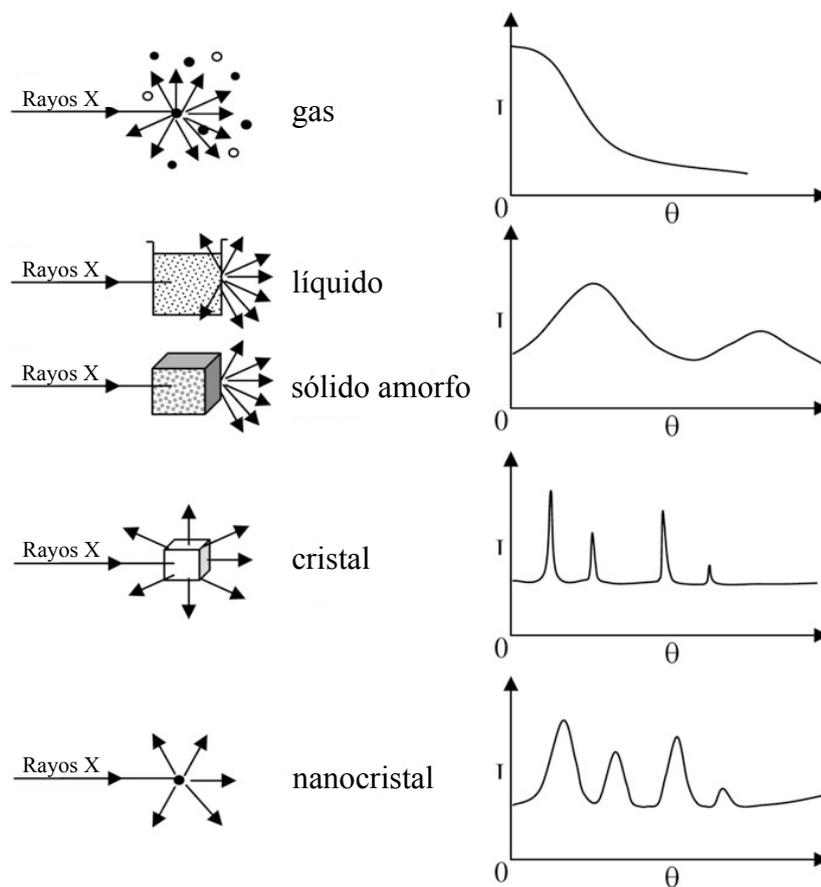


Figura 3.3: Patrones de difracción observados para gases, líquidos, sólidos y nanocristales (Adaptado de [24]).

Sin embargo, debe tenerse en consideración que los patrones de difracción dependen de la muestra analizada. Principalmente, ningún pico logra identificarse al tener un gas, mientras que líquidos y sólidos amorfos presentan picos anchos. Por otro lado, un cristal muestra picos estrechos y bien definidos en posiciones específicas, al igual que los nanocristales, con la excepción de mayor anchura en las señales. Los casos anteriores se ejemplifican en la Fig. 3.3. Análogamente, debe considerarse que las formas de los picos pueden depender de otros factores de instrumentación, así como de propiedades intrínsecas de la muestra analizada [24].

3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

El análisis de muestras por esta técnica se realiza a partir de la interpretación del proceso de absorción debido a una radiación electromagnética externa como lo son los fotones de luz. Los átomos o moléculas sobre la superficie del ejemplar, que se encuentran en un estado base de energía (*ground state*, GS), perciben la energía de los fotones incidentes como un estímulo para efectuar una transición hasta uno de sus estados excitados de mayor energía (*excited state*, ES). Sin embargo, debe considerarse que esto sucede solo cuando la energía incidente es igual o mayor a la diferencia de energía entre el GS y el ES en cuestión [36]. Dado que dichas diferencias de energía son únicas para cada átomo, es posible obtener información acerca de los constituyentes, como se explicará más adelante.

Para realizar un análisis de absorción, es necesario identificar el cambio en la energía incidente, lo cual puede realizarse comparando las intensidades de la luz antes y después de pasar a través del objeto de estudio, denominándolas I_0 e I , respectivamente. Así, es posible conocer la reducción de la intensidad como

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (3.2)$$

conocida como la *transmitancia* T . En contraste, se tiene la *absorbancia* A , la cual incrementa en magnitud a medida que la intensidad disminuye. Por ello, se describe como

$$A = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (3.3)$$

De esta manera, es posible generar espectros de absorción a partir de la absorbancia de luz del medio en función de la longitud de onda, como se observa en la Fig. 3.4. Dichas longitudes de onda que suelen medirse van desde el ultravioleta (200–400

nm), pasando por la luz visible (400–700 nm), hasta el infrarrojo (700–3000 nm). Dado que específicas longitudes de onda son removidas durante la absorción, es posible realizar una identificación de elementos a partir del análisis de las bandas medidas en el espectro de absorción [24].

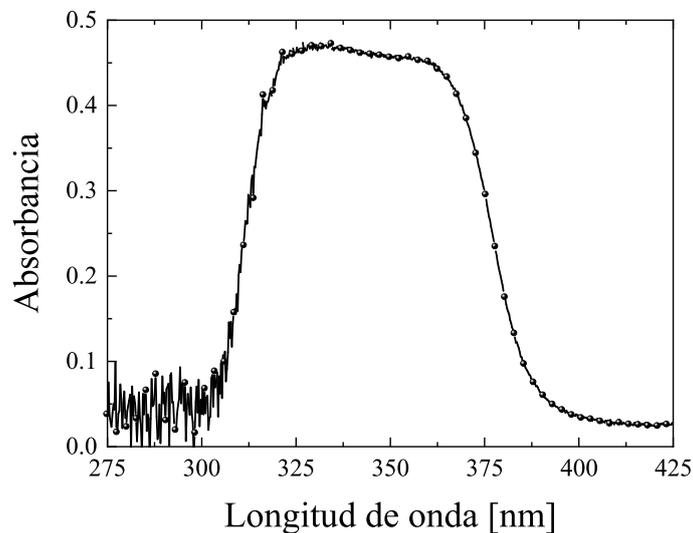


Figura 3.4: Espectro de absorción para una muestra de ZnO dopada con CNTs.

Por ello, para medir un proceso como este suele utilizarse un espectrómetro, el cual es un equipo capaz de medir diversas características, de entre las cuales se destacan la transmitancia y la absorbancia. Existen distintas variantes de espectrofotómetros; sin embargo, el funcionamiento de cualquiera se basa en un proceso similar al que se muestra en la Fig. 3.5, donde es necesario realizar una calibración de la transmitancia de la radiación para definir valores acotados entre 0 (no se transmite luz) y 100 % (se transmite toda la luz incidente) [37].

Como fuente suelen colocarse lámparas de tungsteno y/o deuterio, de manera que la radiación proveniente de éstas pase por una lente y un filtro y se restrinja a un rango específico de longitudes de onda. Enseguida, se cuenta con un diafragma, que permite variar y ajustar la intensidad del haz de luz dirigida al objeto de estudio. Por último, la radiación transmitida a través del objeto llega hasta un dispositivo transductor fotoeléctrico, el cual reinterpreta dicha radiación como una señal medible [37].

En resumen, la espectroscopía UV-Vis-NIR suele ser una técnica capaz de brindar información para la identificación de los átomos presentes en materiales a partir del proceso de absorción. Las mediciones de dicho proceso pueden realizarse utilizando un espectrofotómetro, permitiendo realizar un análisis cualitativo y cuantitativo

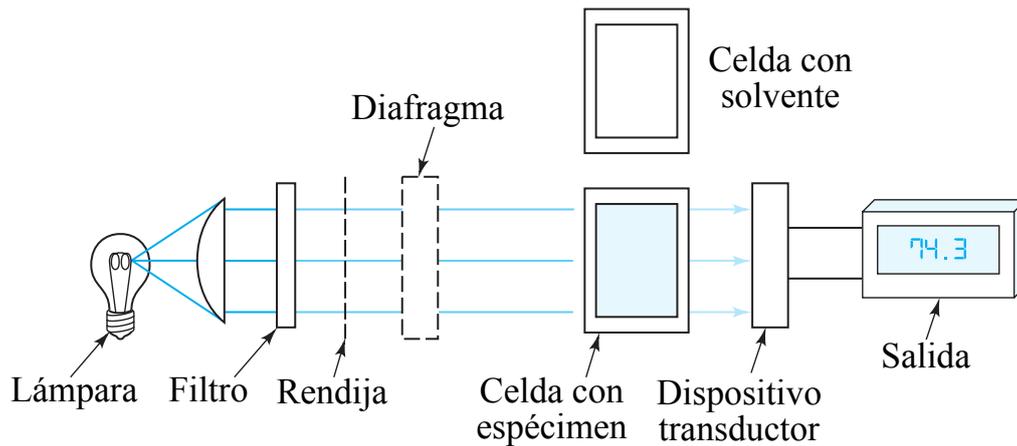


Figura 3.5: Diagrama del funcionamiento básico de un espectrofotómetro en la región UV-Vis-NIR (Adaptado de [37]).

junto con los espectros de absorción generados.

3.2.1. Modelo de Tauc

Como se mencionó anteriormente, la diferencia de energía existente entre el GS y el ES, conocida como banda prohibida (*band gap*, E_g), es capaz de brindar información referente a los constituyentes presentes en un material. Por ello, el cálculo de E_g suele ser un dato relevante en el estudio de materiales que puede obtenerse con la espectroscopía UV-Vis-NIR utilizando el modelo de Tauc [38].

El científico Jan Tauc propuso un método para conseguir un valor estimado de E_g a partir de la ecuación

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_g), \quad (3.4)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de *band-gap* y B es una constante de proporcionalidad. El factor γ es un término relacionado a la transición directa o indirecta de los electrones, que puede tomar los valores 1/2 ó 2, respectivamente [38].

A partir de la ec. (3.4) suelen generarse las curvas comúnmente conocidas como gráficas de Tauc (*Tauc plots*). Para semiconductores, dichas gráficas suelen mostrar una región con un incremento lineal y pronunciado en la absorción de luz a medida que la energía aumenta. Así, una estimación del *band-gap* puede obtenerse de la intersección con el eje horizontal, luego de aplicar un ajuste lineal en la región antes mencionada [38]. Un ejemplo se aprecia en la Fig. 3.6, donde dicha estimación de E_g está dada por la intersección entre el eje de las abscisas y la recta de color rojo.

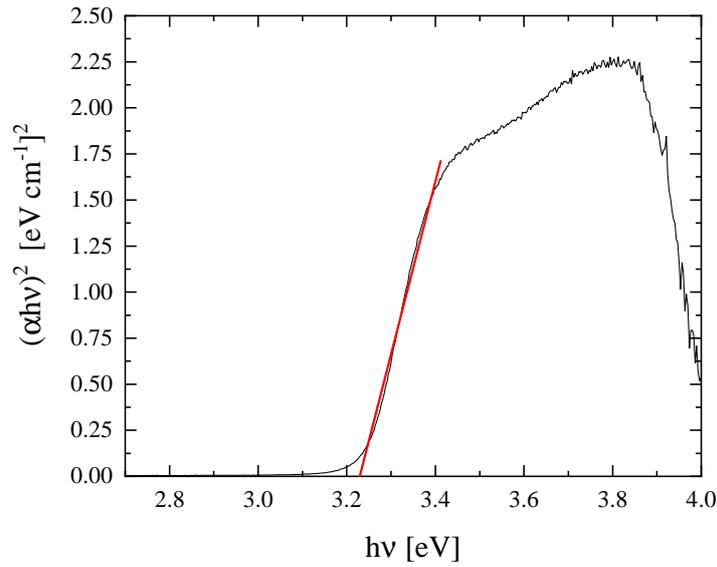


Figura 3.6: Gráfica de Tauc para una muestra de ZnO dopada con CNTs.

Este modelo puede desarrollarse analíticamente desde la mecánica cuántica a partir de la interacción entre átomos y radiación [39], donde se establece la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo que describe la interacción de luz y electrón, dada como

$$[H_0(r) + H'(t)] \psi = \left[\frac{\vec{P}^2}{2m_e} + \vec{V}(t) - \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \vec{P} \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (3.5)$$

donde r es la coordenada espacial, t el tiempo, ψ es la función de onda del electrón, \vec{P} es el momento del electrón, m_e es la masa del electrón, e es la carga del electrón, \vec{V} es el potencial y \vec{A} es el campo electromagnético que oscila. Debido a la forma del Hamiltoniano, es posible utilizar teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, lo que permite reescribirlo en dos partes: H_0 como el Hamiltoniano independiente del tiempo y $H'(t) = -e\vec{P} \cdot \vec{A}/m_e$ como la perturbación a primer orden [40].

La interacción con el potencial genera que el sistema absorba o emita energía, ocasionando que éste lleve a cabo transiciones entre estados sin perturbar [39]. Así, la solución general para la función de onda puede expresarse como

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right), \quad (3.6)$$

donde E_n describe a la energía del n -ésimo estado.

Se observa que $\psi(\vec{r}, t)$ puede expresarse en términos de una expansión de los

coeficientes c_n , los cuales son la aportación de la perturbación para la función de onda. Dichos coeficientes se tornan de gran interés, pues son la clave para el cálculo de la regla de oro de Fermi (*Fermi's golden rule*), la cual es proporcional al coeficiente de absorción, permitiendo llegar a la ec. (3.4) con el cálculo de la probabilidad de transición desde un estado inicial hasta un estado final ($T_{if} = d|c_n(t)|^2/dt \propto \alpha$) [40].

3.3. Espectroscopía fotoacústica (PAS)

El fenómeno fotoacústico fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell, al ser capaz de identificar un sonido a través de un tubo conectado a una celda con un sólido en su interior, al cual se le hacía incidir luz monocromática modulada [41]. Este resultado lo llevó a experimentar con otro tipo de materiales en distintos estados, generando un interés fugaz por dicho fenómeno que pronto fue olvidado. Sin embargo, en la década de 1970, el interés por el efecto fotoacústico se reavivó al identificarse que se trataba de una técnica muy útil para la realización de espectroscopías a materiales sólidos o semisólidos [42].

De esta manera, se estableció la espectroscopía fotoacústica para sólidos (PAS, por sus siglas en inglés) a partir de la colocación de una muestra en el interior de una celda con gas, conectada a un micrófono. Al irradiar dicha muestra con una fuente de luz modulada y monocromática, la energía cinética de esta aumenta debido a los fotones absorbidos, incrementando la temperatura del ejemplar y produciendo un cambio en la presión al interior de la celda. Derivado de la expansión del material y principalmente del gas dentro, el sonido que emana es recibido por el micrófono y transformado en una señal eléctrica transmitida a un amplificador para la salida de los datos. La señal resultante suele mostrarse en función de la longitud de onda de la luz incidente sobre el objeto de estudio, denominado como espectro fotoacústico, el cual es directamente proporcional al espectro de absorción óptico de la muestra [43].

Algunas de las principales ventajas que esta técnica ofrece residen en las aplicaciones que cubre. Se destaca principalmente por brindar un espectro análogo al de absorción óptico obtenido por espectroscopía UV-Vis, indistintamente del material estudiado, basado en el hecho de que la luz absorbida es convertida a calor y posteriormente a sonido. En consecuencia, es posible aplicar procedimientos de la espectroscopía UV-Vis-NIR, como el modelo de Tauc, para esta técnica. Al mismo tiempo, dado que se trata de un procedimiento capaz de obtener información de absorción óptica fidedigna, se presenta como una alternativa para materiales completamente opacos o con alta dispersión, donde resulta más complicado usar un tratamiento con luz [44].

3.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis que brinda información del estado químico de los elementos presentes sobre la superficie del objeto de estudio. Para ello, se mide la energía cinética de electrones emitidos desde dicha superficie, la cual es bombardeada inicialmente con fotones que están dentro de la región de rayos X en el espectro electromagnético [45].

El principio físico para esta técnica es el efecto fotoeléctrico, propuesto por Albert Einstein en 1905, donde un electrón es expulsado de un material al absorber la suficiente energía proveniente de un fotón para liberarse [46]. Analíticamente, la expresión que describe este proceso es

$$BE = h\nu - E_K - \Phi, \quad (3.7)$$

donde BE es la energía de enlace que mantiene a los electrones atraídos a su núcleo, $h\nu$ es la energía del fotón lanzado, E_K es la energía cinética resultante de los electrones emitidos al haber absorbido la energía del fotón, y Φ es un factor de corrección relacionado con el espectrómetro, denominado como función trabajo, que se puede interpretar como la mínima energía requerida para expulsar al electrón desde su átomo. Particularmente, Φ es proporcionado e implementado en el software de análisis por el proveedor del equipo.

Al aplicar este principio para XPS, la energía de enlace BE es la incógnita a conocer, dado que los equipos de medición permiten identificar la energía cinética de los electrones y la energía de los fotones de rayos X. Incluso, para esta última, la longitud de onda de los rayos X puede especificarse, dependiendo de la fuente utilizada [35]. Típicamente, para XPS, suele utilizarse la línea de emisión K_α de una fuente de aluminio debido al rango de energías accesible, alrededor de 1450 eV, y a que permite observar puntos experimentales con una buena resolución de hasta 0.1 eV. Un diagrama del funcionamiento puede verse en la Fig. 3.7.

De esta manera, al medir por XPS se obtiene un espectro de alta resolución que cuantifica los electrones detectados por unidad de tiempo en función de su energía de enlace. Los electrones liberados del material portan información tanto del elemento del que provienen como del orbital específico del átomo del cual se liberaron. Así, es posible cuantificar la composición elemental en las muestras analizadas. A su

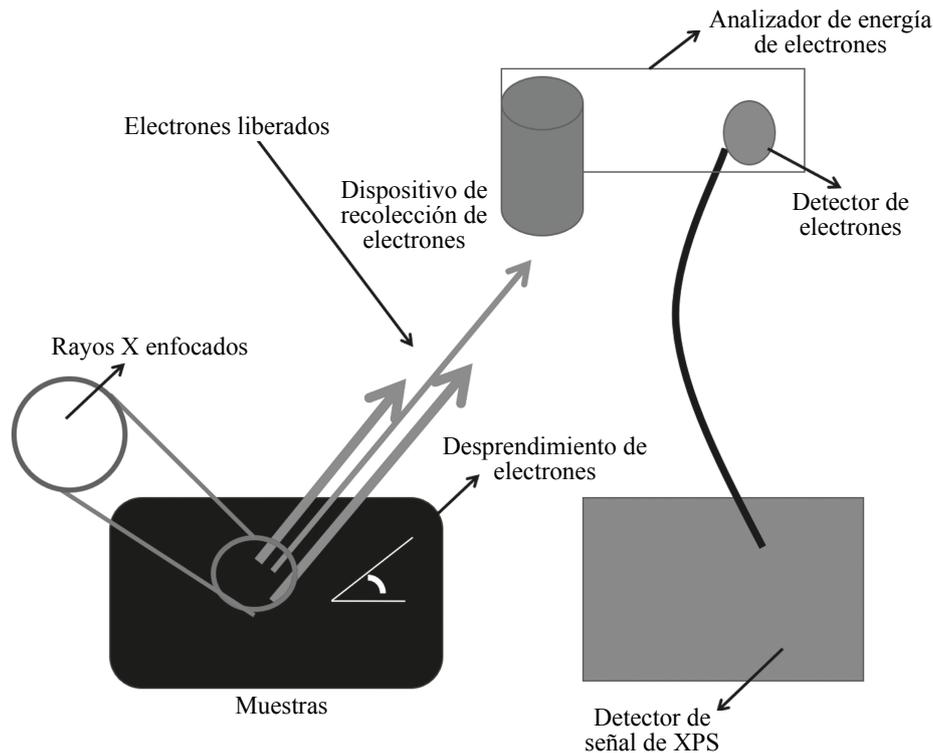


Figura 3.7: Representación del funcionamiento de un equipo de XPS (Adaptada de [35]).

vez, XPS también permite obtener información acerca de la banda de valencia (*valence band*, VB), la cual brinda detalles respecto a la estructura electrónica del material y la densidad de estados. Simultáneamente al proceso de liberación de electrones, efectos de transición de electrones de capas de mayor energía a capas de menor energía suceden, provocando la aparición de los picos *Auger* [35].

En resumen, XPS es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de superficies, destacándose por su sensibilidad superficial (~ 10 nm), su análisis en condiciones de ultra alto vacío ($p < 10^{-6}$ Pa) y por brindar información relacionada a la composición y los estados químicos de los elementos presentes, a excepción del hidrógeno (H_2) y del helio (He). Sin embargo, debe tenerse en consideración que se trata de una técnica que, aunque no necesita una preparación muy detallada de las muestras, requiere de mucho cuidado, pues cualquier contaminación de la superficie puede impedir que las señales de interés sean medidas correctamente [24].

3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un dispositivo utilizado para obtener información de la superficie de una muestra a partir de imágenes generadas por el mismo. Para construir dichas imágenes, se analizan y

se estudian un conjunto de señales, que son producidas por la interacción entre los átomos del material y los electrones provenientes de una fuente del dispositivo. De esta manera, un grupo de funciones respecto a la posición y a la intensidad resulta del análisis que permite la generación de la imagen [47].

Un esquema de la columna de vacío del SEM se muestra en la Fig. 3.8. En el punto más alto, se encuentra la fuente del haz de electrones, que genera dicho haz por emisión termoiónica, utilizando un electrodo y un filamento de tungsteno. Enseguida, se tiene un conjunto de lentes electromagnéticas, los cuales condensan y deflectan el haz en dos ejes, permitiendo hacer los escaneos punto por punto rectangularmente sobre la superficie de la muestra. Por último, un detector de electrones analiza la interacción entre átomos y electrones sobre un área tan pequeña, punto por punto, en múltiples ocasiones. Ésta es procesada con ayuda de un software especializado, que construye una imagen línea por línea, con una amplificación de hasta 300,000 veces, en una pantalla de salida [35].

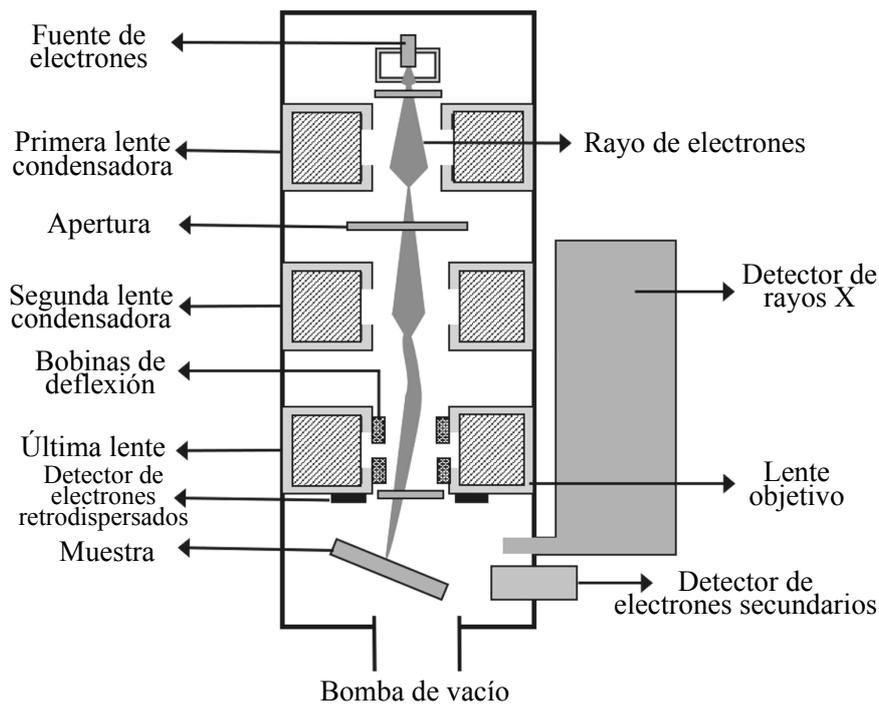


Figura 3.8: Diagrama de componentes en un microscopio electrónico de barrido (Recuperada de [35]).

Cuando los electrones inciden sobre la muestra, éstos penetran a distintos niveles y generan diversas señales, como se muestra en la Fig. 3.9. De entre dichas señales, SEM analiza los electrones secundarios (*secondary electrons*) y los electrones retrodispersados (*backscattered electrons*), los cuales brindan información topográfica y de

la diferencia de fases, respectivamente [48]. Debido a esto, es evidente que las muestras estudiadas requieren ser conductoras de electricidad, pues una acumulación de carga puede suceder, generando imágenes completamente borrosas. Por ello, la colocación de delgadas capas de oro o platino suele utilizarse como solución a esta complicación.

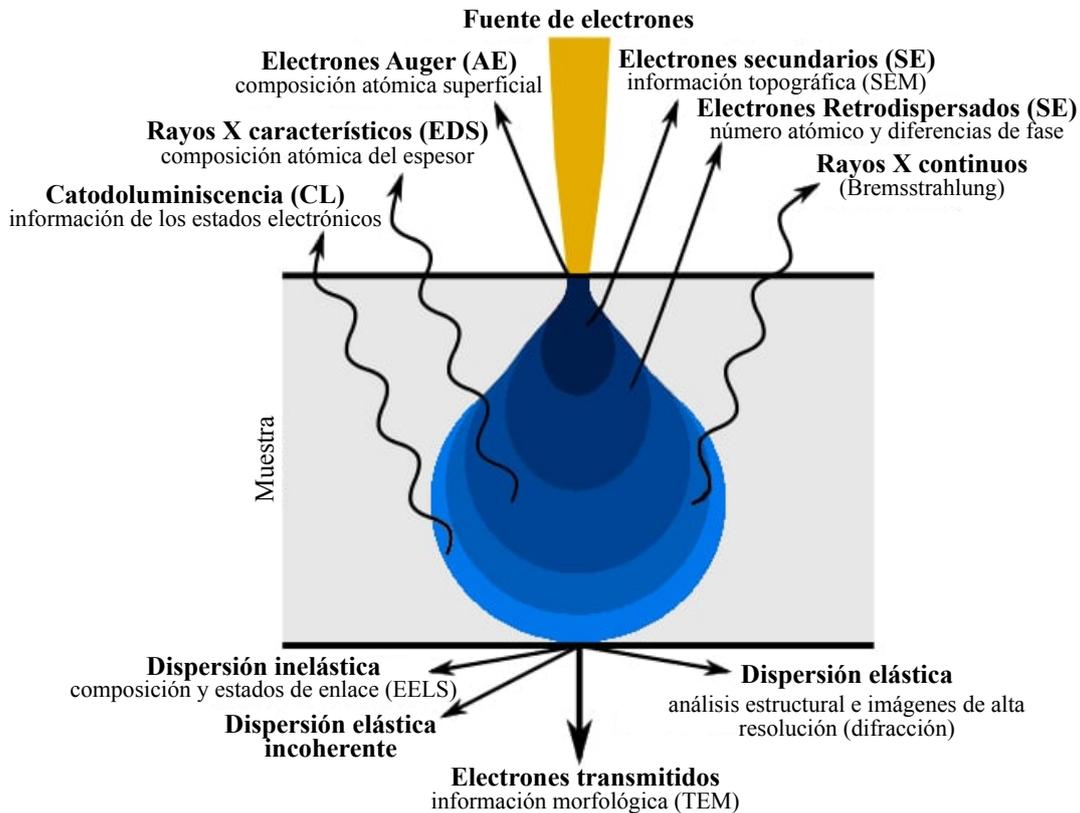


Figura 3.9: Tipos de señales generadas por la interacción entre la muestra y los electrones provenientes de la fuente (Adaptada de [35]).

Sin embargo, la técnica de SEM resulta insuficiente si se desea realizar un análisis a escalas nanométricas. Por ello, versiones mejoradas han sido diseñadas, como es el caso del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), el cual permite construir imágenes con una amplificación seis veces mayor a la del SEM convencional. Esta mejora se debe al reemplazo del filamento de tungsteno por una fuente de emisión de campo (*field emission gun*, FEG) compuesta por un cristal del mismo material con una punta delgada, la cual permite generar electrones mayormente concentrados en un punto fijo. A pesar de funcionar solamente a bajas presiones ($p \sim 10^{-9}$ Pa), esta modificación permite trabajar a menores niveles de energía, entre 0.02 y 5 keV, y a los mismos niveles que un SEM convencional, entre 5 y 30 keV [35].

Incluso, SEM es capaz de brindar un estudio cualitativo y semicuantitativo, ya que pueden implementarse adecuaciones para contar con difracción de electrones por retrodispersión (EBSD), para la identificación de diferentes fases, y espectroscopía de energía dispersiva (EDS), para un análisis elemental y de rayos X [24].

De esta manera, la microscopía electrónica de barrido y sus variantes son una alternativa para estudiar la morfología de distintas muestras a partir de las imágenes producidas por el equipo, lo cual es aplicado en películas delgadas, tribología y análisis de falla, principalmente [49].

3.6. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (también conocida como EDS o EDX por sus siglas en inglés) se trata de una técnica de análisis basada en la absorción de fotones de rayos X que suele ser asociada con SEM, dado que puede usarse la misma fuente de bombardeo para la generación de rayos X provenientes del objeto de estudio [50], tal como se observa en la Fig. 3.9.

El proceso comienza con la excitación de los electrones en la muestra, llevando a su expulsión y dejando huecos cargados positivamente en las órbitas. En consecuencia, electrones de órbitas mayores disminuyen su energía para posicionarse en dichos huecos, resultando en la emisión de rayos X, tal como se visualiza en la Fig. 3.10. De esta manera, un detector, que está incorporado al equipo, absorbe los rayos X y permite la identificación de los átomos presentes a partir de las líneas espectrales [12].

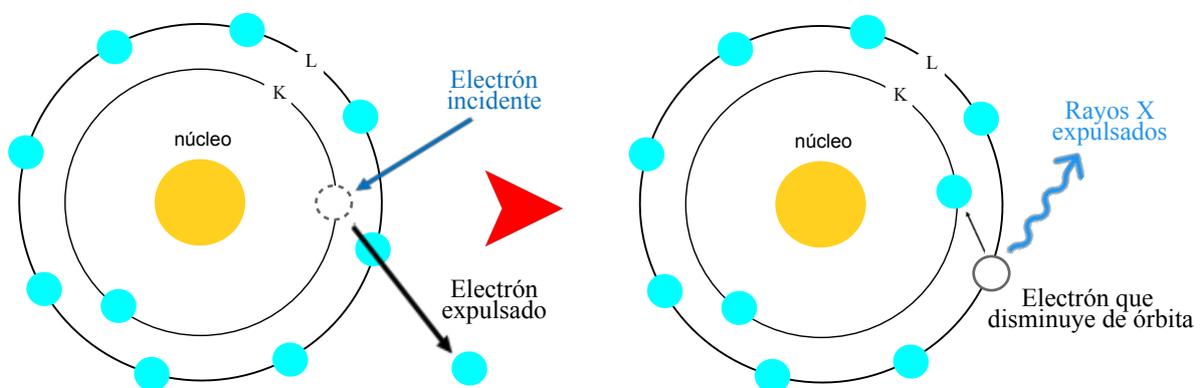


Figura 3.10: Generación de rayos X debido a la excitación de electrones.

Para poder realizar la absorción de rayos X, los equipos de EDS cuentan con un

semiconductor como detector, destacándose un cristal de silicio inmerso en un baño de litio (Si(Li)) o un complejo diseño de anillos anidados (*silicon drift design*, SDD) como los más comunes. En ambos casos, la incorporación de electrodos y la aplicación de potenciales permite la recolección de electrones libres en el volumen del detector, los cuales son procesados en señales hasta un sistema que analiza los datos [51].

La medición de la carga permite la construcción de un espectro de EDS, compuesto por un histograma de la energía y el número de veces que un mismo fotón fue medido. Por ello, dado que las líneas espectrales de los rayos X son específicas para cada elemento, la identificación de átomos presentes en la muestra puede llevarse a cabo [50].

Sin embargo, debe resaltarse que las mediciones en EDS no son perfectas por su naturaleza experimental y por la modalidad con la que se presentan los datos recabados. Debido a esto, algunas situaciones que deben ser consideradas son [51]:

- **Ensanchamiento de picos (*peaks broadening*):** Los resultados suelen representarse como distribuciones Gaussianas para cada átomo, debido a fluctuaciones estadísticas que pueden presentarse al medir la energía de los rayos X. Al mismo tiempo, el mayor impacto por el ensanchamiento de dichas distribuciones es la interferencia entre picos, la cual ocurre principalmente en el análisis de elementos con un número atómico mayor a 20 o en mezclas.
- **Falsos picos por escape de silicio (*Si-escape peaks*):** La liberación de un rayo X proveniente del detector de silicio es una situación poco común. Sin embargo, es un escenario en el que los resultados obtenidos pueden verse afectados, debido a que desplaza la información de otro rayo X que se mida. Por ello, resulta importante tener un previo conocimiento de los compuestos que se espera observar en el análisis para ser capaz de identificarlos.
- **Coincidencia de picos (*coincidence peaks*):** Los detectores de EDS están diseñados para procesar solamente un fotón a la vez en ciclos que van desde los 200 nanosegundos hasta los microsegundos, dependiendo de las características del equipo. En consecuencia, la suma de dos energías puede ocurrir si es que un segundo fotón entra al detector durante la medición de un primero.

Debido a que estas situaciones han logrado identificarse, algunas soluciones han sido implementadas en los sistemas desarrollados recientemente [51]. No obstante, es recomendable tener conocimiento de ellos.

En resumen, EDS suele presentarse como una técnica complementaria de SEM

debido a su incorporación en las características de los equipos, siendo una alternativa favorable para un rápido análisis elemental en objetos de estudio. Asimismo, la información presentada a través de los espectros de EDS suele ser fácil de comprender, a pesar de las problemáticas que puedan presentarse en las mediciones; contando con un amplio rango de energías que va desde 0.05 keV hasta más de 30 keV, dependiendo del detector [51].

Página intencionalmente dejada en blanco.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo, se menciona el procedimiento realizado para la elaboración de los semiconductores fotocatalíticos. Se comienza por describir el método empleado para la limpieza de los sustratos de vidrio, seguido de la preparación y depósito de las películas delgadas de ZnO-CNTs. Más adelante, se enuncian las técnicas de caracterización aplicadas para identificar propiedades, concluyendo con la descripción de la actividad fotocatalítica referente a la degradación de un contaminante orgánico.

4.1. Limpieza de sustratos

Se planteó realizar el depósito sobre sustratos de vidrio (LEEX Equipment–Porta objetos; 1" × 3"; espesor 1 mm–1.2 mm) para la realización de las películas delgadas. Sin embargo, es de suma importancia que el material utilizado se encuentre descontaminado para llevar a cabo el proceso. Por tanto, fue necesario limpiar los sustratos, lo cual se realizó colocándolos en un limpiador ultrasónico (Kepinjie, 020S), dentro de un recipiente con una base para sustratos. En el interior de dicho recipiente, se vertió alcohol isopropanol (J.T. Baker; Pureza: 99.5%; $CH_3CHOHCH_3$) hasta cubrir los sustratos y se cerró. Enseguida, el recipiente se colocó dentro del limpiador ultrasónico y éste último fue llenado con agua, cuidando que ésta no sobrepasara la altura del recipiente. Así, como se observa en la Fig. 4.1, (a) el ultrasonido fue activado por 20 minutos, a temperatura ambiente, para, posteriormente, (b) extraer el recipiente con sustratos y secarlos con una pistola de aire caliente.



Figura 4.1: (a) Limpiador ultrasónico en funcionamiento; (b) secado de sustratos con una pistola de aire caliente.

4.2. Preparación de películas delgadas semiconductoras

Para la síntesis de las películas delgadas, se utilizó el proceso *sol-gel* utilizando el método de recubrimiento por giro o también conocido como *spin-coating*. En cuanto a la preparación de la solución, se disolvieron 2.1931 g de acetato de zinc (Sigma-Aldrich) en 24.6 ml de 2-propanol (J.T. Baker; Pureza: 99.5%; $CH_3CHOHCH_3$) y, mientras se comenzaba a agitar magnéticamente la mezcla, se vertieron 0.9108 g de dietalonamina (J.T. Baker; Pureza: 98.5%; $(HOCH_2CH_2)_2NH$). Realizado esto, la mezcla se homogeneizó con un agitador magnético (Joanlab, MS5) por 40 minutos.

Análogamente, fue posible identificar que los nanotubos de carbono (Baytubes C 150 P; Bayer; Pureza: 95.0%) tendían a aglomerarse, tal como se visualiza en la Fig. 4.2, en escalas cercanas a los mm. Por tanto, buscando que disminuyeran sus dimensiones, los nanotubos fueron molidos de forma mecánica con ayuda de un mortero de porcelana (gran dureza, 7 en la escala de Mohs) durante aproximadamente una hora.

Mientras la solución se mezclaba, se midieron cuatro cantidades de CNTs, las cuales se mezclaron con 6.1 ml de la solución en cuatro vasos de precipitado. Dichas cantidades se muestran en la Tabla 4.1. Enseguida, cada vaso se puso a girar nuevamente con los agitadores magnéticos por otros 40 minutos.

Se tomó 1 ml de cada solución de ZnO/CNTs para realizar el depósito por *spin-coating* a frecuencias entre 1666 y 1875 rpm durante 40 segundos. Finalmente, todas las películas pasaron por un lapso de 20 horas de secado, para luego aplicarles un tra-

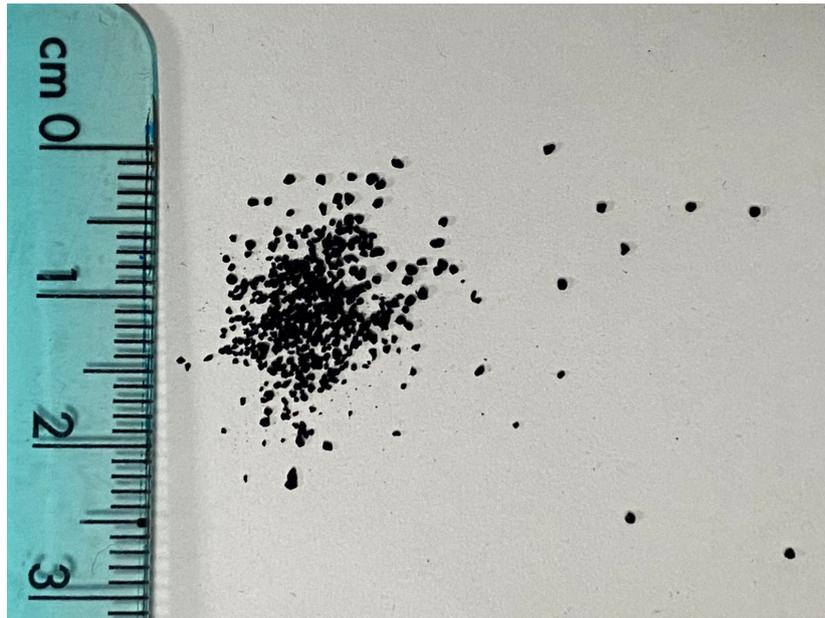


Figura 4.2: Aglomeración de los CNTs utilizados.

tamiento térmico en una mufla (Thermo Scientific Thermolyne Furnance, FB1315M, 120 V) a una temperatura constante de 350 °C por dos horas, en presencia de aire. Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4.

Tabla 4.1: Cantidad de reactivos utilizados para la preparación de las películas delgadas de ZnO:C.

Núm.	CNTs (mg)	Porcentaje en peso respecto al acetato de zinc	Etiqueta
1	0.8	0.0003 %	CNT-1
2	1.5	0.0006 %	CNT-2
3	2.9	0.0013 %	CNT-3
4	5.4	0.0025 %	CNT-4

4.3. Caracterización de películas

Luego de la preparación de películas delgadas, era necesario conocer algunas de las propiedades fisicoquímicas con las que éstas contaban. Para ello, se realizaron varias caracterizaciones, las cuales se muestran a continuación:

- *Difracción de rayos X (XRD)*: el análisis cristalino de las muestras a partir de sus patrones de difracción fue llevado a cabo con las mediciones realizadas con un difractómetro de rayos X Siemens, modelo D5000, equipado con una fuente CuK_α con longitud de onda de 1.5406 Å, operando con un voltaje de aceleración de 35 kV y una corriente de 25mA.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*: la morfología de la superficie fue estudiada a partir de un microscopio de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-7401F, utilizando como condiciones 2.0 keV y 8.0 mm de distancia de trabajo.
- *Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)*: incorporada en el análisis realizado por SEM, esta técnica se utilizó para conocer la composición elemental y su porcentaje de distribución en las muestras analizadas.
- *Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)*: el análisis químico de la superficie de cada muestra fue tomada a partir de un Thermo Scientific K-Alpha, equipado con una fuente de rayos X AlK_α monocromática. Las señales fueron calibradas dado el pico de C 1s a 284.6 eV debido a los hidrocarburos adventicios presentes en la superficie de cada muestra. Inicialmente, las películas delgadas se introdujeron a una cámara sellada para degasar durante 12 horas en un entorno con una presión de 1.05×10^{-7} Torr. Después, las muestras pasaron a una cámara de análisis donde se realizaron las mediciones a una presión residual de 1.50×10^{-9} Torr.
- *Espectroscopía UV-Vis-NIR*: el espectro de absorción de las soluciones acuosas con azul de metileno (MB) fue medido entre los 290 y 700 nm utilizando un espectrómetro Ocean Optics, FLAME-T-XR1-ES.

4.4. Actividad fotocatalítica

Para evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas delgadas, se estudió la degradación de un contaminante orgánico, como lo es el MB, bajo irradiación de luz ultravioleta (UV) en condiciones normales de temperatura y presión. Para ello, muestras de dichas películas, con una área aproximada de 2.0 cm^2 , se colocaron dentro de celdas de cuarzo junto con 2.5 ml de solución acuosa de MB, con una absorbancia inicial máxima de 0.7 a 670 nm. Este sistema fue irradiado con luz UV proveniente de una lámpara germicida de 15 W (Phillips, G15T8) con una intensidad de 10 W/m^2 y una longitud de onda de 254 nm, colocada a 30 cm de distancia. La descomposición del contaminante fue cotejada a partir de la evolución del espectro de absorbancia del MB en un rango de longitudes de onda de 550-700 nm. Dicha evolución fue registrada por 90 minutos en intervalos de siete segundos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados experimentales obtenidos a través de las distintas caracterizaciones a las que las películas delgadas CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$) se sometieron. En las primeras tres secciones, se describen las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y químicas de dichas películas, las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo un análisis más exhaustivo de la eficiencia fotocatalítica mostrada al degradar el MB como contaminante orgánico. Esto último, junto con una discusión referente al mecanismo fotocatalítico de los semiconductores, se aprecia al final del capítulo.

5.1. Propiedades estructurales y morfológicas

5.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Con el propósito de conocer la cristalinidad de las películas delgadas, se recurrió a la caracterización por XRD. Para ello, se analizaron dos muestras del catalizador etiquetado como CNT-3, las cuales habían sido sometidas a uno y a cuatro procesos fotocatalíticos, también llamados *ciclos*, respectivamente. Por ello, a partir de los difractogramas de rayos X mostrados en la Fig. 5.1, se aprecia una naturaleza amorfa para ambos casos, caracterizado por la ausencia de picos bien definidos. Este resultado era de esperarse por las condiciones de preparación, dado que la cristalinidad de las películas depositadas por *sol-gel spin-coating* puede verse influenciada por la temperatura de calcinación [52]. En consecuencia, el tratamiento a 350 °C no es lo suficientemente alto para notar una fase cristalina del ZnO [53].

Sin embargo, tal como se discute más adelante, los semiconductores realizados en el presente trabajo logran exhibir buena adsorción y actividad fotocatalítica, a pesar de su amorficidad. Este comportamiento resulta de interés, debido a que una baja o nula respuesta es la esperada por parte de óxidos metálicos amorfos [54]. A

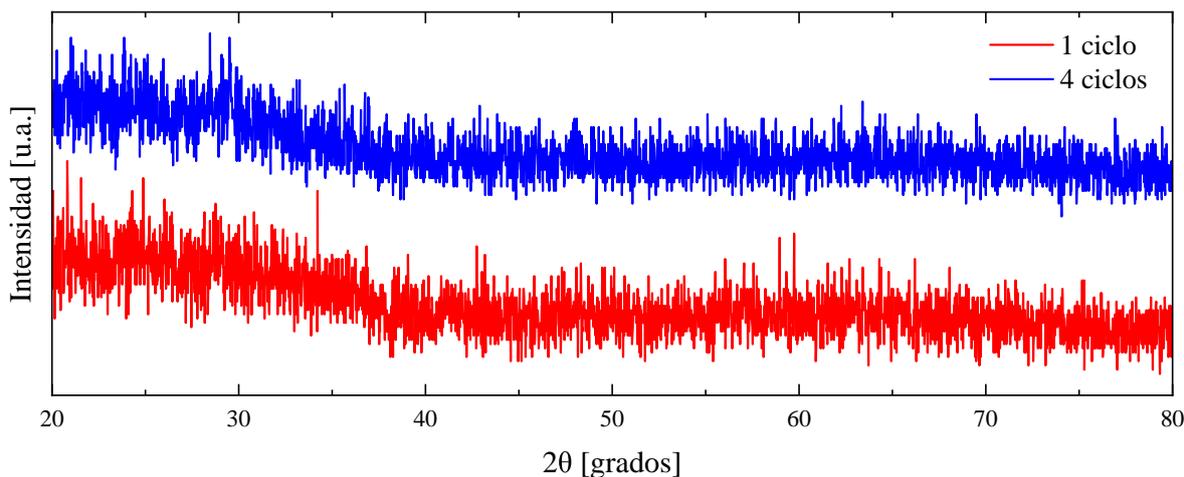


Figura 5.1: Difractograma de XRD de las muestras de CNT-3 sometidas a uno y cuatro ciclos fotocatalíticos.

partir del análisis de varios sistemas, Znaidi [53] describe un rango de temperaturas entre 500 y 600 °C para obtener una fase cristalina apropiada del ZnO.

5.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por SEM fue utilizada para conocer la morfología superficial de dos muestras pertenecientes al conjunto etiquetado como CNT-3. Las micrografías resultantes se visualizan en la Fig. 5.2 para dichas muestras sometidas a cuatro ciclos fotocatalíticos (Figs. 5.2a-d) y a un proceso de adsorción (Figs. 5.2e-h), respectivamente, las cuales fueron obtenidas bajo un potencial eléctrico de 2.0 kV para distintas ampliaciones (x5,000, x30,000, x50,000, x100,000).

Puede observarse que las imágenes no presentan una alta nitidez, siendo la principal causa una carga de la superficie, la cual es una característica común en los semiconductores al analizarlos por la técnica de SEM. Sin embargo, es posible realizar un esfuerzo por identificar algunas características presentes, comenzando con la Fig. 5.2a para la película con cuatro ciclos, donde parece ser que se trata de una superficie homogénea, suave y con pocas irregularidades. No obstante, a medida que se amplifica la imagen hasta llegar a la Fig. 5.2d, puede apreciarse una textura similar a la grava, donde se aprecian cúmulos o *clusters* compuestos de nanopartículas. Por otro lado, es posible distinguir porosidades entre *clusters*, denotadas por las regiones más oscuras en la figura, las cuales mejoran las propiedades fotocatalíticas del semiconductor al actuar como vías de difusión para pequeñas moléculas [55].

En cuanto a la forma de las partículas, se ha observado que esta puede verse influenciada por las condiciones experimentales y el método de depósito [56]. A

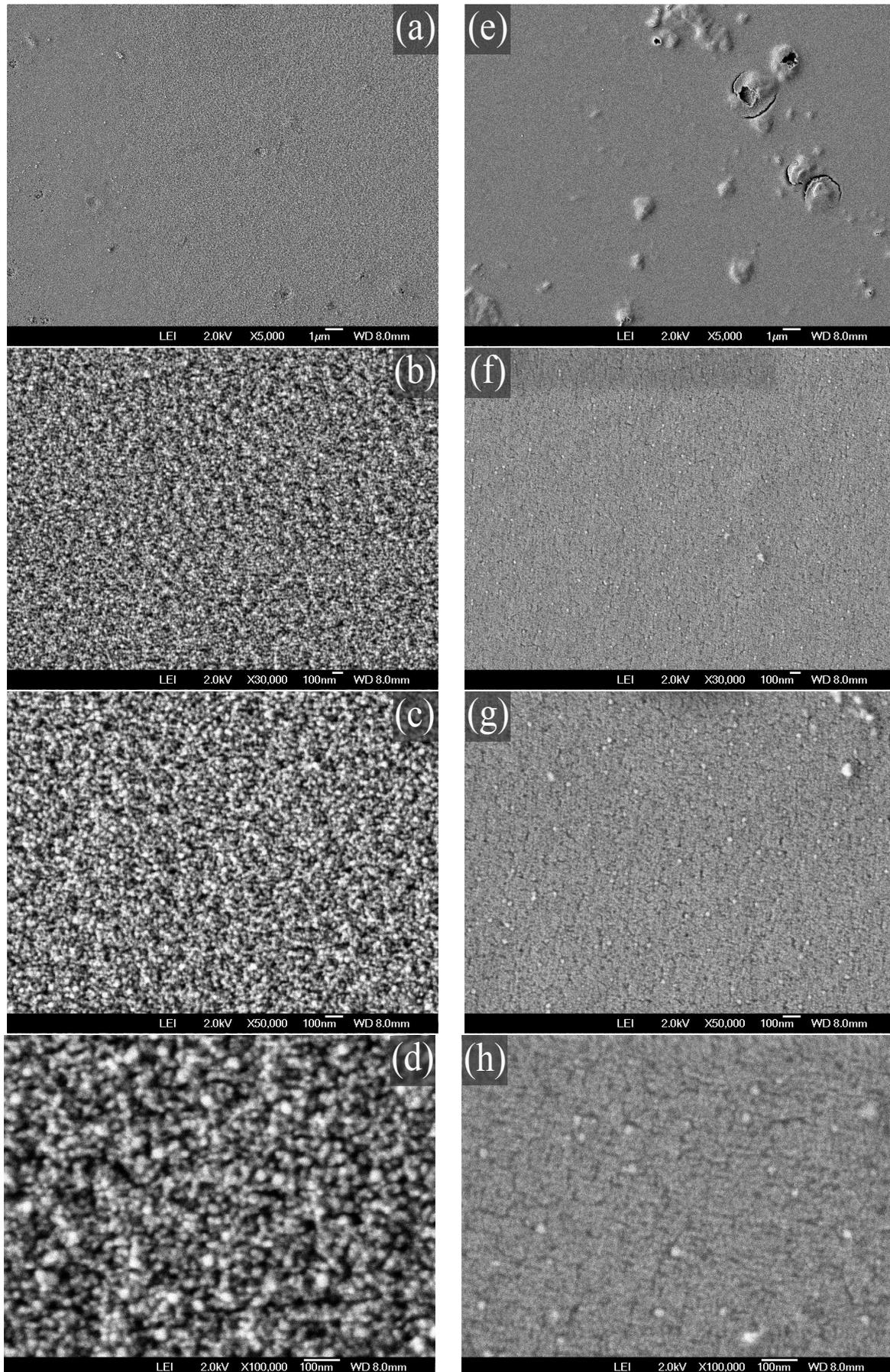


Figura 5.2: Imágenes por SEM de la muestra CNT-3 con cuatro ciclos fotocatalíticos (a-d), así como aquella con un proceso de adsorción (e-h).

pesar de ello, otros autores han reportado resultados similares, indistintamente del método seguido para la elaboración de las películas delgadas. Por ejemplo, Elias *et. al* [55] describen agregaciones de nanoestructuras esféricas a partir del método de *sol-gel drop coating*; mientras que, Kulis-Kapuscinska *et. al* [57] mencionan una arquitectura análoga a arrecifes coralinos, compuesta de dendritas policristalinas con ramificaciones complejas al depositar por *sputtering* reactivo con magnetrón de corriente directa.

Análogamente, en las Figs. 5.2e-h se muestran las micrografías para la película sometida a un proceso de adsorción. A partir de la Fig. 5.2e, con un aumento de $\times 5,000$, la morfología parece asemejarse a aquella de la Fig. 5.2a, con una superficie homogénea y suave, aunque con una mayor cantidad de irregularidades. Pero, a medida que se incrementa el acercamiento, es posible percatarse de que la superficie se diferencia completamente de la muestra con cuatro ciclos. Aquellos cúmulos de esferas han sido reemplazados por una mezcla más heterogénea de escasas nanopartículas asomándose de entre una superficie con algunos poros y fracturas, la cual parece estar compuesta de agregaciones de menor tamaño. Ante estas evidencias, puede suponerse la presencia de una capa de otro material, generada debido al proceso de adsorción al cual se ha expuesto a la película; de manera que aquellas partículas que logran identificarse pertenecen al semiconductor depositado. Sin embargo, a pesar de que algunos autores han estudiado la interacción entre ZnO y MB, como Vallejo *et. al* [56] analizando la adsorción de este contaminante o Liu *et. al* [58] con una hibridación de películas delgadas de ZnO/MB, queda claro que una investigación más exhaustiva es requerida para poder llevar a cabo un análisis profundo respecto a las características morfológicas. Un análisis un poco más concluyente referente a este catalizador y a esta aparente capa de contaminante puede revisarse en la sección 5.2.2 de XPS.

Asimismo, con el propósito de determinar el tamaño de partícula, se introdujo la Fig. 5.2d en el software *ImageJ* para medir el diámetro de 20 partículas seleccionadas aleatoriamente, las cuales se muestran encerradas de color rojo en la Fig. 5.3a. Realizado esto, se optó por construir un histograma con los datos obtenidos, de manera que fuera posible llevar a cabo un análisis estadístico. De esta forma, a partir de los datos sin agrupar y agrupados en dicho histograma, el cual se visualiza en la Fig. 5.3b, se calcularon algunas medidas características de los valores, como la media μ , la mediana Me , la moda Mo y la desviación estándar σ , mostradas en la Tabla 5.1. Puede observarse que las cantidades obtenidas no varían significativamente, siendo la moda aquella con una diferencia entre valores.

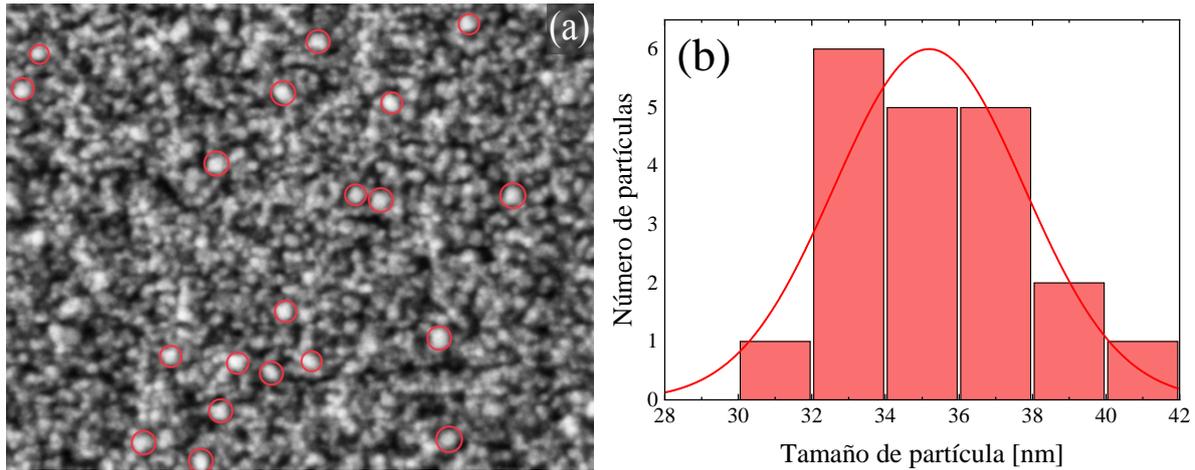


Figura 5.3: (a) Fig. 5.2d con la selección aleatoria de las 20 muestras, encerradas en color rojo, (b) histograma y distribución normal del tamaño de partícula basado en los diámetros medidos para el conjunto de partículas antes descritas.

A partir del histograma, se ajustó una distribución normal a partir de la ec. (5.1) para establecer el tamaño de partícula,

$$N_{X,\sigma_N}(x) = y_0 + \frac{A}{\sigma_N \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - X)^2}{2\sigma_N^2} \right], \quad (5.1)$$

donde y_0 es la intersección respecto al eje vertical, A es una constante de proporcionalidad, σ_N y X son el ancho y el valor central de la distribución. Los valores obtenidos para las variables antes descritas se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1: Valores de la media μ , la mediana Me , la moda Mo y la desviación estándar σ de los datos agrupados y sin agrupar referentes a los diámetros de las 20 partículas seleccionadas (Fig. 5.3a).

Medida	Datos sin agrupar [nm]	Datos agrupados [nm]
μ	35	35
Me	35	35
Mo	32	34
σ	3	3

De esta manera, puede estimarse un tamaño de partícula de (35 ± 3) nm, que es el mismo valor obtenido en la media de los datos agrupados y sin agrupar. A su vez, en la desviación estándar puede apreciarse la cantidad de 3 nm, la cual describe una variación prácticamente imperceptible al mirar la imagen de origen y la escala manejada.

Tabla 5.2: Valores de parámetros descritos para la ec. (5.1) relacionados a la distribución normal mostrada en la Fig. 5.3b.

Parámetro	Valor obtenido [nm]
y_0	-1
A	50
σ_N	3
X	35

5.2. Propiedades químicas

5.2.1. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopía de EDS fue utilizada para determinar los átomos contenidos en las películas delgadas etiquetadas como CNT-3. Dado que el análisis se llevó a cabo en el mismo equipo de SEM, los resultados que se muestran a continuación son referentes a los mismos dos ejemplares estudiados en la sección 5.1.2, con cuatro ciclos fotocatalíticos y un proceso de adsorción, respectivamente.

Dicho lo anterior, en la Fig. 5.4 se presentan los espectros de EDS (Figs. 5.4b,d) para ambas películas con cuatro ciclos, junto con su respectiva imagen por SEM de la región medida (Figs. 5.4a,c). En estas, es posible identificar líneas energéticas asociadas a los átomos de Zn, O y C entre los rangos de 0.90-1.15 keV, 0.4-0.6 keV y 0.20-0.35 keV, respectivamente, donde este último presenta una señal más débil, en comparación con el resto. De forma general, estos picos son comúnmente reportados en espectros de EDS por otros autores al trabajar con fotocatalizadores de ZnO-CNTs, como es el caso de Ahmad *et. al* [2], [10] y sus nanocompuestos elaborados por *sol-gel*.

La presencia de la señal de C debe destacarse, dado que, a pesar de ser reportada comúnmente en los espectros de EDS, dicha señal suele ser poco intensa, casi imperceptible. Por ello, podría considerarse a primera instancia que este incremento es debido al dopaje con CNTs, pues, este mismo comportamiento ha sido descrito por Ahmad *et. al* [2] al comparar los espectros de fotocatalizadores de ZnO y ZnO-CNTs-Sr. Incluso, el mismo aumento en intensidad ha sido reportado por Arsalani *et. al* [59] al variar la concentración de CNTs en sus materiales. Sin embargo, debe recordarse que la técnica de EDS es capaz de medir a profundidades de varias micras por debajo de la superficie, por lo que elementos del propio sustrato pueden verse reflejados en los resultados. Asimismo, cabe recordar que ambas muestras han sido expuestas al contaminante a degradar y al ambiente, factores que pueden afectar a

la señal del C. De esta forma, la presencia de este pico no resulta lo suficientemente concluyente por sí solo para relacionarlo aisladamente con los CNTs, por lo que resulta necesario complementar este análisis con otra caracterización precisa en la medición de elementos ligeros (O y C) como lo es XPS.

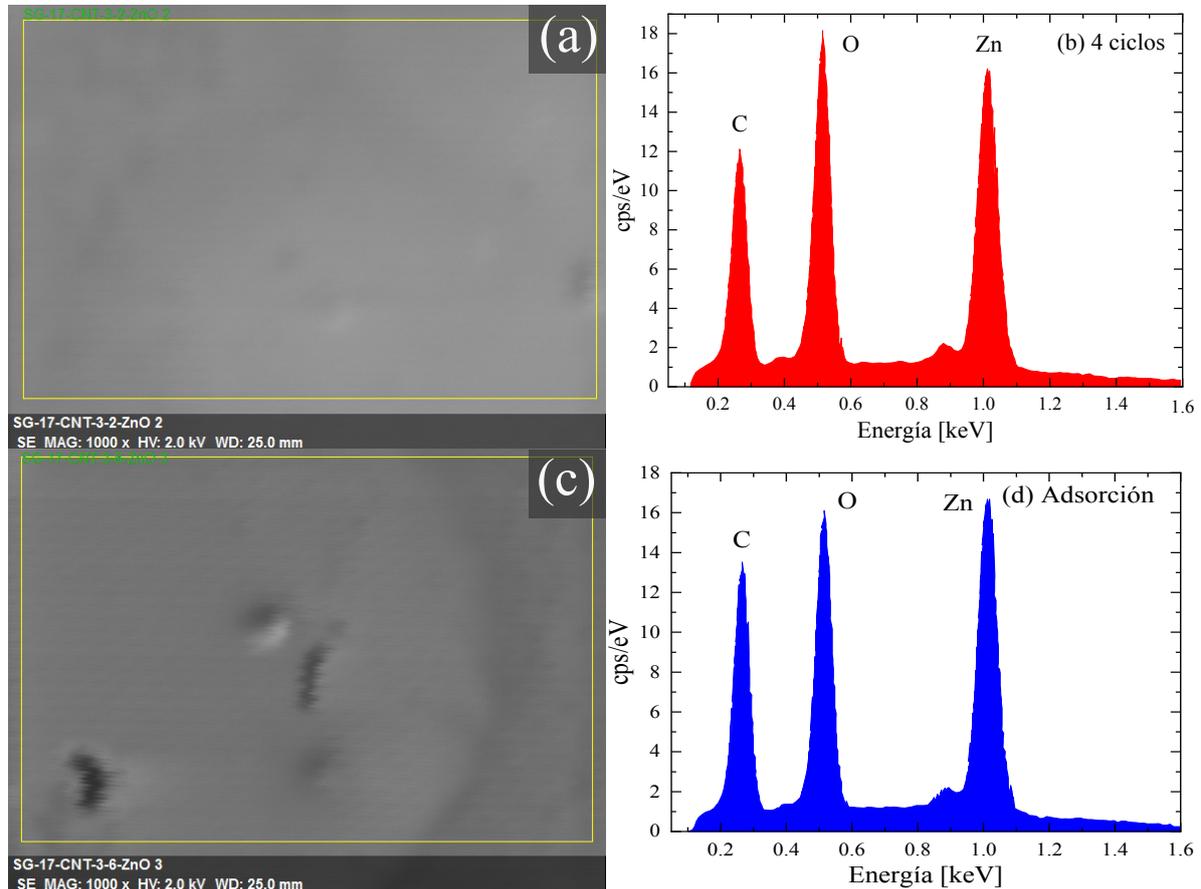


Figura 5.4: Espectros de EDS de las películas delgadas CNT-3 sometidas a cuatro ciclos fotocatalíticos (b) y a un proceso de adsorción (d), con su respectiva imagen de SEM (a) y (c) donde se muestra la región sobre la que se midió.

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados cuantitativos de los espectros de EDS anteriores, principalmente el número atómico del elemento (Z), el porcentaje en peso (wt. %) y el porcentaje atómico (at. %), con sus respectivos errores asociados. El primero de estos está dado a partir del peso del elemento respecto al total de los elementos en el material estudiado, mientras que el último se refiere a la razón entre el número de átomos del elemento en relación con el total de átomos de todos los elementos medidos. Es posible comparar estas cantidades con los valores teóricos, los cuales se calculan a partir de sus masas atómicas. Por ejemplo, para el Zn,

$$\text{Zn wt. \%} = \frac{\text{masa atómica del Zn}}{\text{masa atómica del Zn} + \text{masa atómica del O}} \times 100\%, \quad (5.2)$$

donde la masa atómica del Zn y del O es 65.38 y 16.00, respectivamente [60]. De esta manera, a partir de la ec. (5.2) se calcularon los wt. % teóricos para Zn y O, obteniendo 80.339 y 16.661 %. Al contrastarlos con los resultados mostrados en la Tabla 5.3, puede notarse una disminución en el porcentaje de Zn, así como un aumento en el del O para ambas películas analizadas. A pesar de presentar una diferencia mínima entre ambos casos, este panorama suele ser referido como un exceso de oxígeno relacionado con la contaminación o la oxidación de la superficie [61], dado que ambos catalizadores han sido expuestos tanto al ambiente como a sus respectivos procesos de fotocátalisis y de adsorción. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de realizar más mediciones en un futuro, ante los altos valores mostrados en las columnas Error wt. % y Error at. % de la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Valores de los porcentajes en peso (wt. %) y atómico (at. %), obtenidos por EDS, de los elementos presentes en las muestras CNT-3 sometidas a cuatro ciclos y a un proceso de adsorción.

Muestra	Elemento	Z	wt. %	Error wt. %	at. %	Error at. %
4 ciclos (Fig. 5.4b)	O	8	27.81	4.05	61.16	10.9
	Zn	30	72.19	8.40	38.84	5.9
	Total:		100.00		100.00	
Adsorción (Fig. 5.4d)	O	8	24.87	3.80	57.50	10.6
	Zn	30	75.13	9.10	42.50	6.7
	Total:		100.00		100.00	

De esta manera, los espectros de EDS confirman que la composición de las películas presenta los elementos esperados, como lo son el Zn, el O y el C, en wt. % muy cercanos a lo esperado. No obstante, la complementación con otra técnica de caracterización como XPS puede ayudar a esclarecer mayores detalles respecto a la cuantificación de los átomos, así como el estado de oxidación de cada uno de ellos.

5.2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El análisis de la composición elemental, los estados de oxidación y algunas propiedades electrónicas de la superficie de las películas delgadas son medidas a través de XPS. Por tanto, para obtener esta información, dicha técnica fue realizada a las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4.

De esta manera, en la Fig. 5.5 se comienza mostrando los espectros de inspección (*survey spectra*) de las películas antes mencionadas, junto con el correspondiente a una muestra de ZnO puro (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024), para los cuales se recuerda que la calibración de las señales fue a 284.6 eV,

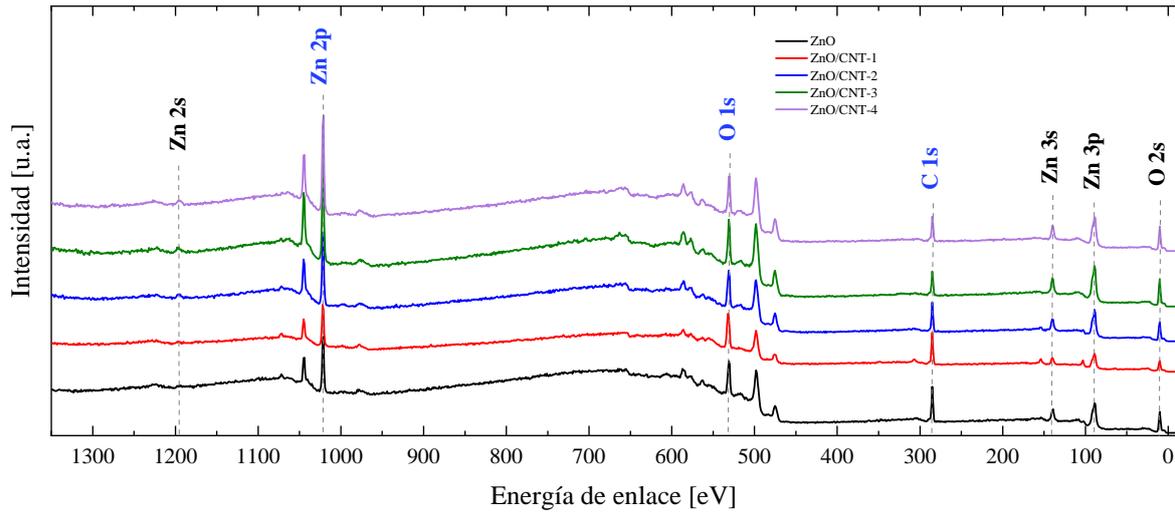


Figura 5.5: XPS survey spectra de muestras de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y ZnO-CNT. Las fotoemisiones de XPS más intensas (Zn 2p, O 1s y C 1s) están etiquetadas en azul. Las líneas punteadas verticales se incluyen como guía.

dado el pico de C 1s. Así, en un rango para la energía de enlace (*binding energy*, BE) desde -10 hasta 1350 eV, picos asociados con zinc (Zn), oxígeno (O) y carbono (C) fueron identificados.

Es importante mencionar la relación existente entre los números cuánticos y los picos observados en el espectro de XPS. Tomando como ejemplo al Zn 2p, los números cuánticos de los electrones emitidos son $n = 2$ y $l = 1$, siendo este último el que determina el subnivel energético y el orbital en cuestión, como se muestra en la Tabla 5.4. Por otro lado, para aquellos orbitales donde $l > 0$, tales como p, d y f, los niveles de energía son separados en dos estados con diferente momento angular total ($j = l + s$), a lo cual suele denominarse como acoplamiento espín-órbita (*spin-orbit coupling*). Por ello, retomando el caso de Zn 2p, este se visualiza como dos picos

Tabla 5.4: Definición de orbitales a partir del valor del número cuántico de momento angular l .

l	orbital
0	s
1	p
2	d
3	f

en el espectro de XPS, dada la contribución del espín de los electrones ($s = \pm 1/2$) y resultando en $j = 3/2$ para $s = 1/2$ y $j = 1/2$ para $s = -1/2$. Siguiendo este razonamiento, resulta evidente la aparición de un solo pico para los orbitales O 1s y C 1s, donde $l = 0$.

Dicho esto, un análisis más profundo del estado de oxidación de los elementos fue llevado a cabo a partir de espectros de alta resolución de XPS, de los cuales se muestra un ejemplo en la Fig. 5.6. En esta, se presentan los datos experimentales obtenidos por el equipo de XPS, descritos por las esferas negras, así como un ajuste (*fitting*, línea sólida negra) compuesto de deconvoluciones relacionadas con los enlaces identificados entre elementos. Para llevar a cabo dicho ajuste, se introdujo una línea base (*background*, línea sólida verde) para filtrar el ruido de fondo proveniente de la medición del equipo.

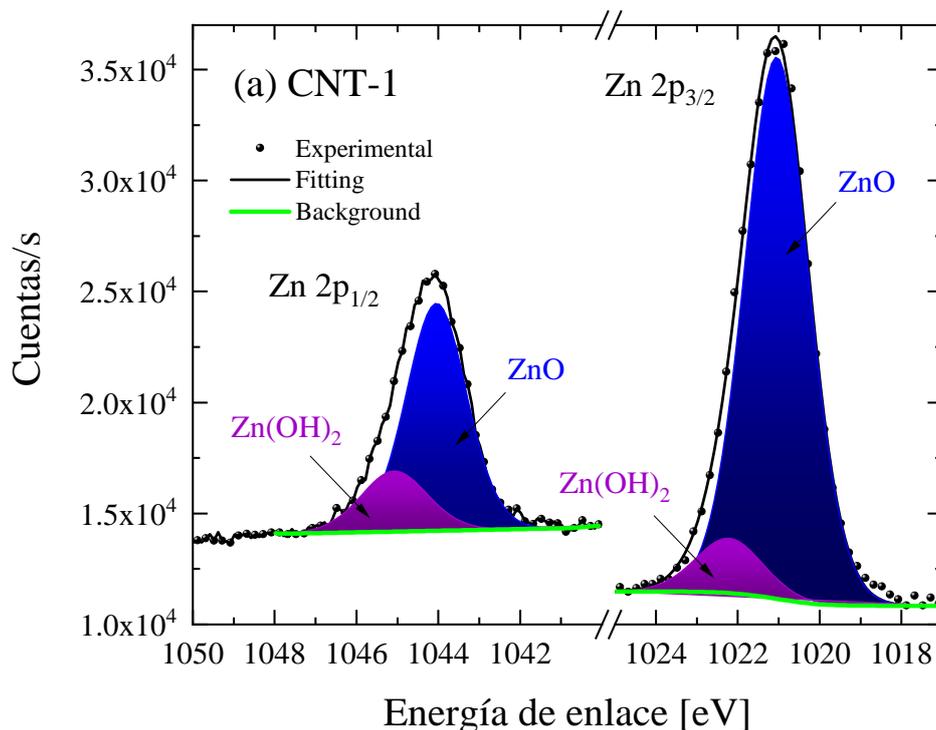


Figura 5.6: Ejemplo de espectro de alta resolución de XPS del Zn estado 2p para la muestra CNT-1.

Zinc

En las Figs. 5.7a-d, se presentan los picos asociados a Zn 2p para las muestras antes mencionadas. El espectro está compuesto por dos señales descritas como Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2}, localizadas alrededor de 1021.10 y 1044.17 eV, respectivamente, con una energía de separación (ΔBE_{Zn}) cercana a 23 eV. Los valores específicos se muestran en la Tabla 5.5 para cada película. La relevancia de estas posiciones radica en que permiten establecer el estado de oxidación del átomo en cuestión. Sin embargo, dada la cercanía entre picos para el estado de oxidación Zn²⁺ y el zinc metálico (Zn⁰), en 1020 eV, el resultado no es lo suficientemente concluyente por sí solo para establecer la presencia de ZnO sobre la superficie. Para ello, la presencia de un *band-*

gap, mostrado en las técnicas de UV-Vis-NIR y PAS anteriormente, y de una banda de valencia, descrita más adelante en esta sección, son características de un semiconductor. Por tanto, esta información complementa las evidencias de la presencia del estado Zn^{2+} y del ZnO. Análogamente, dichos picos son comúnmente reportados por otros autores al trabajar con ZnO, como es el caso de Gaspar *et al.* [62], preparando películas delgadas por *magnetron sputtering*, y de Pérez-González *et al.* [63], con catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ por la misma técnica del presente trabajo. Los espectros fueron deconvolucionados en dos componentes asociados a distintos tipos de enlaces, donde el pico más intenso corresponde a ZnO y el menor a Zn(OH)_2 , los cuales son descritos, a su vez, por Mintcheva *et al.* [64]. Las BE de estos pueden leerse en la Tabla 5.5.

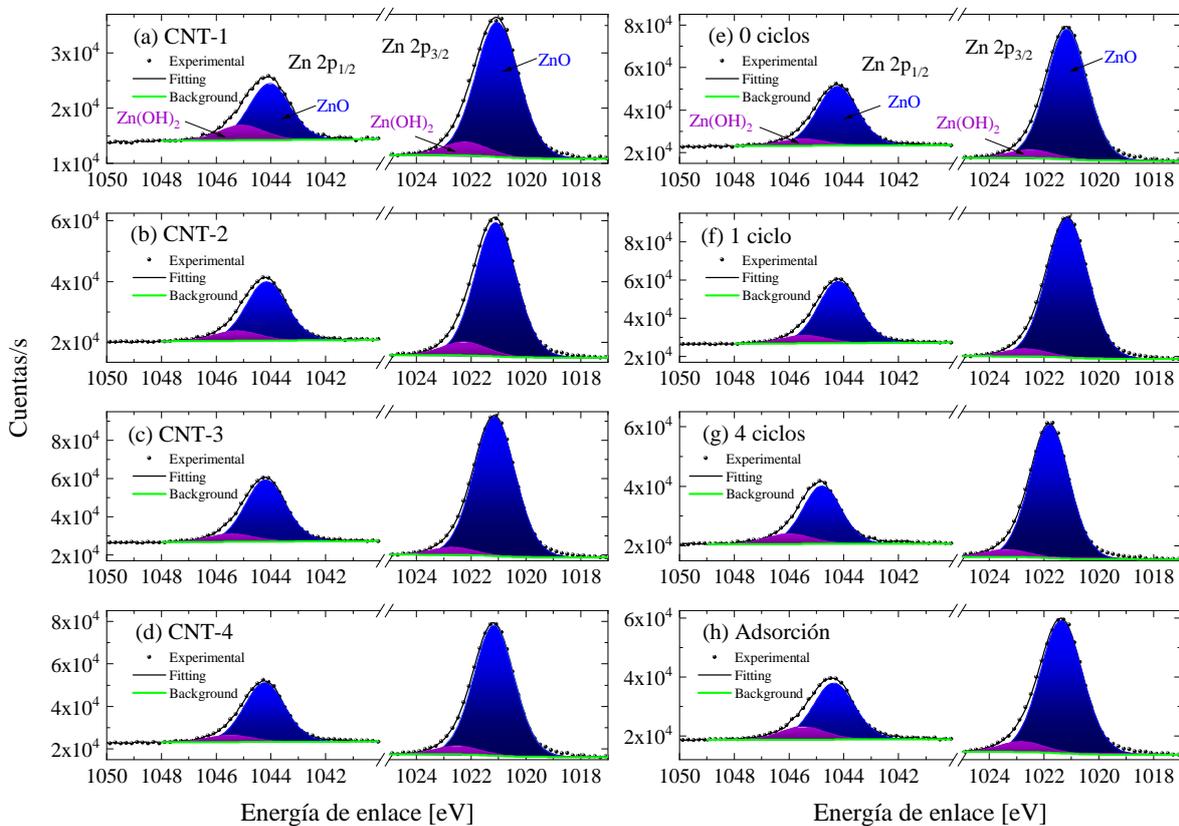


Figura 5.7: Espectros de alta resolución de XPS del Zn estado 2p para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).

Asimismo, la razón del área de los picos (*intensity ratio*, $R(a/b)$) suele ser un dato estudiado regularmente, pues resulta de gran ayuda para validar el acoplamiento espín-órbita, guiar deconvoluciones de espectros complejos, asegurar la veracidad y la consistencia de los datos obtenidos, entre otras cosas. El cálculo teórico de dicha

razón está dado por el cociente de las degeneraciones de los estados $(2j+1)$. Es decir,

$$R(a/b) = \frac{2j_a + 1}{2j_b + 1} = \frac{2(l - \frac{1}{2}) + 1}{2(l + \frac{1}{2}) + 1} = \frac{l}{l + 1}, \quad (5.3)$$

por lo que, tomando a Zn 2p, donde $l = 1$, se obtiene que $R(\text{Zn } 2p_{1/2}/\text{Zn } 2p_{3/2}) = 1/2 = 0.5$. A su vez, pueden verse en la Tabla 5.5 la razón del área de los picos obtenida experimentalmente para cada muestra, junto con la BE de cada pico deconvolucionado y el ancho máximo del pico a media altura (*Full Width at Half Maximum*, *FWHM*).

Por otro lado, un análisis por XPS también fue realizado a un conjunto de muestras que habían pasado por procesos de adsorción y fotocatalisis. Es por ello que en las Figs. 5.7e-h se muestran los resultados asociados a Zn 2p para una muestra con cero (Fig. 5.7e), uno (Fig. 5.7f) y cuatro (Fig. 5.7g) ciclos fotocatalíticos, además de una utilizada para adsorción (Fig. 5.7h). De forma general, resulta evidente la presencia de los mismos dos picos correspondientes a Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} en todas las curvas, junto con sus respectivos picos. No obstante, cabe recalcar el ligero aumento en la BE que se presenta en ambos picos para las muestras de adsorción y cuatro ciclos, en comparación con el resto. Este desplazamiento puede deberse al estado químico del Zn, debido a una posible formación de enlaces entre este y el hidrógeno (H) [62]. Asimismo, ΔBE_{Zn} se mantiene, con diminutos cambios, en el mismo valor de 23 eV, lo cual concuerda con lo esperado, dado que el acoplamiento espín-órbita es una propiedad física del orbital, a diferencia del estado químico. Las cantidades específicas relacionadas a las curvas en las Figs. 5.7e-h se visualizan en la Tabla 5.6.

Oxígeno

El pico de O 1s, con $n = 1$ y $l = 0$, puede identificarse cerca de 531 eV en la Fig. 5.5, concordando con el pico reportado por Ahmad *et. al* [65]. Por su parte, los espectros de alta resolución de XPS son mostrados en las Figs. 5.8a-d para las muestras CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$), donde se visualiza una deconvolución en tres componentes relacionados a diferentes tipos de enlaces. A excepción de la curva para CNT-1, el pico de mayor intensidad, alrededor de los 529.90 eV, está relacionado con los enlaces Zn-O; mientras que aquellos más cercanos a 531 eV se les atribuye a los grupos hidroxilos (-OH). Por último, aquellos picos de mayores BE se deben al oxígeno adsorbido por las moléculas de agua de la superficie (C-OH/C-O-C). Los resultados hallados para la BE, la razón entre áreas y el FWHM se muestran en la Tabla 5.7 para cada catalizador. Dichos tres componentes también han sido reportados por Gaspar

Tabla 5.5: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el Zn 2p en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.7a-d).

Muestra	Pico	BE [eV]	ΔBE_{Zn} [eV]	$R(Zn\ 2p_{1/2}/Zn\ 2p_{3/2})$	FWHM [eV]
CNT-1	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.05	23.00	0.39	1.93
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.05			1.81
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.22	22.86	1.10	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.08			1.98
CNT-2	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.11	23.05	0.44	1.83
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.16			1.81
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.22	23.03	0.74	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.25			2.00
CNT-3	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.15	23.05	0.43	1.84
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.20			1.80
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.67	22.77	1.07	1.94
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.44			2.00
CNT-4	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.17	23.07	0.45	1.81
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.24			1.81
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.50	23.00	0.83	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.50			2.00

Tabla 5.6: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el Zn 2p en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.7e-h).

Muestra	Pico	BE [eV]	ΔBE_{Zn} [eV]	$R(Zn\ 2p_{1/2}/Zn\ 2p_{3/2})$	FWHM [eV]
0 ciclos CNT-4	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.17	23.07	0.45	1.81
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.24			1.81
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.50	23.00	0.83	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.50			2.00
1 ciclo CNT-3	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.15	23.05	0.43	1.84
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.20			1.80
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.67	22.77	1.07	1.94
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.44			2.00
4 ciclos CNT-3	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.80	23.00	0.43	1.75
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.80			1.71
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1023.36	22.64	1.41	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1046.00			2.00
Adsorción CNT-3	ZnO (Zn 2p _{3/2})	1021.36	23.01	0.41	1.89
	ZnO (Zn 2p _{1/2})	1044.37			1.84
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{3/2})	1022.82	23.00	1.23	2.00
	Zn(OH) ₂ (Zn 2p _{1/2})	1045.50			2.00

et. al [62] y Tian *et. al* [66], este último trabajando en nanocompuestos de ZnO-CNTs.

Un ligero desplazamiento hacia mayores energías de los picos se aprecia para la muestra CNT-2 en la Fig. 5.8b, con distintos factores relacionados al ambiente químico como posibles causas de este comportamiento. Sin embargo, la presencia de peróxido de zinc (ZnO_2) parece ser una de las mayores posibilidades. Verma *et. al* [67] expone un corrimiento similar para el O al trabajar con nanocristales de ZnO_2 , comparándolos con muestras de ZnO. Para reforzar esta idea, una baja actividad fotocatalítica suele ser una característica del ZnO_2 al evaluar su eficiencia de degradación, un comportamiento que también es mostrado por CNT-2 más adelante en la sección 5.4.

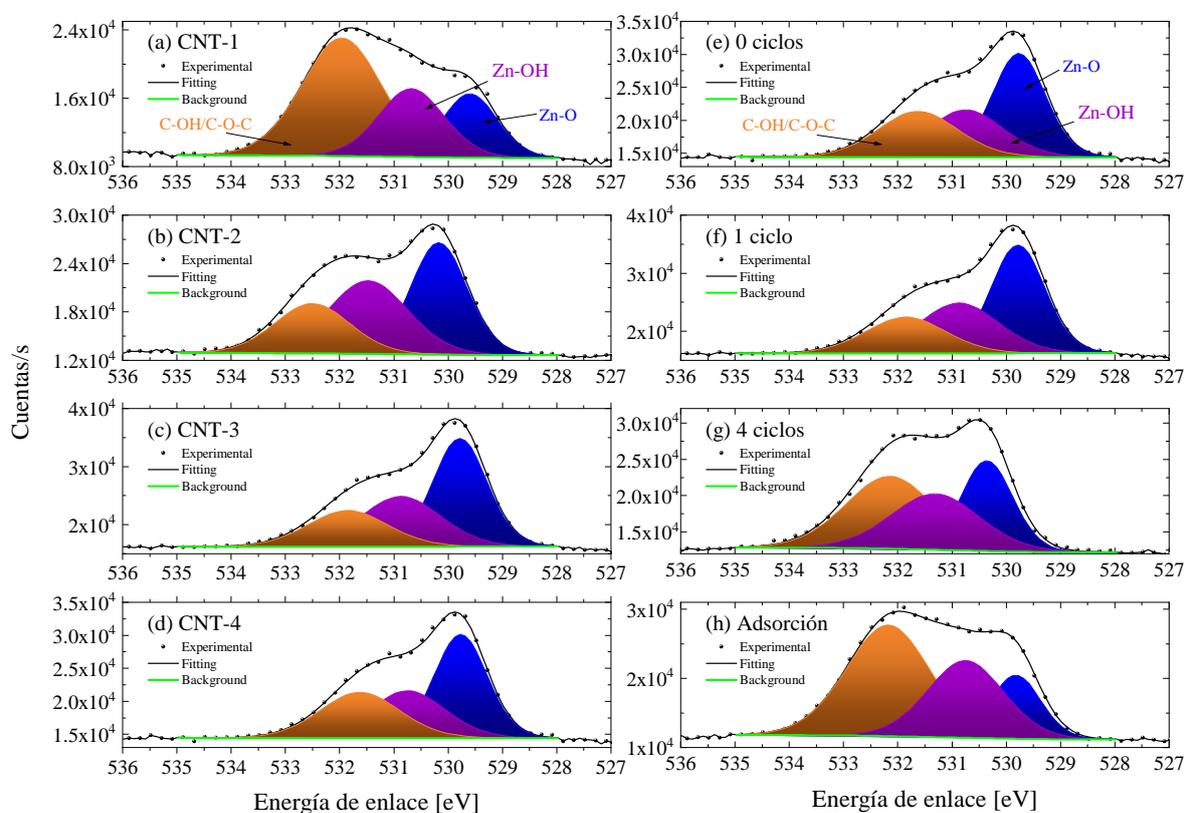


Figura 5.8: Espectros de alta resolución de XPS del O estado 1s para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).

A su vez, en las Figs. 5.8e-h se presenta el estudio por XPS para O 1s de las muestras con cero (Fig. 5.8e), uno (Fig. 5.8f) y cuatro (Fig. 5.8g) ciclos fotocatalíticos, además de aquella con adsorción (Fig. 5.8h). La energía de enlace de los mismos tres picos del análisis anterior se ha mantenido para la muestra CNT-3 a 1 ciclo; sin embargo, puede observarse un cambio en la razón del área entre estos. Un incremento tanto en el área como en la energía de enlace de los picos referentes a los grupos

hidroxilos y del oxígeno adsorbido se aprecia a medida que el número de ciclos se aumentó en las muestras. Dicho incremento en el área puede indicar que la cantidad de grupos de hidroxilos adsorbidos, así como la de otros tipos de compuestos con oxígeno, aumentaba [62].

Particularmente, cabe resaltar a la Fig. 5.8h, donde se presenta la curva espectral del fotocatalizador usado para adsorción, notándose una mayor área exhibida por el pico C-OH/C-O-C, junto con un decrecimiento de la correspondiente al pico Zn-O. Esta peculiaridad se presenta debido a la naturaleza del proceso, pues la película delgada ha estado en contacto con el contaminante, que contenía agua, sin exponerse a una fuente de luz que potenciara las reacciones químicas. Dicho en otras palabras, se puede suponer que lo que se aprecia en la variación de los picos en cuestión es la presencia de una capa de contaminante adherida a la superficie del catalizador, causante del alza del pico C-OH/C-O-C, la cual cubre en mayor medida al semiconductor. Este resultado demuestra que el proceso de adsorción, efectivamente, fue llevado a cabo por el fotocatalizador.

Por último, se destaca el desplazamiento a mayores energías en las BE de las muestras a medida que el número de ciclos era mayor, el cual puede estar conectado con un cambio del ambiente químico luego de cada proceso. Este dato, junto con la razón de área y el FWHM de cada película, se puede ver en la Tabla 5.8.

Tabla 5.7: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el O 1s en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.8a-d).

Muestra	Pico	BE [eV]	Razón	FWHM [eV]
CNT-1	Zn-O	529.60	0.37	1.22
	Zn-OH	530.68	0.48	1.48
	C-OH/C-O-C	531.96	1.00	1.80
CNT-2	Zn-O	530.17	1.00	1.27
	Zn-OH	531.48	0.65	1.80
	C-OH/C-O-C	532.50	0.45	1.69
CNT-3	Zn-O	529.79	1.00	1.22
	Zn-OH	530.87	0.46	1.80
	C-OH/C-O-C	531.85	0.33	1.80
CNT-4	Zn-O	529.77	1.00	1.20
	Zn-OH	530.75	0.65	1.71
	C-OH/C-O-C	531.63	0.66	1.80

Tabla 5.8: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el O 1s en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.8e-h).

Muestra	Pico	BE [eV]	Razón	FWHM [eV]
0 ciclos CNT-4	Zn-O	529.77	1.00	1.20
	Zn-OH	530.75	0.65	1.71
	C-OH/C-O-C	531.63	0.66	1.80
1 ciclo CNT-3	Zn-O	529.79	1.00	1.22
	Zn-OH	530.87	0.69	1.80
	C-OH/C-O-C	531.85	0.50	1.80
4 ciclos CNT-3	Zn-O	530.35	0.73	1.17
	Zn-OH	531.30	0.77	2.00
	C-OH/C-O-C	532.14	1.00	2.00
Adsorción CNT-3	Zn-O	529.82	0.34	1.12
	Zn-OH	530.75	0.63	1.72
	C-OH/C-O-C	532.18	1.00	1.89

Carbono

En la Fig. 5.5 puede observarse el pico de C 1s, con $n = 1$ y $l = 0$, alrededor de 284.6 eV, lo cual concuerda con lo reportado por Tian *et. al* [66]. Por su parte, los espectros de alta resolución de XPS para las muestras CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$) se muestran en las Figs. 5.9a-d, donde se visualizan tres deconvoluciones casi idénticas en todas las curvas. En todos los espectros se presenta un pico de alta intensidad cerca de 284.6 eV, mismo del que se ha discutido anteriormente y que corresponde al enlace C-C, relacionado con el carbón adventicio. Además de este, se cuenta con uno de mayor energía, alrededor de 286.04 eV, atribuido a enlaces C-O y C-N; mientras que un último de mayor BE se aprecia próximo a los 288.33 eV, conectado con los enlaces C=O de grupos carboxilos. Estos últimos picos se considera que se deben a la contaminación producida por el carbono en la atmósfera, que se deposita sobre la superficie. Por otra parte, los grupos que contienen O y N sugieren una mayor funcionalidad sobre la superficie, con una mejora en la interacción entre el catalizador y los contaminantes a base de agua adsorbidos [68], la cual es una característica de esperarse ante la presencia de CNTs. Los valores específicos para la BE, la razón entre áreas y el FWHM se pueden ver en la Tabla 5.9. Resultados similares han sido reportados por Tian *et. al* [66] y por Ahmad *et. al* [65] trabajando con nanocompuestos de ZnO/CNTs, así como por Granada-Ramírez *et. al* [68], al estudiar propiedades de CNTs.

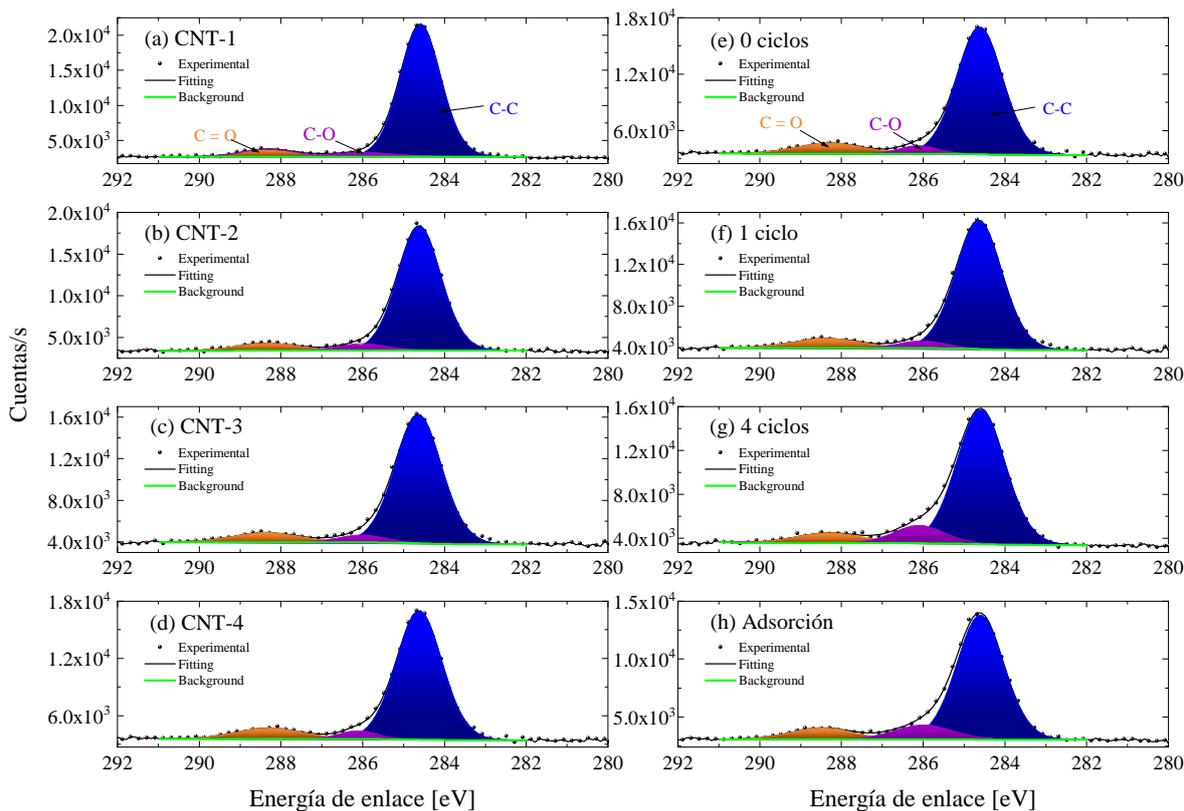


Figura 5.9: Espectros de alta resolución de XPS del C estado 1s para las muestras ZnO-CNTs (a-d), así como aquellas con ciclos fotocatalíticos y de adsorción (e-h).

Asimismo, el análisis de C 1s para las películas con cero (Fig. 5.9e), uno (Fig. 5.9f) y cuatro (Fig. 5.9g) ciclos fotocatalíticos, así como aquella utilizada para adsorción (Fig. 5.9h), donde se logra identificar los mismos tres picos que se discutieron anteriormente, sin variaciones significativas en los valores de sus BE. No obstante, a partir de las razones de las áreas mostradas en la Tabla 5.10, puede notarse un cambio entre las muestras con ciclos fotocatalíticos, específicamente en los picos referentes a los enlaces C-O y C=O. Esto puede deberse al contacto que han tenido las películas con el contaminante orgánico durante dichos ciclos. Un comportamiento similar puede verse para la muestra sometida al proceso de adsorción, con un aumento en el área del pico C-O, pero sin disminuir la del pico C=O. Las cantidades específicas para la BE, la razón entre áreas y el FWHM se pueden observar en la Tabla 5.10.

Banda de valencia

El máximo valor de la banda de valencia (*valence band maximum*, VBM) fue medido para cada película delgada por XPS en la región cercana a 0 eV. En la Fig. 5.10 se aprecian las curvas para los catalizadores CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$), junto con la obtenida para una muestra de ZnO puro (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024). Algunas propiedades electrónicas pueden conocerse a partir

Tabla 5.9: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el C 1s en las muestras CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4 (Fig. 5.9a-d).

Muestra	Pico	BE [eV]	Razón	FWHM [eV]
CNT-1	C-C	284.59	1.00	1.22
	C-O	286.00	0.05	2.00
	C=O	288.32	0.08	1.61
CNT-2	C-C	284.62	1.00	1.29
	C-O	286.00	0.06	1.48
	C=O	288.33	0.09	1.85
CNT-3	C-C	284.64	1.00	1.38
	C-O	286.03	0.06	1.41
	C=O	288.36	0.11	2.00
CNT-4	C-C	284.62	1.00	1.37
	C-O	286.12	0.05	1.13
	C=O	288.28	0.12	2.00

Tabla 5.10: Valores de BE, razón entre áreas y FWHM de los picos deconvolucionados para el C 1s en las muestras con cero, uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como bajo un proceso de adsorción (Fig. 5.9e-h).

Muestra	Pico	BE [eV]	Razón	FWHM [eV]
0 ciclos CNT-4	C-C	284.62	1.00	1.37
	C-O	286.12	0.05	1.13
	C=O	288.28	0.12	2.00
1 ciclo CNT-3	C-C	284.64	1.00	1.38
	C-O	286.03	0.06	1.41
	C=O	288.36	0.11	2.00
4 ciclos CNT-3	C-C	284.59	1.00	1.46
	C-O	286.10	0.14	1.49
	C=O	288.29	0.10	2.00
Adsorción CNT-3	C-C	284.61	1.00	1.41
	C-O	286.00	0.14	1.74
	C=O	288.48	0.12	1.88

de este valor, el cual se determina al aplicar un ajuste lineal en la región de menor energía del espectro de la banda. A su vez, las cantidades obtenidas se muestran en la Tabla 5.11, junto con el error absoluto (σ_{tot}) y relativo (E_{rel}) de cada medición.

Puede notarse un aumento de energía alrededor de 0.2 eV para las muestras CNT-1, CNT-2 y CNT-3, respecto a aquella de ZnO. Estos desplazamientos de VBM suelen ser atribuidos a la variación del valor de *band-gap* o a defectos en la formación de bandas en dicha región [63]. Por otro lado, el fotocatalizador CNT-4 mostró una disminución de apenas 0.003 eV, la cual es una variación casi imperceptible respecto al valor de ZnO. Un error relativo entre 7 y 12 % fue observado para las muestras, el cual se debe en gran medida al comportamiento de las curvas espectrales, la cual puede ser un poco más nítida ante una mayor demanda de datos tomados por punto en esta región.

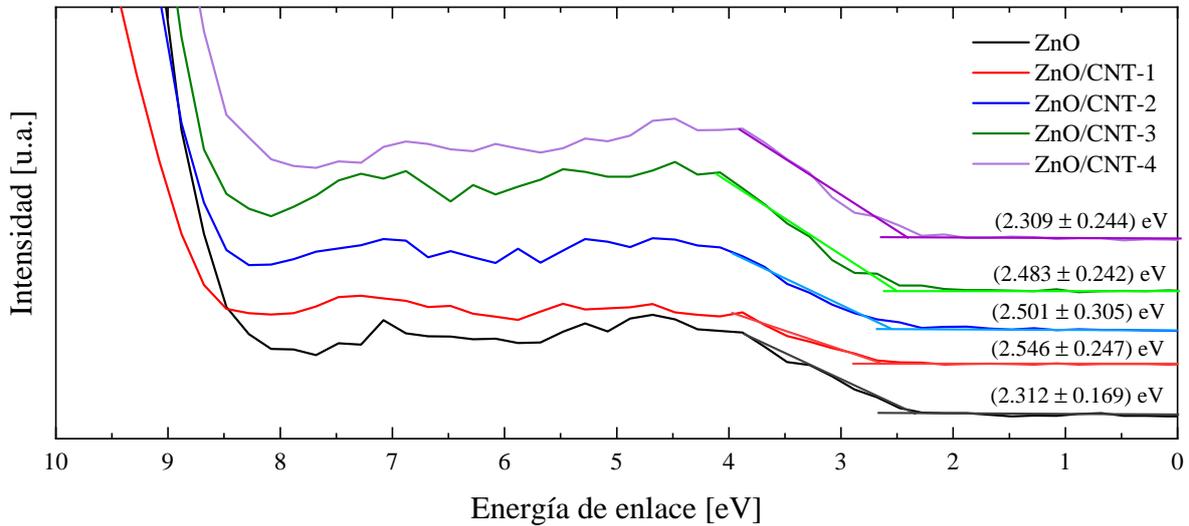


Figura 5.10: Banda de valencia para las muestras de ZnO y ZnO-CNT. El máximo valor de la banda de Valencia fue determinado por la intersección entre las líneas marcadas.

Tabla 5.11: Valores de VBM obtenidos por espectroscopía XPS de las películas delgadas de ZnO y ZnO-CNTs, donde σ_{tot} es el error asociado y E_{rel} es el error relativo.

Muestra	E_g [eV]	σ_{tot} [eV]	E_{rel} [%]
ZnO	2.312	0.169	7.310
CNT-1	2.546	0.247	9.700
CNT-2	2.501	0.305	12.195
CNT-3	2.483	0.242	9.746
CNT-4	2.309	0.244	10.567

5.3. Propiedades ópticas

5.3.1. Espectroscopía ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

A través de la espectroscopía UV-Vis-NIR se buscó determinar las propiedades ópticas de las muestras de ZnO/CNTs, sin haberse utilizado aún para fotocatalisis, etiquetadas como CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4. Se comenzó por medir sus espectros de absorción, realizando cinco mediciones en distintos puntos sobre cada película delgada, como se ve en el diagrama de la Fig. 5.11, con el objetivo de identificar la distribución del catalizador sobre el sustrato debido a la técnica de depósito.

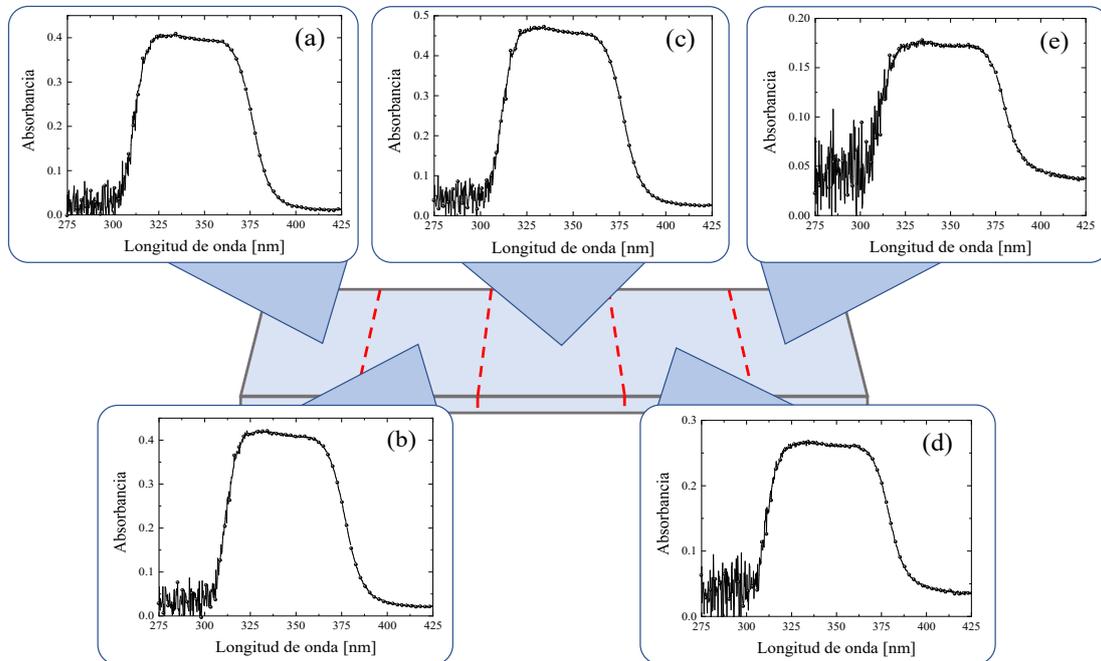


Figura 5.11: Espectros de absorbancia de ZnO/CNT en la muestra CNT-3. Los espectros fueron medidos en cinco regiones distintas sobre la superficie del sustrato.

De forma general, pudo identificarse que la región central de las películas era aquella que denotaba un mayor valor de absorbancia, disminuyendo a medida que se alejaba del centro. A pesar de ello, el comportamiento entre curvas fue similar, destacándose la mayor absorción de luz dentro de la región ultravioleta (UV), que pasaría a decrecer conforme la longitud de onda aumentaba.

A partir de estas cinco mediciones sobre cada superficie, se obtuvo un espectro de absorción promedio para cada muestra, los cuales se comparan en la Fig. 5.12a. Se destaca un crecimiento en la absorbancia de las películas conforme la concentra-

ción de CNTs fue aumentada, además de un decrecimiento en el borde de absorción antes de los 400 nm para todas las curvas. Incluso, puede observarse un desplazamiento de longitudes de onda hacia la región conocida como UV-B; un fenómeno al cual se le denomina desplazamiento al azul (*blue shift*), indicando un requerimiento de mayor de energía entre E_V y E_C [4]. Por tanto, puede describirse que un aumento en el valor de E_g se identificó en la región investigada a medida que la cantidad de CNTs se aumentó en las películas. Dicho fenómeno será retomado más a profundidad enseguida, durante el análisis de los *band-gaps* obtenidos.

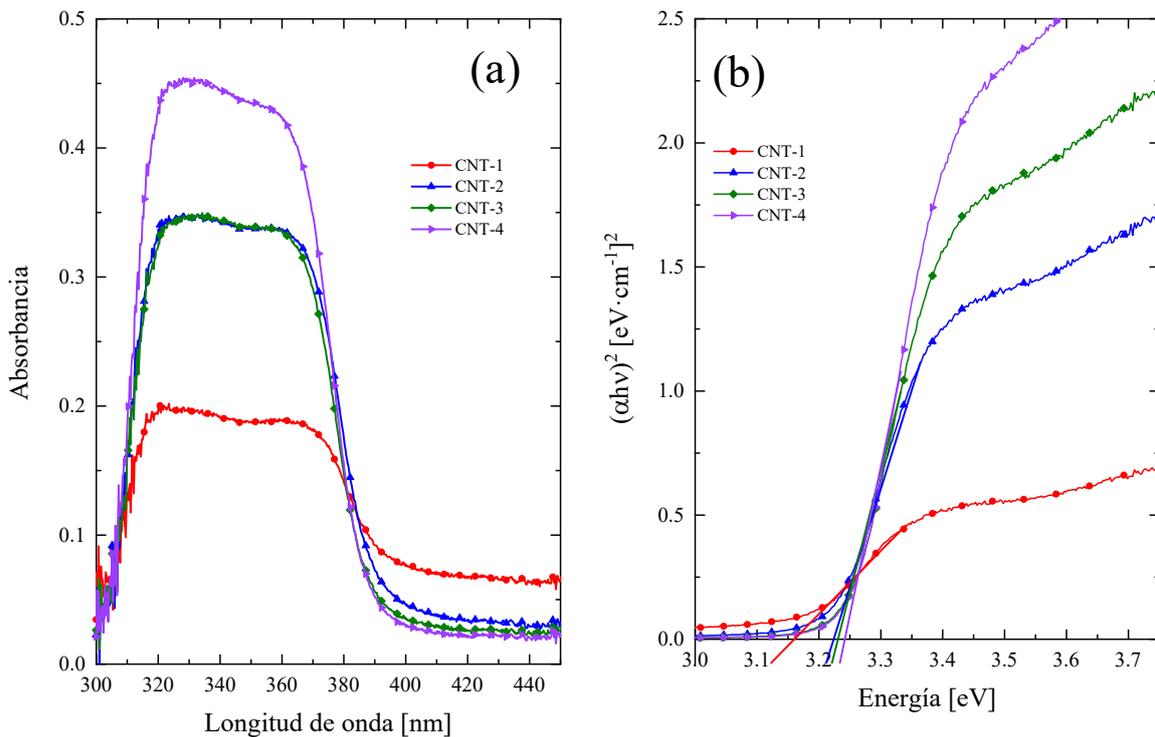


Figura 5.12: (a) Espectros de absorción promedio y (b) gráficas de Tauc del conjunto de muestras. Los valores de *band-gap* obtenidos se muestran en la Tabla 5.12.

Por tanto, la energía del *band-gap* E_g se calculó para cada semiconductor. Derivado de las cinco mediciones sobre cada película, se aplicó el modelo de Tauc, descrito por la ec. 3.4 en la sección 3.2.1, a cada una de ellas, para luego obtener una curva de Tauc, que muestra una energía promedio por muestra ($\langle E_g \rangle$), las cuales se exhiben en la Fig. 5.12b. Graficando $(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma}$ en la vertical, con $\gamma = 2$ por la transición electrónica directa del ZnO, contra la energía hv en la horizontal, se realizó un ajuste lineal en el borde de absorción fundamental. Así, el valor de E_g fue hallado a partir de la intersección con el eje horizontal. En la Tabla 5.12 se presentan los valores obtenidos para cada muestra, junto con errores asociados, tanto a las regresiones lineales ($\langle \sigma_{rl} \rangle$) como a las muestras (σ_m), e intervalos de confianza (CI) del 95 %.

Tabla 5.12: Valores de *band-gap* $\langle E_g \rangle$ obtenidos por espectroscopía UV-Vis-NIR de las películas delgadas de ZnO/CNTs, donde σ_{rl} es el error asociado a la regresión lineal, σ_m es la desviación estándar de las muestras, σ_{tot} es el error total, E_{rel} es el error relativo, $SE_{\langle E_g \rangle}$ es el error estándar de la media y 95 % CI es el intervalo de confianza del 95 %.

CNT- <i>i</i>	$\langle E_g \rangle$ [eV]	$\langle \sigma_{rl} \rangle$ [eV]	σ_m [eV]	σ_{tot} [eV]	E_{rel} [%]	$SE_{\langle E_g \rangle}$ [eV]	95 % CI [eV]
1	3.131	0.057	0.059	0.082	2.617	0.026	3.058–3.204
2	3.211	0.052	0.014	0.054	1.679	0.006	3.193–3.229
3	3.219	0.053	0.022	0.057	1.769	0.010	3.192–3.246
4	3.240	0.050	0.003	0.050	1.547	0.002	3.236–3.244

Desde una perspectiva experimental, puede considerarse que las mediciones muestran una alta precisión luego del procedimiento, puesto que los errores relativos (E_{rel}) se mantienen entre 1.5 y 2.6 %. Al mismo tiempo, se observa que los intervalos de confianza (95 % CI) son estrechos y contienen al valor promedio de E_g , reafirmando la precisión durante las mediciones y brindando la certeza de que el verdadero valor de *band-gap* yace en cada rango.

A partir de los valores de E_g mostrados, se reafirma el ligero aumento a medida que la concentración de CNTs fue mayor en cada muestra. Este fenómeno se ha reportado anteriormente por Phin *et al.* [4] y por Akhavan *et al.* [69], derivado de un desplazamiento al azul (*blue shift*) en la absorción de longitud de onda. No obstante, a pesar del mayor requerimiento de energía, dicho desplazamiento suele implicar un mayor potencial de reacción *redox* y una mayor eficiencia fotocatalítica, debido a un crecimiento en la cantidad de pares electrón-hueco durante la irradiación de luz [4].

Por otro lado, es posible realizar una comparativa con valores reportados experimentalmente en películas delgadas de ZnO puro, los cuales oscilan alrededor de 3.2 eV [2], [4]. El incremento del *band-gap* presente en las muestras CNT-*i* ($i = 1, 2, 3, 4$), respecto al de ZnO, se ha descrito que puede deberse a las interacciones entre dichos compuestos, lo que altera los estados electrónicos en las cercanías de la banda de conducción [70]. Análogamente, se han reportado valores de E_g para películas delgadas de ZnO-CNTs que van desde 3.22 hasta 3.36 eV, depositadas por *spray pyrolysis* y *drop-coating*, respectivamente [55], [71]. La diferencia entre valores puede residir dentro del proceso de preparación de los fotocatalizadores, sabiendo que en algunas de ellas se asegura un mayor porcentaje del catalizador depositado. A pesar de ello, el contraste entre energías E_g puede considerarse aceptable.

5.3.2. Espectroscopía fotoacústica (PAS)

Como se describió en la sección 3.3, la espectroscopía PAS destaca por proporcionar resultados equivalentes a los obtenidos por espectroscopía UV-Vis-NIR. PAS es capaz de medir materiales altamente opacos, donde un haz de luz difícilmente logra atravesar. Basado en esto, se optó por hacer uso de la técnica para analizar películas delgadas luego de utilizarse en procesos, también llamados *ciclos*, de fotocatalisis. Específicamente, se estudiaron dos muestras provenientes del catalizador CNT-3, las cuales se utilizaron durante uno y cuatro ciclos como fotocatalizadores. De esta manera, se obtuvieron los espectros fotoacústicos que se muestran en la Fig. 5.13a para las muestras de CNT-3 antes mencionadas, así como el de una película de ZnO puro (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024), donde la amplitud fotoacústica es proporcional a la absorbancia obtenida en los espectros por UV-Vis-NIR.

Se puede observar un comportamiento similar entre la curva del catalizador con cuatro ciclos y la de ZnO, resaltando un ligero desplazamiento hacia el azul para la primera de estas, el cual es un fenómeno también presente en los resultados de UV-Vis-NIR. Además, un sutil crecimiento de dicha curva se identifica entre las longitudes de onda 400 a 500 nm, el cual puede estar relacionado con la coloración adquirida por los procesos con el azul de metileno. Por otro lado, el espectro de la película de un ciclo muestra una forma similar al resto, pero con un apreciable corrimiento del borde de absorción hacia la izquierda. Este comportamiento puede deberse principalmente a las condiciones de preparación de la muestra; sin embargo, una mayor indagación es requerida. Por otro lado, debido a las similitudes entre ambas técnicas, se ha agregado el espectro de absorción de la muestra CNT-3, mostrado en la Fig. 5.12a, para su comparación. Se puede apreciar un comportamiento similar con las curvas de ZnO y CNT-3 de cuatro ciclos, donde el decrecimiento entre ambos bordes coincide cerca de los 400 nm.

A su vez, dado que la amplitud fotoacústica es directamente proporcional a la absorbancia, la proporcionalidad con el coeficiente de absorción óptico se mantiene, permitiendo aplicar el modelo de Tauc a los resultados por PAS para calcular los valores de E_g de las muestras. Siguiendo el mismo razonamiento explicado en la sección 5.3.1, se presentan las gráficas de Tauc obtenidas en la Fig. 5.13b; mientras que las energías de *band-gap* se encuentran en la Tabla 5.13.

En la Fig. 5.14 se muestran los datos de la Tabla 5.13, donde se comparan los valores de *band-gap* hallados por PAS y UV-Vis-NIR. En cuanto a las mediciones rea-

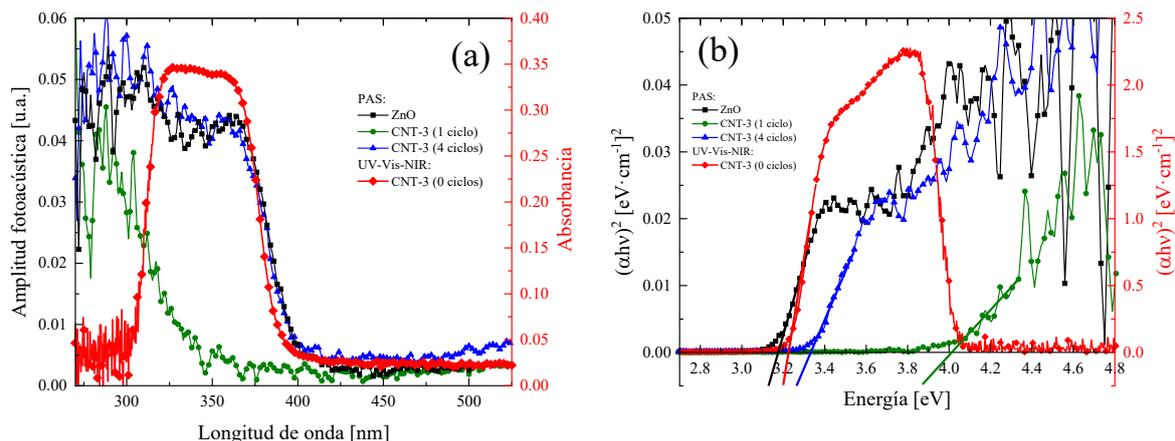


Figura 5.13: (a) Espectros de absorción (fotoacústicos y UV-Vis-NIR) y (b) gráficas de Tauc del conjunto de muestras de CNT-3 con uno y cuatro ciclos fotocatalíticos, así como de una película delgada de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024). Estas se contrastan con los resultados de UV-Vis-NIR en color rojo para CNT-3 mostrados en la Fig. 5.12. Los valores de band-gap obtenidos se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13: Valores de band-gap E_g obtenidos por espectroscopía PAS de las películas delgadas de ZnO y CNT-3, donde σ_{tot} es el error asociado y E_{rel} es el error relativo. Los resultados en color rojo son tomados de la espectroscopía por UV-Vis-NIR mostrados en la Tabla 5.12.

Muestra	E_g [eV]	σ_{tot} [eV]	E_{rel} [%]
ZnO	3.195	0.028	0.876
CNT-3 (1 ciclo)	4.158	0.180	4.329
CNT-3 (4 ciclos)	3.340	0.054	1.617
CNT-3 (0 ciclos)	3.219	0.057	1.769

lizadas, se visualiza que los errores asociados son aceptables al mantenerse debajo del 5%, siendo la muestra CNT-3 con un ciclo la más cercana a este margen de error. Asimismo, puede apreciarse que los valores arrojados entre ambas técnicas son muy similares, principalmente entre las muestras de cero y cuatro ciclos, obteniendo una diferencia apenas de 3.76%. A partir de ello, es posible asumir que los catalizadores no se ven altamente afectados luego de exponerse a cuatro ciclos de fotocatalisis al menos, la cual es una conjetura que se pondrá a prueba en la sección 5.4 *Actividad fotocatalítica*. En contraste, se resalta el amplio valor de E_g obtenido por la muestra con un ciclo, el cual era un resultado esperado a partir del análisis de su espectro fotoacústico. Análogamente, se distingue una diferencia menor entre los valores de las películas de ZnO y aquellas con CNTs, pero la cual pudo observarse desde los resultados por UV-Vis-NIR y se asoció con alteraciones en los estados electrónicos cerca de la banda de conducción debido a las interacciones entre compuestos, llevando a un incremento en la eficiencia fotocatalítica.

De esta manera, se puede asumir que aquellos valores obtenidos por ambas téc-

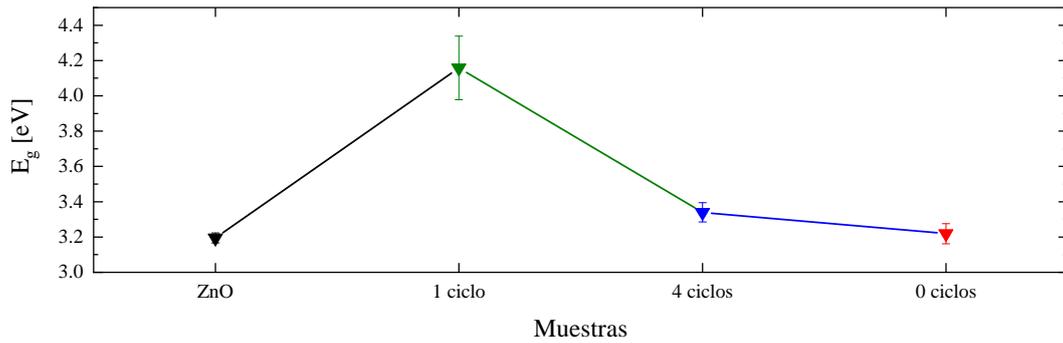


Figura 5.14: Valores de band-gap E_g obtenidos por espectroscopía PAS de las películas delgadas de ZnO y CNT-3. Las mediciones en color rojo fueron tomadas de la espectroscopía por UV-Vis-NIR mostrados en la Tabla 5.12.

nicas son cercanos al valor real de E_g para cada muestra. Algunas mediciones más podrían llevarse a cabo con el fin de aumentar la estadística de los resultados; mientras que el uso de otras técnicas, como espectroscopía por fotoluminiscencia, ayudaría a solventar la pregunta. Sin embargo, la similitud entre valores permite aceptar la certeza implícita en ambas espectroscopías.

Por último, en la Fig. 5.15 se presenta un diagrama de la posición de las bandas de energía para las películas ZnO-CNTs, a partir de los resultados obtenidos hasta este punto a través de las caracterizaciones de XPS, UV-Vis-NIR y PAS. A su vez, estas son contrastadas con ZnO puro (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024), así como con el trióxido de tungsteno (WO_3) y el óxido cuproso (Cu_2O), siendo estos dos últimos fotocatalizadores con alta oxidación y reducción, respectivamente [7]. Por ello, las muestras realizadas en el presente trabajo pueden considerarse como un punto medio, al ser capaces de llevar a cabo ambos procesos.

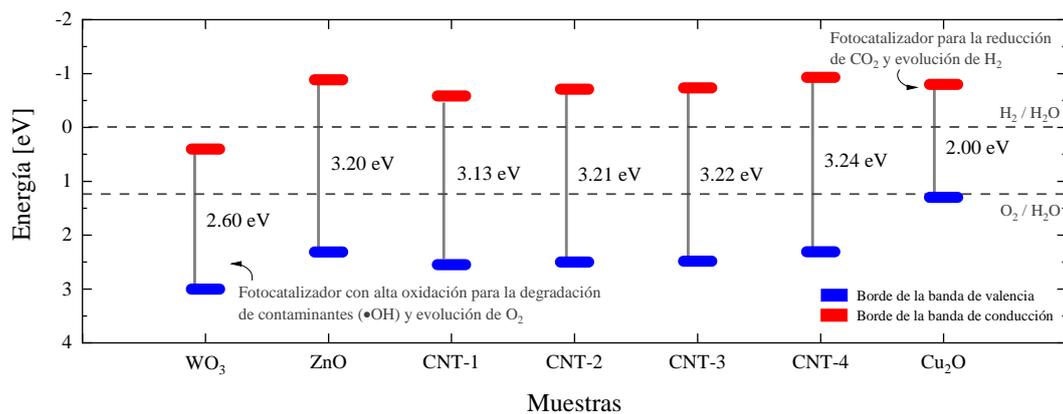


Figura 5.15: Diagrama de posición de las bandas de valencia y de conducción de las películas delgadas CNT- i , usando los datos obtenidos a partir de las técnicas de XPS, UV-Vis-NIR y PAS. Las muestras son comparadas con los semiconductores ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024), WO_3 y Cu_2O [7].

5.4. Actividad fotocatalítica

Para determinar la actividad fotocatalítica de un material, suele reportarse la eficiencia para llevar a cabo una tarea en específico, como la degradación de fármacos [1], [66], la evolución de hidrógeno [2], [10], la degradación de un contaminante [57], [59], entre otras. Sin embargo, las investigaciones comúnmente tienden a limitarse tan solo a este resultado, sin ahondar más en detalle las variables de los experimentos que describen la actividad fotocatalítica. Por ello, en el presente trabajo se ha optado por realizar un análisis a profundidad para cuantificar el desempeño fotocatalítico.

En la sección 5.4.1, se describe el usual análisis de actividad fotocatalítica, donde se ha evaluado la eficiencia de degradación de un contaminante a base de azul de metileno (MB) para cada una de las películas delgadas CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$), con el objetivo de distinguir al catalizador más eficiente. Enseguida, se presenta un estudio para dicho catalizador a partir de la variación de otros componentes de los experimentos, tales como la concentración de MB del contaminante, el tipo de irradiación y el número de ciclos. A partir de ello, ha sido posible obtener más información respecto a las propiedades del fotocatalizador más eficiente, al modificar el escenario al que se expuso. Por último, en la sección 5.4.2, se describe el mecanismo por el cual se lleva a cabo la fotocatalisis de las películas delgadas, considerando los diversos factores y características expuestas a lo largo de los resultados.

5.4.1. Degradación de MB de las películas delgadas

Para evaluar la actividad fotocatalítica de cada una de las películas delgadas CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$), se estudió la efectividad para degradar un contaminante orgánico, como lo es el MB. Se recuerda que los experimentos fueron llevados a cabo al introducir una muestra de cada semiconductor, de 2.0 cm² de área aproximadamente, dentro de una solución acuosa con MB, contenida en una celda de cuarzo. Este montaje fue irradiado con una lámpara de luz UV, colocada a 30 cm de distancia, mientras se cotejaba la evolución de los espectros de absorbancia del MB en un rango de 90 minutos. Para una descripción más detallada, véase la sección 4.4.

Dicho esto, en la Fig. 5.16 se muestran los espectros de absorbancia del MB. Dos mediciones fueron realizadas para cada semiconductor, de manera que las Figs. 5.16a, b corresponden a la muestra CNT-1, las Figs. 5.16c, d a CNT-2, las Figs. 5.16e, f a CNT-3 y las Figs. 5.16g, h a CNT-4. En estas se visualiza un máximo de absorbancia inicial cercano a 0.7 respecto a 669 nm de longitud de onda, el cual disminuye

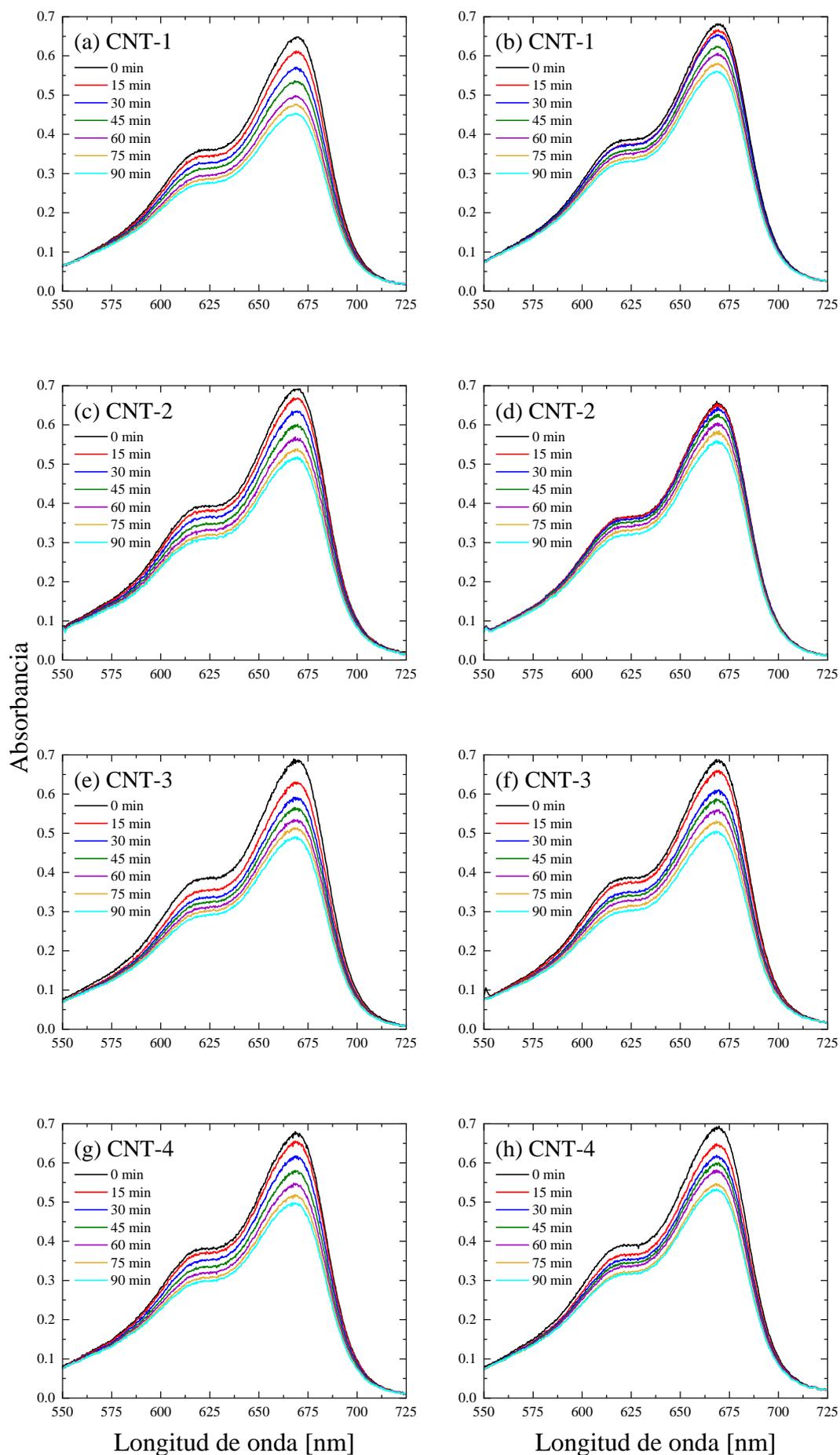


Figura 5.16: Espectros ópticos de absorción del MB a diferentes tiempos de irradiación para las películas delgadas etiquetadas como CNT-1 (a, b), CNT-2 (c, d), CNT-3 (e, f) y CNT-4 (g, h).

de forma general en todas las figuras, en lapsos de 15 minutos. La disminución en la concentración de MB que se aprecia en las gráficas se debe al proceso fotocatalítico en acción, donde los pares electrón-hueco realizan las reacciones *redox* del compuesto adsorbido y generan los radicales $\bullet\text{OH}$ que degradan al contaminante. Siguiendo este razonamiento, se observan resultados variados, donde alguna de las gráficas para cada catalizador presenta una disminución cercana a 0.2 en el máximo espectral, mientras que su contraparte denota un cambio menor de 0.1. A partir de ello, los espectros relacionados a las muestras CNT-3 y CNT-4 son aquellos que parecen presentar las mayores degradaciones entre sus dos figuras.

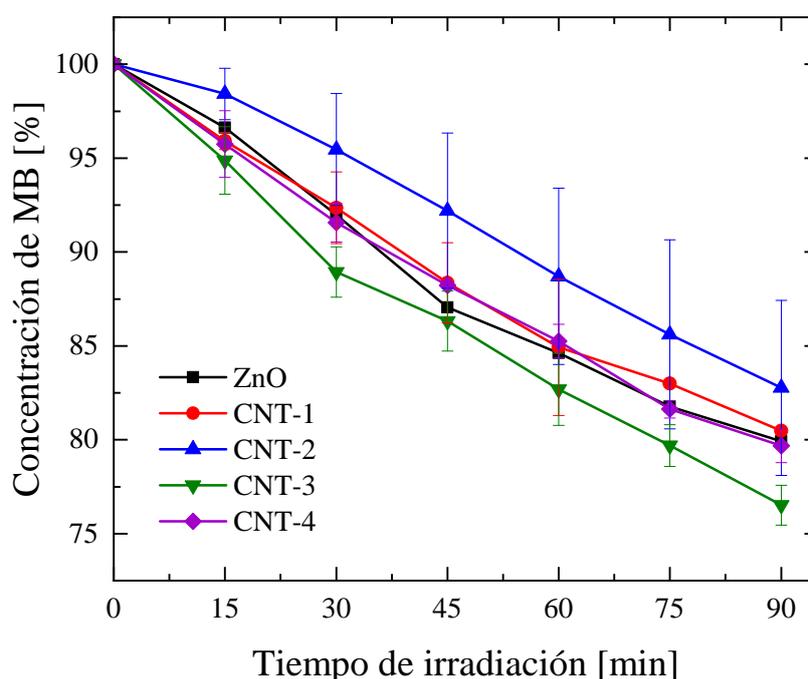


Figura 5.17: Actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y CNT-*i* (*i* = 1, 2, 3, 4).

No obstante, para poder describir de manera más certera la actividad fotocatalítica de cada catalizador, se ha generado la Fig. 5.17, donde se muestra la concentración de MB, calculada a partir del promedio del área bajo la curva de cada uno de los dos espectros referentes a cada catalizador, en función del tiempo. A su vez, los valores de una muestra de ZnO puro calcinada a 500 °C han sido introducidos como referencia (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024). De forma general, puede verse que la concentración disminuía de forma similar entre muestras durante los primeros 15 minutos, para luego mostrar cambios más significativos a medida que avanzaba el tiempo, a excepción de CNT-2. Es posible identificar una disminución de MB cercana a 25 % para el catalizador CNT-3, posicionándose como aquel con mayor efectividad; contrastante con la curva de CNT-2, que apenas logró

degradar un 12.5 %. Cabe recordar que los resultados de XPS para esta última muestra permitieron considerar la presencia de ZnO_2 en la superficie del fotocatalizador (véase sección 5.2.2), lo cual se torna en un factor decisivo para la efectividad fotocatalítica del mismo. Hsu *et. al* [72] reportan este mismo fenómeno para un compuesto ZnO/ZnO_2 , proponiendo que una baja eficiencia para generar electrones y huecos, así como una pobre cristalinidad, son algunas características relacionadas al ZnO_2 .

En contraste, comportamientos similares se visualizan para las curvas CNT-1 y CNT-4, en conjunto con la curva de ZnO puro, degradando un 20 % luego de 90 minutos. La escasa concentración de CNTs sobre la superficie de CNT-1 restringe el acrecentamiento de las propiedades que estos materiales son capaces de brindar; sin embargo, debe recordarse que las muestras de ZnO -CNTs fueron calcinadas a tan solo 350 °C, temperatura a la cual el ZnO comienza a manifestarse de manera amorfa, sin llegar a la fase cristalina, tal como se vio en la sección 5.1.1 de XRD. Dicho en otras palabras, a pesar de la aparente baja cantidad de CNTs en la superficie de dicha muestra, puede suponerse que las características que estos materiales aportan han permitido obtener resultados equiparables a los de un catalizador cristalino. Por otro lado, una saturación de CNTs puede especularse para el catalizador CNT-4, derivando en el decrecimiento de la eficiencia fotocatalítica. Un exceso de CNTs en el sistema puede llevar a la absorción y dispersión de fotones, además de actuar como un centro de recombinación, en lugar de dejar fluir electrones, tal como lo describe Aarsalani *et. al* [59] con sus nanocompuestos de ZnO/CNT .

Efectos de los CNTs en la degradación de MB

A partir de los resultados mostrados en la Fig. 5.17, es evidente que el semiconductor CNT-3 fue aquel que mostró una mayor eficiencia fotocatalítica, por lo que se optó por estudiar más a detalle las propiedades relacionadas con este catalizador. De esta forma, se comenzó por dimensionar la aportación que los CNTs brindan a las películas delgadas desarrolladas, tal como se visualiza en la Fig. 5.18, donde se presenta la degradación de MB para los procesos de fotocatalisis y de adsorción para CNT-3. A su vez, se muestran las curvas para un proceso de fotólisis (degradación de MB bajo luz UV sin fotocatalizador) y de adsorción para la muestra de ZnO puro mencionada anteriormente (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024). Puede notarse que las curvas muestran un comportamiento relativamente lineal a medida que la concentración de MB disminuía, a excepción del pronunciado cambio que se observa para la curva de adsorción de CNT-3 (línea azul) entre los 30 y 45 minutos. Sin embargo, este comportamiento suele estar relacionado con la estabilización de las moléculas del MB dentro de la solución acuosa que las contiene, hasta llegar a un punto de equilibrio.

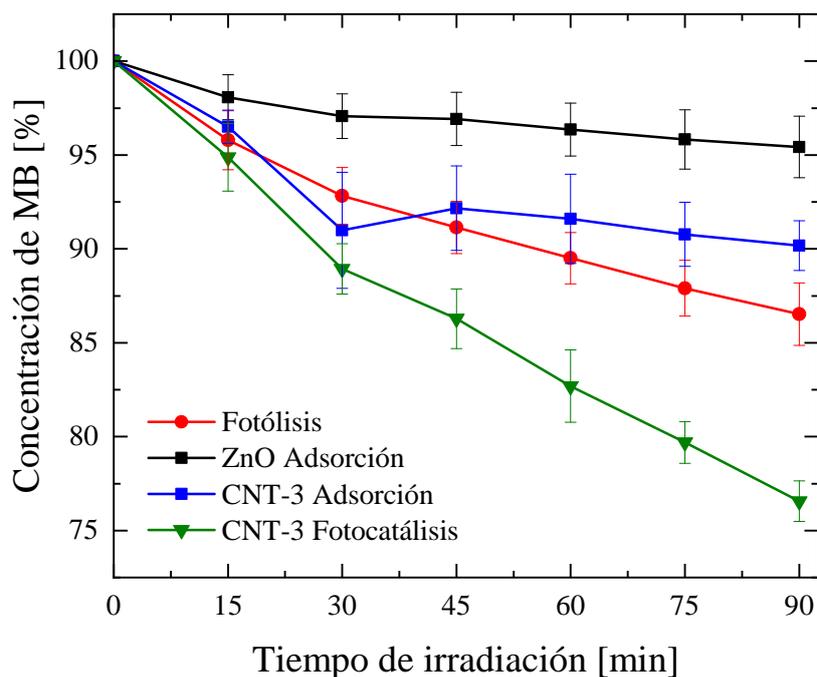


Figura 5.18: Comparativa de fotólisis (concentración de MB puesto bajo irradiación UV en ausencia de catalizador), adsorción (película delgada inmersa en MB en completa oscuridad), y fotocátalisis para las muestras ZnO (J.R. Bravo-Ángeles, comunicación personal, 20 de agosto de 2024) y CNT-3.

Tal como se analizó en la Fig. 5.17, el catalizador CNT-3 mostró una mayor degradación que su contraparte de ZnO puro, lo cual puede deberse a un mayor tiempo de recombinación para los pares electrón-hueco, mejorando así la actividad fotocatalítica. No obstante, estos nanomateriales a base de C parecen aportar una mejora en la adsorción de la muestra, dado que la curva correspondiente a CNT-3 refleja una mayor degradación en comparación con el ZnO, con una disminución del 10 % contra apenas un 5 %. Estas gráficas presentan un decrecimiento menos pronunciado, el cual puede estar relacionado con un nivel de saturación, hasta tornarse prácticamente constante [73]. Sin embargo, este comportamiento es alcanzado en menos de 10 minutos por la muestra de ZnO; mientras que CNT-3 prolonga este momento hasta alrededor de los 45 minutos. De esta manera, puede identificarse que el dopaje con C muestra una mejora en el rendimiento de adsorción para el ZnO.

Evaluación de la degradación de MB ante distintas concentraciones

Ante la eficiencia fotocatalítica mostrada por CNT-3 para una concentración específica de MB, este se puso a prueba con dos cantidades distintas del contaminante orgánico. De esta forma, en la Fig. 5.19 se aprecian los resultados de degradación en procesos de fotólisis y fotocátalisis para una concentración menor y una mayor, compuestas respectivamente del 50 % y del 200 % de la cantidad de MB utilizada en

el experimento inicial, respectivamente.

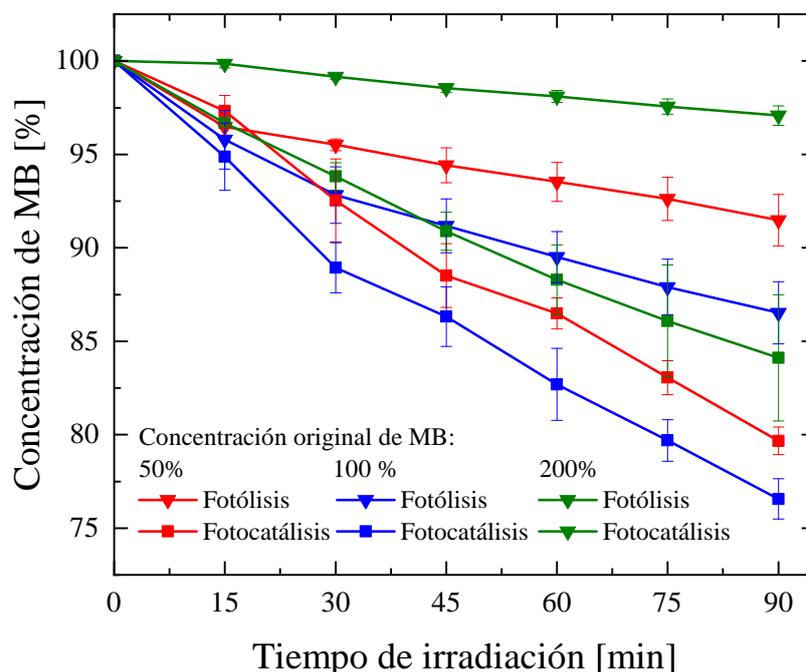


Figura 5.19: Fotólisis y fotocatalisis (denotados por símbolos triangulares y cuadrados, respectivamente) para distintas concentraciones de MB con las muestras CNT-3.

De forma general, puede observarse que los procesos de fotocatalisis presentan una mayor degradación de MB con respecto a los de fotólisis. Una de las posibles causas de este suceso tiene que ver con la distinta carga en la superficie de las moléculas. Dado que el MB suele tener moléculas cargadas positivamente, una mayor afinidad electrostática se genera si la carga de la superficie del semiconductor es negativa, y viceversa [74]. A su vez, una desestabilización en el balance electrónico de las moléculas de MB se lleva a cabo ante la presencia de huecos, los cuales son generados por la excitación del ZnO ante la radiación de luz UV. En otras palabras, este tipo de fenómenos que potencian la degradación del contaminante orgánico no pueden verse efectuados ante la ausencia de un fotocatalizador que actúe.

Análogamente, puede apreciarse que las mayores degradaciones de MB se obtuvieron, en ambos casos, para los procesos con la concentración original, seguidos de aquellos con el 50 % y 200 %, respectivamente. En el caso de la fotólisis, esto pudo deberse a la cantidad de moléculas disueltas en la solución acuosa, donde aquella con 200 % de la concentración original limitó la transmitancia de luz UV para que pudiera realizarse el proceso de forma eficaz. Por su parte, algo similar sucede ante una alta concentración de contaminante para la fotocatalisis, pues se limita el paso de la luz hasta la superficie del semiconductor para efectuar la reacción. Mientras que,

ante una baja concentración, una lenta adherencia de las moléculas a la superficie del catalizador puede ser la causa de una disminución en la cantidad de superficie reaccionando durante el mismo periodo de tiempo.

Evaluación de la estabilidad

Para verificar la reciclabilidad de este tipo de materiales ante una continua aplicación para la degradación de contaminantes, el catalizador CNT-3 fue reutilizado durante cuatro ciclos fotocatalíticos consecutivos bajo las mismas condiciones con las que se ha trabajado anteriormente, como una irradiación con luz UV durante 90 minutos, una concentración de MB con una absorbancia alrededor de 0.7 y a temperatura ambiente. Luego de cada proceso fotocatalítico, la solución de MB era reemplazada por una nueva concentración, a la cual se le sometía al mismo procedimiento durante el mismo lapso de tiempo.

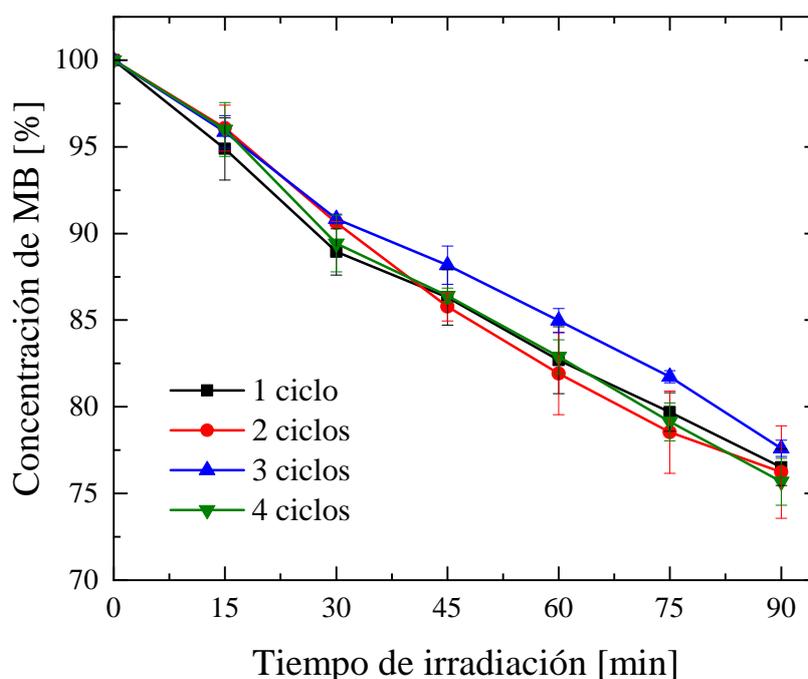


Figura 5.20: Fotocatálisis de la película delgada CNT-3 utilizada desde uno hasta cuatro ciclos.

De esta manera, en la Fig. 5.20 se presentan los resultados obtenidos, donde los primeros dos ciclos mostraron una degradación de 23.484 y 23.764 %, respectivamente. No obstante, una reducción en la efectividad fotocatalítica parecía observarse luego del tercer ciclo, con una disminución apenas del 22.397 %. Contrastantemente, la degradación alcanzó un 24.324 % para el cuarto proceso, pareciendo no presentar ningún cambio significativo en la efectividad del fotocatalizador.

Dicha efectividad ante varios ciclos suele asociarse con una estabilidad de los óxidos del semiconductor, la cual puede verse influenciada por la técnica de depósito de la película delgada [56]. De esta forma, es posible afirmar la estabilidad y la reciclabilidad de la película delgada luego de cuatro procesos fotocatalíticos.

5.4.2. Mecanismo fotocatalítico

Como se describió en la sección 2.2, la eficiencia fotocatalítica de un material depende de diversas propiedades relacionadas con la cristalinidad, morfología, estequiometría, posiciones de las bandas de valencia y de conducción, estados de oxidación, entre otras [63]. Particularmente, las propiedades superficiales desempeñan un papel crucial durante este proceso al trabajar con películas delgadas. Debido a esto, resulta evidente la influencia que el tratamiento térmico tuvo para el grado de cristalinidad de las muestras, dado que dicho tratamiento se mantuvo por debajo de una temperatura que permitiera alcanzar este estado para el ZnO, tal como lo confirmaron los resultados de XRD. Sin embargo, cabe recordar que esta decisión fue tomada debido al dopaje con CNTs, los cuales suelen verse afectados ante tal aumento de temperatura. Favorablemente, la presencia del ZnO, aunque no en un estado cristalizado, pudo ser confirmada en conjunto a través de las técnicas de EDS y XPS, debido a la presencia de estos átomos, así como por UV-Vis-NIR y PAS, por tal característica de los semiconductores como lo es una región prohibida de energía. Incluso, las micrografías obtenidas por SEM permitieron identificar una superficie rugosa compuesta de partículas cuasi-esféricas y diversos poros, los cuales mejoran las propiedades fotocatalíticas.

Por su parte, es importante remarcar los efectos de los CNTs para la actividad fotocatalítica de las películas. Tal como se describió en la sección 2.3.3, estos nanomateriales son capaces de acelerar el proceso fotocatalítico del ZnO a causa de distintos factores [9]. Por un lado, los resultados de las propiedades ópticas mostraron un incremento en el valor del *band-gap* con respecto a una muestra de ZnO puro, lo cual puede deberse a alteraciones en los estados electrónicos cerca de la banda de conducción por interacciones entre compuestos, implicando una mayor cantidad de pares electrón-hueco durante la irradiación de luz UV [2] y mejorando así la fotocatalisis. Pero, por otro lado, al menos para los catalizadores realizados en el presente trabajo, pudo observarse una saturación contraproducente para la degradación de contaminantes orgánicos en aquel con la mayor cantidad de CNTs, debido a la absorción y dispersión de fotones, así como a un bajo flujo de electrones [59]. A su vez, cabe recalcar la mejora de adsorción del contaminante orgánico sobre la superficie del fotocatalizador ante la implementación de los CNTs, lo cual puede verse refle-

jado, además, en el análisis de XPS, ante un incremento en los enlaces relacionados a la adsorción de agua. A partir de lo descrito anteriormente, en la Fig. 5.21 se presenta un diagrama en el que se propone el mecanismo fotocatalítico seguido por las películas delgadas ZnO-CNTs.

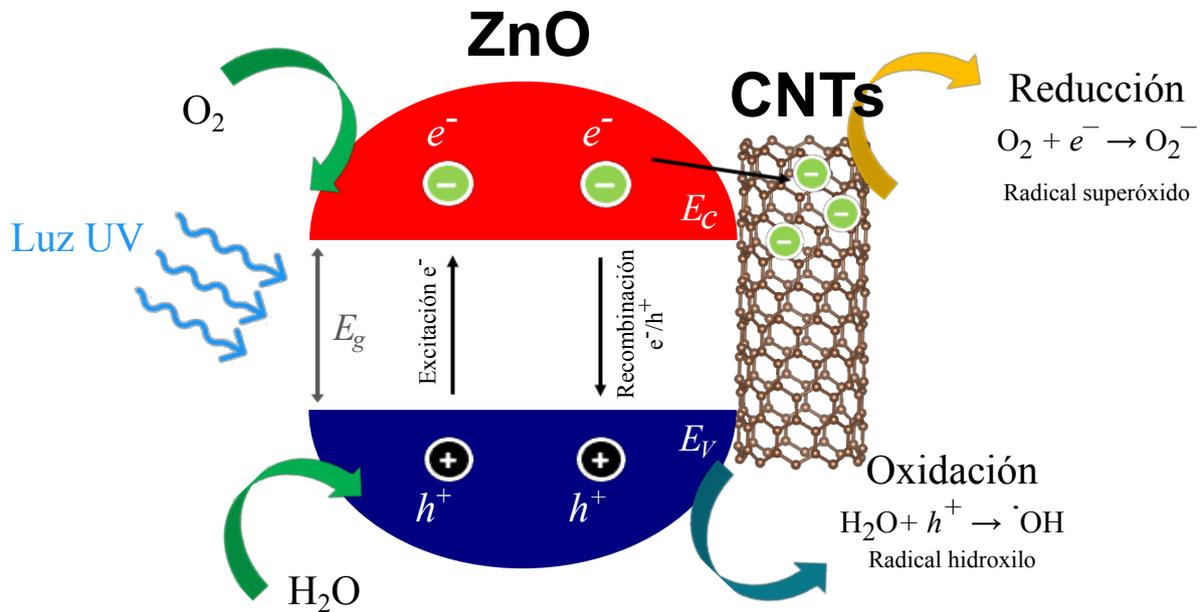


Figura 5.21: Diagrama del mecanismo fotocatalítico de las películas delgadas de ZnO-CNTs.

Ante todos estos factores, la muestra denominada como CNT-3 presentó el mejor desempeño fotocatalítico, incluso reflejando una buena eficiencia ante otros escenarios, tales como una mayor concentración de contaminante o el número de procesos a los que fue sometida. En consecuencia, esto permitió reforzar la idea de la importancia que cada propiedad desempeña en la descomposición del MB. Por ello, se considera oportuno continuar investigando dichas propiedades, tanto por la cantidad de materiales empleados como por caracterizaciones complementarias, para profundizar en las características de las películas delgadas y su eficiencia fotocatalítica.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

En el presente trabajo, se sintetizaron películas delgadas de ZnO con un dopaje de CNTs por medio de la técnica de *sol-gel spin-coating* a temperatura ambiente, con el objetivo de evaluar la influencia de dicho dopaje en la eficiencia fotocatalítica. La concentración de CNTs fue variada en 0.0003, 0.0006, 0.0013 y 0.0025 % con respecto al acetato de zinc, obteniendo cuatro muestras etiquetadas como CNT-1, CNT-2, CNT-3 y CNT-4, respectivamente. A su vez, todas las películas fueron calcinadas a una temperatura constante de 350 °C durante dos horas, en presencia de aire con el objetivo de formar ZnO.

Más adelante, diversas caracterizaciones se realizaron, con el propósito de poder explicar los resultados obtenidos al estudiar la actividad fotocatalítica de las muestras antes mencionadas. De esta manera, las conclusiones más importantes asociadas a este trabajo son las siguientes:

- Mediante XRD se demostró que las muestras son amorfas. La principal causa ha sido la temperatura de calcinación de 350 °C, debido a que no es lo suficientemente alta para que el ZnO cristalice.
- A partir de SEM se observó la morfología de las películas, siendo posible notar rugosidad en la superficie del catalizador CNT-3 con cúmulos de nanopartículas, poros y una textura semejante a la grava. La rugosidad generada por las partículas y los poros incrementa el área de contacto entre el semiconductor y las moléculas del contaminante, siendo este un factor que mejora la fotocatalisis y beneficia la degradación del MB. Sin embargo, debe considerarse que este no es el único factor que determina el aumento de eficiencia en la descomposición del contaminante. Por otro lado, fue posible estimar un tamaño de

partícula alrededor de 35 nm.

- Por medio de las espectroscopías UV-Vis-NIR y PAS se estudiaron las propiedades ópticas de las películas delgadas. Aunque pudo identificarse que las muestras no eran uniformes sobre la superficie del sustrato, este conjunto mostró un ligero incremento en el *band-gap* conforme el dopaje de CNTs fue aumentado de forma general, con valores entre 3.13 y 3.24 eV. A partir de los espectros de absorbancia, esto puede apreciarse con un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, conocido como *blue shift*. Este fenómeno suele implicar un aumento de pares electrón-hueco durante la irradiación con luz, mejorando la fotocatalisis; no obstante, pudo verse que no necesariamente el semiconductor con un E_g más alto fuera el que presentara una mayor eficiencia de degradación al verse beneficiado por lo anterior descrito.
- A través de EDS, se analizó la composición química del catalizador CNT-3. La presencia de Zn, O y C pudo detectarse; mientras que un exceso de oxígenos en la estequiometría de las mismas fue reconocido con los wt. %, lo cual puede estar relacionado con contaminación u oxidación en la superficie. Sin embargo, debido a la misma naturaleza de penetración de la caracterización, no puede descartarse que estos resultados estén influenciados por átomos presentes por debajo de la superficie de la película. Por ello, el análisis por XPS ha sido requerido para complementar los detalles obtenidos por EDS. Esta posibilidad ha impedido asegurar, a su vez, que la presencia de C se debe exclusivamente a los CNTs.
- Mediante XPS se ha caracterizado la química superficial de las películas delgadas sintetizadas, así como para un conjunto de muestras con procesos fotocatalíticos y de adsorción. Las mediciones confirmaron la presencia de los átomos de Zn, O y C anteriormente obtenidos por EDS. Además, pudo mostrarse la presencia del estado de oxidación Zn^{2+} del ZnO. No obstante, la presencia de una banda de valencia, medida a su vez con XPS y de un *band-gap*, mostrado a través de UV-Vis-NIR y PAS, permite afirmar la presencia de un semiconductor en la superficie, como lo es el ZnO. Asimismo fueron identificados los picos O 1s y C 1s, dependiendo de la experimentación llevada a cabo, destacándose el decrecimiento de enlaces Zn-O y la aparición de más O adsorbido en su lugar.
- A partir de la medición por UV-Vis-NIR y PAS del valor de *band-gap*, así como del máximo valor de la banda de valencia por XPS, fue posible conocer el mínimo valor de la banda de conducción para las muestras CNT- i ($i = 1, 2, 3, 4$). Lo

anterior permitió identificar que las películas delgadas son fotocatalizadores capaces de realizar procesos de alta oxidación y reducción equilibradamente.

- Al analizar la actividad fotocatalítica, puede verse un incremento en la eficiencia de las muestras al doparlas con CNTs, reflejado en un aumento del 5 % en la adsorción y en una degradación del contaminante orgánico equivalente a la de una muestra de ZnO puro, calcinada a 500 °C y con propiedades cristalinas. De entre dichas muestras, aquella etiquetada como CNT-3 mostró el mejor desempeño al degradar un 25 % de MB durante 90 minutos. Por ello, se evaluó su efectividad y su estabilidad ante distintas concentraciones del contaminante y a lo largo de varios ciclos fotocatalíticos, respectivamente, manteniendo una degradación cercana y estable a la anteriormente descrita.

Perspectivas

Así como varios de los resultados han permitido establecer conclusiones respecto al presente trabajo, algunos se han presentado como precedentes para continuar y extender las líneas de investigación. En particular, pueden mencionarse:

- Llevar a cabo otras caracterizaciones que permitan complementar el análisis de las técnicas ya realizadas a las películas delgadas. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) se tienen contempladas para profundizar en la morfología superficial de los catalizadores.
- Análogamente, la espectroscopía Raman se presenta como una alternativa para obtener más información que no ha sido posible conseguir a través de XRD. Asimismo, la implementación de la espectroscopía por fotoluminiscencia (PL) puede nutrir el estudio de las propiedades ópticas, principalmente para el *band-gap*, tal como se mencionó en la sección de resultados.
- Realizar análisis más exhaustivos para aquellos resultados que no han sido lo suficientemente concluyentes a lo largo de la tesis. Se destaca la medición del *band-gap* por PAS para la muestra con 1 ciclo, así como la posible presencia de ZnO₂, determinada por XPS, en el catalizador CNT-2. Estas cuestiones pueden ser esclarecidas a partir de algunas de las técnicas complementarias descritas en el punto anterior.
- Acoplar al ZnO-CNTs con otros materiales. Particularmente, el dopaje con metales alcalinotérreos, como el estroncio (Sr), se ha presentado como una alter-

nativa favorable al reportarse como materiales fotocatalíticos eficientes.

- Durante la búsqueda de literatura para construir el presente trabajo, fue posible identificar que el compuesto ZnO-CNTs cuenta con diferentes aplicaciones, tales como la evolución de hidrógeno y la degradación de fármacos. Por ello, es posible llevar a cabo el estudio de alguna de las aplicaciones anteriores para conocer los alcances que dicho compuesto puede tener.

Página intencionalmente dejada en blanco.

Página intencionalmente dejada en blanco.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Mukherjee, V. Cilamkoti y R. K. Dutta, «Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Carbon Dots Embedded in ZnO Nanostructures,» *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n.º 8, págs. 7686-7697, jul. de 2021. doi: 10.1021/acsanm.1c00883. dirección: <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00883>.
- [2] I. Ahmad, S. Shukrullah, M. Y. Naz et al., «Boosted hydrogen evolution activity from Sr doped ZnO/CNTs nanocomposite as visible light driven photocatalyst,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n.º 53, págs. 26 711-26 724, jun. de 2021. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.164. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.164>.
- [3] M. Irfan, S. Afzal, M. Hussain et al., «Testing of Sr-Doped ZnO/CNT Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Splitting under Atmospheric Dielectric Barrier Plasma Exposure,» *ACS Omega*, vol. 8, n.º 21, págs. 18 891-18 900, mayo de 2023. doi: 10.1021/acsomega.3c01262. dirección: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01262>.
- [4] H.-Y. Phin, Y.-T. Ong y J.-C. Sin, «Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of zinc oxide/carbon nanotubes photocatalyst synthesized via a modified sol-gel method,» *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 8, n.º 3, pág. 103 222, jun. de 2019. doi: 10.1016/j.jece.2019.103222. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103222>.
- [5] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. oct. de 2023. doi: 10.1017/9781009397735. dirección: <https://doi.org/10.1017/9781009397735>.
- [6] P. K. Basu y H. Dhasmana, *Solid State Engineering Physics*. Springer, oct. de 2022.
- [7] X. Li, J. Yu y M. Jaroniec, «Hierarchical photocatalysts,» *Chemical Society Reviews*, vol. 45, n.º 9, págs. 2603-2636, ene. de 2016. doi: 10.1039/c5cs00838g. dirección: <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>.
- [8] A. Kołodziejczak-Radzimska y T. Jesionowski, «Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review,» *Materials*, vol. 7, n.º 4, págs. 2833-2881, abr. de 2014. doi: 10.3390/ma7042833. dirección: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.

- [9] A. Pathak y B. D. Gupta, «Fiber-Optic Plasmonic Sensor Utilizing CTAB-Functionalized ZnO Nanoparticle-Decorated Carbon Nanotubes on Silver Films for the Detection of Catechol in Wastewater,» *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, n.º 3, págs. 2582-2593, feb. de 2020. DOI: 10.1021/acsanm.0c00001. dirección: <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00001>.
- [10] I. Ahmad, M. S. Akhtar, E. Ahmed, M. Ahmad y M. Y. Naz, «Lu modified ZnO/CNTs composite: A promising photocatalyst for hydrogen evolution under visible light illumination,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 584, págs. 182-192, oct. de 2020. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.09.116. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.116>.
- [11] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Cengage Learning, ene. de 1976.
- [12] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*. Springer, ago. de 2018.
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, nov. de 2004.
- [14] H. Raza, *Freshman Lectures on Nanotechnology*. Springer, jun. de 2019.
- [15] A. Fujishima y K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» *Nature*, vol. 238, n.º 5358, págs. 37-38, jul. de 1972. DOI: 10.1038/238037a0. dirección: <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [16] R. Pedanekar, S. Shaikh y K. Rajpure, «Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review,» *Current Applied Physics*, vol. 20, n.º 8, págs. 931-952, mayo de 2020. DOI: 10.1016/j.cap.2020.04.006. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.
- [17] R. Shwetharani, H. Chandan, M. Sakar, G. R. Balakrishna, K. R. Reddy y A. V. Raghu, «Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n.º 36, págs. 18 289-18 308, abr. de 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.149. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.149>.
- [18] A. Hernández-Ramírez e I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic semiconductors*. nov. de 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-10999-2. dirección: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
- [19] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann y J. Geurts, *Zinc oxide*. ene. de 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-10577-7. dirección: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10577-7>.
- [20] X.-Q. Zhou, Z. Hayat, D.-D. Zhang et al., «Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Modification, and Applications in Food and Agriculture,» *Processes*, vol. 11, n.º 4, pág. 1193, abr. de 2023. DOI: 10.3390/pr11041193.

- [21] A. Janotti y C. G. Van De Walle, «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, n.º 12, pág. 126501, oct. de 2009. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501. dirección: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [22] J. Abraham, S. Thomas y N. Kalarikkal, *Handbook of Carbon Nanotubes*. Springer, nov. de 2022.
- [23] K. S. Ibrahim, «Carbon nanotubes-properties and applications: a review,» *Carbon letters*, vol. 14, n.º 3, págs. 131-144, jul. de 2013. DOI: 10.5714/c1.2013.14.3.131. dirección: <https://doi.org/10.5714/c1.2013.14.3.131>.
- [24] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*. Springer, nov. de 2014.
- [25] R. Pedanekar, S. Shaikh y K. Rajpure, «Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review,» *Current Applied Physics*, vol. 20, n.º 8, págs. 931-952, mayo de 2020. DOI: 10.1016/j.cap.2020.04.006. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.
- [26] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi y A. U. Ude, «Overview of thin film deposition techniques,» *AIMS Materials Science*, vol. 6, n.º 2, págs. 174-199, ene. de 2019. DOI: 10.3934/matersci.2019.2.174. dirección: <https://doi.org/10.3934/matersci.2019.2.174>.
- [27] M. N. Chaudhari, «Thin film Deposition Methods: A Critical Review,» *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, vol. 9, n.º VI, págs. 5215-5232, jun. de 2021. DOI: 10.22214/ijraset.2021.36154. dirección: <https://doi.org/10.22214/ijraset.2021.36154>.
- [28] M. Sillanpaa, *Advanced water treatment*. Elsevier, ene. de 2020.
- [29] W. K. Tan, H. Muto, G. Kawamura, Z. Lockman y A. Matsuda, «Nanomaterial Fabrication through the Modification of Sol-Gel Derived Coatings,» *Nanomaterials*, vol. 11, n.º 1, pág. 181, ene. de 2021. DOI: 10.3390/nano11010181. dirección: <https://doi.org/10.3390/nano11010181>.
- [30] M. T. Noman, N. Amor y M. Petru, «Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONs): a review,» *Critical reviews in solid state and materials sciences/CRC critical reviews in solid state and materials sciences*, vol. 47, n.º 2, págs. 99-141, feb. de 2021. DOI: 10.1080/10408436.2021.1886041. dirección: <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1886041>.
- [31] Y. Liu, L. Zhang, J. Hu et al., «Facile preparation of a robust, transparent superhydrophobic ZnO coating with self-cleaning, UV-blocking and bacterial anti-adhesion properties,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 477, pág. 130352, dic. de 2023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.130352. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130352>.

- [32] N. Mursal, N. Irhamni, N. Bukhari y Z. Jalil, «Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) based Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method,» *Journal of Physics Conference Series*, vol. 1116, pág. 032 020, dic. de 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1116/3/032020. dirección: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/3/032020>.
- [33] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi y H. Ali, *Surfaces for Self-Cleaning*. ene. de 2019, págs. 45-98. DOI: 10.1016/b978-0-12-814776-4.00003-3. dirección: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814776-4.00003-3>.
- [34] A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*. ene. de 2003.
- [35] C. S. Kumar, M. M. Singh y R. Krishna, *Advanced materials characterization*. CRC Press, ene. de 2023.
- [36] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*. Hewlett Packard, 1996.
- [37] D. Skoog, F. Holler y S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, 2017, ISBN: 9781337468039.
- [38] P. Makuła, M. Pacia y W. Macyk, «How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, n.º 23, págs. 6814-6817, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02892.
- [39] N. Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. Wiley, 2009, ISBN: 9780470026786.
- [40] T. Edvinsson, «Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures,» *Royal Society Open Science*, vol. 5, n.º 9, pág. 180 387, sep. de 2018. DOI: 10.1098/rsos.180387. dirección: <https://doi.org/10.1098/rsos.180387>.
- [41] A. Bell, «BOn the production of sound by light,[Amer,» *J. Sci*, vol. 20, pág. 305, 1880.
- [42] T. Schmid, «Photoacoustic spectroscopy for process analysis,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, n.º 5, págs. 1071-1086, jun. de 2005. DOI: 10.1007/s00216-005-3281-6. dirección: <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3281-6>.
- [43] G. A. West, J. J. Barrett, D. R. Siebert y K. V. Reddy, «Photoacoustic spectroscopy,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 54, n.º 7, págs. 797-817, jul. de 1983. DOI: 10.1063/1.1137483. dirección: <https://doi.org/10.1063/1.1137483>.
- [44] A. Rosencwaig y A. Gersho, «Theory of the photoacoustic effect with solids,» *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n.º 1, págs. 64-69, ene. de 1976. DOI: 10.1063/1.322296. dirección: <https://doi.org/10.1063/1.322296>.
- [45] M. A. Isaacs, J. Davies-Jones, P. R. Davies et al., «Advanced XPS characterization: XPS-based multi-technique analyses for comprehensive understanding of functional mate-

- rials,» *Mater. Chem. Front.*, vol. 5, págs. 7931-7963, 22 2021. DOI: 10.1039/D1QM00969A. dirección: <http://dx.doi.org/10.1039/D1QM00969A>.
- [46] D. N. G. Krishna y J. Philip, «Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges,» *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, pág. 100332, 2022, ISSN: 2666-5239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>. dirección: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523922001222>.
- [47] D. C. Joy, «Scanning electron microscopy for materials characterization,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 2, n.º 4, págs. 465-468, 1997, ISSN: 1359-0286. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80091-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80091-5). dirección: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028697800915>.
- [48] K. Vernon-Parry, «Scanning electron microscopy: an introduction,» *III-Vs Review*, vol. 13, n.º 4, págs. 40-44, 2000, ISSN: 0961-1290. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X). dirección: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096112900080006X>.
- [49] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer, oct. de 2018.
- [50] K. P. Severin, *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*. Springer, ago. de 2014.
- [51] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, nov. de 2017.
- [52] D. Raoufi y T. Raoufi, «The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 11, págs. 5812-5817, ene. de 2009. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.01.010. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.010>.
- [53] L. Znaidi, «Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 174, n.º 1-3, págs. 18-30, jul. de 2010. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.07.001. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- [54] G. Valverde-Aguilar y J. L. M. Zepeda, «Photoluminescence and photoconductivity studies on amorphous and crystalline ZnO thin films obtained by sol-gel method,» *Applied Physics A*, vol. 118, n.º 4, págs. 1305-1313, oct. de 2014. DOI: 10.1007/s00339-014-8836-y. dirección: <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8836-y>.
- [55] M. Elias, M. N. Uddin, M. A. Hossain et al., «An experimental and theoretical study of the effect of Ce doping in ZnO/CNT composite thin film with enhanced visible light photo-catalysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 36, págs. 20068-20078, jul. de 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.056. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.056>.

- [56] W. Vallejo, C. E. Diaz-Urbe y F. Duran, «Kinetic and Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption on TiO₂ and ZnO Thin Films,» *Materials*, vol. 16, n.º 12, pág. 4434, jun. de 2023. doi: 10.3390/ma16124434. dirección: <https://doi.org/10.3390/ma16124434>.
- [57] A. Kulis-Kapuscinska, M. Kwoka, M. A. Borysiewicz et al., «Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films,» *Nanotechnology*, vol. 34, n.º 15, pág. 155702, dic. de 2022. doi: 10.1088/1361-6528/aca910. dirección: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aca910>.
- [58] P. Liu, W. Li y J. Zhang, «Electrodeposition and Photocatalytic Selectivity of ZnO/-Methyl Blue Hybrid Thin Films,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n.º 32, págs. 14279-14284, jul. de 2009. doi: 10.1021/jp903896j. dirección: <https://doi.org/10.1021/jp903896j>.
- [59] N. Arsalani, S. Bazazi, M. Abuali y S. Jodeyri, «A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 389, pág. 112207, nov. de 2019. doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112207. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112207>.
- [60] T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield et al., «Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report),» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 94, n.º 5, págs. 573-600, mayo de 2022. doi: 10.1515/pac-2019-0603. dirección: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>.
- [61] A. Janotti y C. G. Van De Walle, «Native point defects in ZnO,» *Physical Review B*, vol. 76, n.º 16, oct. de 2007. doi: 10.1103/physrevb.76.165202. dirección: <https://doi.org/10.1103/physrevb.76.165202>.
- [62] D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato y R. Martins, «High mobility hydrogenated zinc oxide thin films,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 163, págs. 255-262, feb. de 2017. doi: 10.1016/j.solmat.2017.01.030. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.01.030>.
- [63] M. Pérez-González y S. Tomás, «Surface chemistry of TiO₂-ZnO thin films doped with Ag. Its role on the photocatalytic degradation of methylene blue,» *Catalysis Today*, vol. 360, págs. 129-137, ago. de 2019. doi: 10.1016/j.cattod.2019.08.009. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.009>.
- [64] N. Mintcheva, A. A. Aljulaih, W. Wunderlich, S. A. Kulinich y S. Iwamori, «Laser-Ablated ZnO Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants,» *Materials*, vol. 11, n.º 7, pág. 1127, jul. de 2018. doi: 10.3390/ma11071127. dirección: <https://doi.org/10.3390/ma11071127>.

- [65] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi y N. Khalid, «Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts,» *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, n.º 2, págs. 761-773, ago. de 2013. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.08.014. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.08.014>.
- [66] N. Tian, S. Giannakis, L. Akbarzadeh, F. Hasanvandian, E. Dehghanifard y B. Kaka-vandi, «Improved catalytic performance of ZnO via coupling with CoFe₂O₄ and carbon nanotubes: A new, photocatalysis-mediated peroxymonosulfate activation system, applied towards Cefixime degradation,» *Journal of Environmental Management*, vol. 329, pág. 117022, dic. de 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117022. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117022>.
- [67] S. Verma y S. L. Jain, «Nanosized zinc peroxide (ZnO₂): a novel inorganic oxidant for the oxidation of aromatic alcohols to carbonyl compounds,» *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 1, n.º 7, pág. 534, jun. de 2014. DOI: 10.1039/c3qi00092c. dirección: <https://doi.org/10.1039/c3qi00092c>.
- [68] D. A. Granada-Ramírez, B. A. G. Rodríguez, A. Durán-Ledezma et al., «Optical, Structural, and Morphological Properties of Carbon Quantum Dots and Carbon Nanotube Nanocomposite and Their Application for Methylene Blue Adsorption,» ene. de 2024. DOI: 10.2139/ssrn.5005891. dirección: <https://doi.org/10.2139/ssrn.5005891>.
- [69] O. Akhavan, R. Azimirad y S. Safa, «Functionalized carbon nanotubes in ZnO thin films for photoinactivation of bacteria,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, n.º 1-2, págs. 598-602, ago. de 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.07.030. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.030>.
- [70] Q. Bautista, M. Benamara, S. Zhao, E. Gómez y A. Serrà, «Efficient organic pollutant mineralization via PMS-sonophotocatalysis with doped-ZnO-CNT aerogels,» *Applied Catalysis O Open*, pág. 207027, ene. de 2025. DOI: 10.1016/j.apcato.2025.207027. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2025.207027>.
- [71] N. Díaz-Corona, J. Martínez-Juárez, J. G. Pérez-Luna, A. D. H.-D. La Luz, M. E. Rabanal y M. J. Robles-Águila, «Structural, optical and electrical behavior of zinc oxide/MWCNT composite thin films,» *Optical and Quantum Electronics*, vol. 51, n.º 7, jun. de 2019. DOI: 10.1007/s11082-019-1935-4. dirección: <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1935-4>.
- [72] C.-C. Hsu y N. Wu, «Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, vol. 172, n.º 3, págs. 269-274, ene. de 2005. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.12.014. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.12.014>.
- [73] M. Pérez-González, M. Morales-Luna, J. Santoyo-Salazar, H. Crotte-Ledesma, P. García-Tinoco y S. Tomás, «Improved adsorption and photocatalytic removal of methylene

- blue by MoO₃ thin films: Role of the sputtering power, film thickness, and sputtering working pressure,» *Catalysis Today*, vol. 360, págs. 138-146, jun. de 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.06.003. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.003>.
- [74] A. Peter, A. Mihaly-Cozmuta, C. Nicula et al., «UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis,» *Water Air & Soil Pollution*, vol. 228, n.º 1, dic. de 2016. DOI: 10.1007/s11270-016-3226-z. dirección: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3226-z>.

Página intencionalmente dejada en blanco.