

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE TiO_2
DOPADAS CON TIERRAS RARAS (Er y Yb) POR LA TÉCNICA DE SOL-GEL PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS

PRESENTA

MTRO. JORGE ALBERTO BORREGO PÉREZ

DIRECTOR: DRA. NINI ROSE MATHEWS

CODIRECTORA: DRA. ROCÍO CASTAÑEDA VALDERRAMA

Ameca, Jal. Diciembre de 2017

Integración de Jurado para Examen de Grado de Doctor.

Nombre	Entidad Académica o Institución
Dr. Rocío Castañeda Valderrama	Universidad de Guadalajara
Dra. Nini Rose Mathews	Universidad Autónoma de México
Dr. Marciano Sánchez Tizapa	Universidad de Guadalajara
Dr. Erik Ramírez Morales	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
Dr. Juan Pablo Morán Lázaro	Universidad de Guadalajara

Agradecimientos.

Al Posgrado en Ciencias Físico-Matemáticas por permitirme realizar mis estudios de Posgrado.

Al Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara por brindarme todas las facilidades para realizar mis estudios en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de posgrado (CVU/Becario):
460429/ 284632

Al Instituto de Energías Renovables IER-UNAM, por proporcionarme los equipos e instrumentos para realizar los trabajos de investigación de mí tema de Tesis.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su asesoramiento y apoyo a lo largo de mis estudios.

A la Dra. Rocío Castañeda Valderrama por su apoyo y asesoramiento.

Al Dr. Marciano Sánchez Tizapa por sus observaciones y apoyo a lo largo de todo el proceso del Doctorado.

Al Dr. Alfredo Franco Pérez por sus observaciones y comentarios en las evaluaciones semestrales.

A la Dra. Mou Pal, por el apoyo brindado en la caracterización de Espectroscopia Raman.

A la M. I. María Luisa Ramón García, por el apoyo en la caracterización de las muestras por Difracción de Rayos X.

Al M. C. José Campos Álvarez y al M. C. Gildardo Casarrubias Segura, por el apoyo en la caracterización de EDS y AFM respectivamente.

A todos las personas que conocí a lo largo del Doctorado, a Carlos, Isaac, Maykel, Tenoch y a todos los compañeros de laboratorio que me apoyaron e hicieron el camino más ameno.

Dedicatoria

A mi familia.

A mi papá y mamá por todo el amor y el apoyo que siempre me han brindado.

A mis hermanas por el cariño.

A Cinthia por estar siempre conmigo.

A todos mis amigos y a las personas que he conocido a lo largo de este agradable recorrido.

Gracias.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se analizaron los resultados obtenidos al desarrollar el tema de: películas delgadas de óxido de titanio dopadas con iterbio y erbio con la finalidad de ser aplicadas en degradación fotocatalítica. Para la elaboración de las películas delgadas se desarrolló como primer paso, una solución coloidal hecha por la técnica de Sol-Gel utilizando tetra-butóxido de titanio, ácido clorhídrico, alcohol etílico y agua desionizada. La solución obtenida se depositó sobre vidrio corning por la técnica de spin-coating, una vez que la película se encontró sobre el vidrio, éste se horneó para eliminar restos de solventes y agua. Para realizar el dopaje, el iterbio se incorporó durante la preparación de la solución coloidal, de la misma forma se efectuó el dopaje con erbio. Se realizaron soluciones con diferentes porcentajes de dopaje las cuales se depositaron en forma de películas para su estudio.

Las películas realizadas se analizaron por diferentes técnicas de caracterización para estudiar los cambios relacionados a la incorporación del dopante en sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Dentro de las técnicas de caracterización utilizadas se encuentran: difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia de dispersión de rayos X, espectroscopia UV-vis, microscopia electrónica de transmisión, fotorrespuesta y fotoluminiscencia. Como última caracterización se realizó la fotocatalisis para analizar la velocidad y cantidad de degradación de cada muestra y estudiar las mejoras relacionadas al dopaje

Dentro de los resultados obtenidos, se encontró que la incorporación en porcentajes bajos de iterbio mejora las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de titanio, mejorando su actividad fotocatalítica, degradando en menor tiempo y con mayor eficiencia el contaminante. Contrario, la incorporación de porcentajes mayores al 1% de iterbio, disminuyen las propiedades del óxido de titanio a tal grado de restringir la cristalización del material y retardar la degradación. Al dopar con erbio, se determinó que la película dopada con 2%, presentó mejoras en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material. Al realizar la caracterización de fotoluminiscencia a las películas dopadas con erbio se pudo observar que las muestras presentaban emisión de luz con buena intensidad.

Abstract

The present work focuses on the processing of TiO₂ nano-thin films doped with erbium and ytterbium with the goal of being applied to the photocatalytic degradation. The solution used to create the film was prepared by sol-gel method using titanium (IV) butoxide, ethanol, chlorhydric acid (HCl) and deionized water. The resultant colloidal was deposited by spin coating technique on glass substrate. To remove the remaining solvents and water, the nano thin films were annealed. ytterbium and erbium were used as ion sources and incorporated in the colloidal sol. Different sols were made as a function of dopant percentage and deposited on glass substrates.

The nano-films were analyzed by different characterization techniques to study the changes in the structural, morphological, optical and electrical properties related to dopant incorporation. The characterizations used in this work were X ray diffraction, Raman spectroscopy, X ray dispersive spectroscopy, UV-vis spectroscopy, electron transmission microscopy, photoresponse and photoluminescence. Photocatalysis was made as the main characterization to analyze the degradation percentage and rate of each doped and undoped film and study the behavior of the dopant.

The obtained results show that incorporating low percentages of ytterbium improves the optical and electrical properties of titanium oxide enhancing the photocatalytic activity and degrading in less time and more efficient the contaminant. However, the incorporation of high dopant percentages in the film decreases the titanium oxide properties inhibiting the material crystallization and slowing down the degradation. When erbium was used as dopant, 2% doped film shows improvements to optical, electrical and structural properties. Finally, photoluminescence characterization shows that all erbium doped TiO₂ films present good light emission intensity.

Contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas.....	7
Introducción	8
Objetivo General	10
Objetivos Específicos.....	10
Justificación	10
Hipótesis	11
CAPITULO 1	12
Marco Teórico	12
1.1. Tratamiento de aguas.....	13
1.1.1 Aguas residuales.....	13
1.1.2. Procesos de tratamiento de aguas residuales.....	14
1.2. Procesos de oxidación avanzados	14
1.2.1 Clasificación de procesos de oxidación avanzada	15
1.2.2. Fotocatálisis heterogénea	16
1.2.3. Catalizador	19
1.3. Óxido de titanio (TiO ₂)	21
1.3.1. Impurezas (dopaje).....	23
1.3.2. Síntesis de óxido de titanio.....	25
1.3.3. Técnicas de depósito.....	31
CAPITULO 2	34
Depósito de películas de TiO ₂ dopadas con tierras raras.	34
2.1. Síntesis de TiO ₂	35
2.1.1. Incorporación de tierras raras (dopante).	36
2.2. Películas de TiO ₂	37
2.2.1. Substrato	37
2.2.2. Depósito de películas por spin coating.....	38
2.3. Caracterizaciones	39

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	39
2.3.2. Espectroscopia Raman	40
2.3.3. Espectro de dispersión de energía (SEM-EDS)	41
2.3.4. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)	42
2.3.5. Fotoluminiscencia.....	44
2.3.6. Fotorrespuesta	46
2.3.6. Fotocatálisis	47
CAPITULO 3.....	49
Resultados.....	49
3.1. Películas de TiO ₂ dopadas con iterbio (Yb)	51
3.1.1. Caracterizaciones estructurales y de composición.....	51
3.1.2. Caracterización óptica.....	59
3.1.3. Caracterización eléctrica	63
3.1.4 Caracterización fotocatalítica	66
3.1.5. Caracterización fotoluminiscente.....	71
3.2. Películas de TiO ₂ dopadas con erbio (Er).....	73
3.2.1. Caracterización estructural.....	73
3.2.2. Caracterización óptica.....	76
3.2.3. Caracterización eléctrica.	79
3.1.4 Caracterización fotocatalítica.....	80
3.1.5. Caracterización fotoluminiscente	83
4. Conclusiones	85
Bibliografía.....	87

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema del proceso catalítico.....	17
Figura 2. Fases del dióxido de titanio (TiO ₂) http://www.bo.emb-japan.go.jp/hp/04culture/02becas/academic/orlandoprieto/3.gif	22
Figura 3. Productos derivados de los procesos de la técnica de sol-gel.....	26
Figura 4. Procesos de depósito por la técnica de spin-coating.....	33
Figura 5. Diagrama de la síntesis por sol-gel de TiO ₂	35
Figura 6. Equipo de medición de difracción de rayos X (RIGAKU modelo DMAX-2200).....	40
Figura 7. Equipo SEM-EDS HITACHI SUI 510.....	42
Figura 8. Espectrofotómetro UV-vis-NIR, marca Shimadzu modelo UV-3600 plus.....	44
Figura 9. Equipo de fotoluminiscencia FLSP920 Edimburg Instruments.....	45
Figura 10. Equipo utilizado en la medición de fotorrespuesta.....	47
Figura 11. Reactor de fotocatalisis.....	48
Figura 12. Patrones de difracción películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	51
Figura 13. Comparativo entre los parámetros de Red y los diferentes porcentajes de dopaje Yb.....	52
Figura 14. Comparativo plano preferencial de Yb:TiO ₂ (101).....	53
Figura 15. Espectros Raman de las películas de TiO ₂ puro y dopadas.....	54
Figura 16. Análisis de EDS, película dopada con 4% de iterbio.....	56
Figura 17. Imágenes TEM de las películas de TiO ₂ puro y las dopadas con 0, 1, 2, 4% de Yb.....	57
Figura 18. Histogramas de distribución de tamaño de partículas de películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	58
Figura 19. Transmitancias UV-vis de las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	59
Figura 20. Índice de refracción con respecto al porcentaje de dopaje a 550 nm, recuadro interior, valores de índice de refracción de cada muestra en toda la longitud de onda.....	60
Figura 21. Comparativo de brechas de energía en relación al porcentaje de dopaje Yb. Recuadro, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en relación a la energía del fotón (hν).....	61
Figura 22. (a) Gráfica para determinar la energía de Urbach, (b) Valores de energía de Urbach en relación al porcentaje de dopaje.....	62
Figura 23. Fotorrespuesta en función del número de capas de las películas dopadas iterbio.....	63
Figura 24. (a) Comparativo de fotorrespuesta de películas de TiO ₂ dopadas, (b) fotosensitividad en función al porcentaje de dopaje Yb.....	64
Figura 25. Fotólisis azul de metileno con lámpara de argón-mercurio a 390 min.....	66

Figura 26. Absorbancias de las películas de TiO ₂ sin dopar y las dopadas con 1%, 2% y 4% de iterbio, medidas a 300 min.....	67
Figura 27. Comparativo absorbancias a 300 min de películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	67
Figura 28. Velocidad de degradación del azul de metileno en presencia de TiO ₂ y Yb: TiO ₂ a diferentes intervalos de tiempo de iluminación.	68
Figura 29. Constante de velocidad (k) determinada por la pendiente obtenida de ln (C/Co) de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de iterbio.....	69
Figura 30. Reacción fotocatalítica del TiO ₂ dopado con iterbio.....	71
Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	72
Figura 32. Patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.....	73
Figura 33. (a) Comparativo plano preferencial de Er:TiO ₂ (101). (b) Comparativo de parámetros de Red en relación al porcentaje de dopaje.....	75
Figura 34. Transmitancias UV-vis de las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de erbio.	76
Figura 35. Brecha de energía ($\alpha h\nu$) ^{1/2} en relación a la energía del fotón (hν). Recuadro. Comparativo entre el valor de brecha y el porcentaje de dopaje.....	77
Figura 36. (a) Gráfica para determinar los valores de energía de Urbach. (b) Valores de energía de Urbach en relación al porcentaje de dopaje.....	78
Figura 37. (a) Medición de fotorrespuesta vs tiempo. (b) Fotosensitividad vs porcentaje de dopaje erbio.....	79
Figura 38. Absorbancias de las películas de TiO ₂ sin dopar y las dopadas con 1%, 2% y 3% de erbio, medidas a 300 min.....	80
Figura 39. Comparativo absorbancias a 300 min de películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.....	81
Figura 40. Porcentaje de degradación del azul de metileno de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de erbio a lo largo de diferentes intervalos de tiempo.	81
Figura 41. Constante de velocidad (k) determinada por la pendiente obtenida de ln (C/Co) de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de erbio.	82
Figura 42. Comparativo de espectros de fotoluminiscencia de las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de erbio de 1 a 4 capas.....	83
Figura 43. Comparativa de fotoluminiscencia de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.....	84

Índice de Tablas

Tabla 1. Brechas de energía de diversos materiales semiconductores utilizados para fotocátalisis	21
Tabla 2. Características generales de las fases del óxido de titanio (TiO ₂)	23
Tabla 3. Porcentajes de dopaje de erbio e iterbio utilizados para impurificar el óxido de titanio (TiO ₂)	37
Tabla 4. Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio	52
Tabla 5. Porcentajes en peso y atómicos obtenidos del análisis por EDS de las películas dopadas iterbio	56
Tabla 6. Parámetros ópticos obtenidos de las transmitancias de las películas dopadas con iterbio.....	63
Tabla 7. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	65
Tabla 8. Valores obtenidos de los datos de la degradación fotocatalítica realizada por las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.....	69
Tabla 9. Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.	75
Tabla 10. Parámetros ópticos obtenidos de los espectros de transmitancia de las películas dopadas con erbio.	78
Tabla 11. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.....	79
Tabla 12. Valores obtenidos de los datos de la degradación fotocatalítica realizada por las películas de TiO ₂ dopadas con diferentes porcentajes de erbio.	82

Introducción

Actualmente, las películas de óxido de titanio (TiO_2) han llamado nuevamente la atención desde que en 1972, se descubrió la actividad fotocatalítica del TiO_2 por Fujishima y Honda (Fox & Dulay, 1993). Esto ha hecho que el dióxido de titanio sea estudiado ampliamente gracias a sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuales dependen de la fase de composición, microestructura y composición química (Kallel, Bouattour, & Kolsi, 2006), además de su estabilidad química y estructural, bajo costo, abundancia del material, es un material no tóxico y amigable con el medio ambiente (Crisan, y otros, 2008) (Wu, Wang, Lei, & Wang, 2014). Debido a sus propiedades, el óxido de titanio tiene un amplio rango de aplicaciones y se ha utilizado en materiales dieléctricos, guías de onda plana, sensores de gas, materiales de filtración y fotocatalisis (Kwon, Shin, Kim, Choi, & Yoon, 2004) (Yu, y otros, 2015).

El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). De estas tres fases cristalinas, la fase anatasa ha recibido mayor atención debido a sus propiedades foto-químicas y catalizadoras que sirven para la foto-descomposición y conversión de energía solar (Kallel, Bouattour, & Kolsi, 2006); esto se debe a su alta densidad de estados localizados (el atrapamiento de electrones ocurre dentro de 30 ps, mientras que los huecos requieren un promedio de tiempo de 250 ns) (Ozawa, y otros, 2014) (Yu, Yu, Ho, Jiang, & Zhang, 2002), mayor cantidad de generación de radicales hidroxilos (Ramos Gutierrez, Mathews, & Silva Martinez, 2013) (Kapusuz, Park, & Ozturk, 2013) y un mayor tiempo de vida de los pares electrón-hueco foto-generados (esta recombinación toma lugar entre 10^{-11} a 10^{-6} seg). (Linsebigler, Lu, & Yates Jr., 1995) (Sai & Bang-Gui, 2012).

La brecha de energía de 3.2 eV del TiO_2 hace que este material se active con la luz ultravioleta (UV) y solo pueda aprovechar del 3% al 5% del espectro solar que llega a la tierra. Por lo cual se han buscado métodos que modifiquen de alguna forma las propiedades del material, incrementando el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 , principalmente en dos aspectos: extendiendo el rango de adsorción hacia la región de luz visible e inhibiendo la tasa de recombinación de los pares electrón-huecos foto-generados. (Niu, Li, Chu, & Zhou, 2011).

Por lo mencionado anteriormente, dopar ha sido considerado como uno de los caminos más efectivos para incrementar las propiedades opto-eléctricas del óxido de titanio, ya que se ha demostrado que la incorporación de impurezas proporcionan un mejor comportamiento catalítico y esto se ha utilizado para la

degradación de muchos compuestos, esta ventaja ha permitido incrementar la actividad microbiana del TiO_2 (Ramya, y otros, 2013).

La incorporación de iones de tierras raras ha demostrado una fuerte capacidad de adsorción, una importante mejora en la tasa de separación de portadores foto-generados, y por tanto un incremento en el tiempo de vida de los portadores (Niu, Li, Chu, & Zhou, 2011), también se ha demostrado que la incorporación de tierras raras incrementa la estabilidad de la fase anatasa y previene la segregación del TiO_2 (El-bahy, Ismail, & Mohamed, 2009). Se ha usado una amplia gama de elementos como dopante dentro de los cuales se encuentran itrio, europio, lantano, tulio; poco se ha reportado la utilización de erbio e iterbio (Pal, Silva Gonzalez, Sanchez Mora, & Santiago, 2009) (Zhang, Xu, Zhu, & Liu, 2015) (Wang, y otros, 2010). Las mejoras en la actividad fotocatalítica depende de una serie de factores como: concentración de dopante, la relación entre los niveles de energía del dopante y la estructura del TiO_2 , la distribución del dopante en la estructura y la configuración electrónica de este. (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995).

De los trabajos reportados, presentan la utilización de nanopartículas de óxido de titanio dopado con tierras raras en forma de polvo; lo cual requiere de otras técnicas para recuperar al TiO_2 de las soluciones, lo que genera más costos. Otra limitante es la pobre distribución de la radiación, debido a los efectos de absorción, reflexión y dispersión de las partículas de TiO_2 (Yuenyaw, Saito, Sekiya, & Sujaridworakun, 2011).

El presente trabajo se centró en desarrollar películas delgadas de TiO_2 dopadas con elementos de tierras raras (erbio e iterbio) para obtener una mayor actividad fotocatalítica e incrementar la degradación de azul de metileno.

Objetivo General

Realizar películas de óxido de titanio dopadas con erbio e iterbio para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

Objetivos Específicos.

- Sintetizar las nanopartículas de TiO_2 , $\text{Yb}:\text{TiO}_2$ y $\text{Er}:\text{TiO}_2$ por el método de sol-gel
- Depositar las películas de TiO_2 , $\text{Yb}:\text{TiO}_2$ y $\text{Er}:\text{TiO}_2$ por la técnica de spin-coating.
- Caracterizar de forma estructural, morfológica, y óptica las películas de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{Er}$, y $\text{TiO}_2:\text{Yb}$
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de las películas de TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{Er}$, y $\text{TiO}_2:\text{Yb}$

Justificación

En el presente trabajo se desarrollaron películas delgadas de TiO_2 dopadas con erbio e iterbio con el objetivo de mejorar sus propiedades fotocatalíticas. El haber elegido al óxido de titanio como catalizador radica en las propiedades y cualidades que ha demostrado (Kment, y otros, 2010), y lo ha convertido en uno de los mejores y más usados semiconductores para la degradación fotocatalítica, ya que puede catalizar una gran variedad de reacciones y contaminantes orgánicos e inorgánicos.

La eficiencia fotocatalítica del óxido de titanio radica principalmente en dos procesos: las reacciones redox de las especies adsorbidas por los portadores foto-excitados y a la recombinación de pares electrón-hueco (Ozawa, y otros, 2014). El TiO_2 presenta una baja tasa de recombinación (Kapusuz, Park, & Ozturk, 2013); lo que se busca en este trabajo de investigación, es mejorar la actividad fotocatalítica por medio del dopaje ya que se ha demostrado que la incorporación de impurezas reduce la tasa de recombinación e incrementa el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico (Linsebigler, Lu, & Yates Jr.,

1995). Como elemento dopante se propone el uso de erbio e iterbio debido a que en estudios recientes, las tierras raras han demostrado extender el espectro de absorción, incrementar la eficiencia de la transferencia de carga, disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón hueco y aumentar las vacantes de oxígeno y la hidroxilación en la superficie (Wang, Li, Kang, Wang, & Yu, 2016) (Bellardita, y otros, 2011) (Jun, y otros, 2015).

Los métodos y técnicas empleados en este trabajo para realizar las películas tienen varios puntos a favor ya que, se emplea un método no tóxico para realizar la solución, además, junto con la técnica de depósito, son fáciles de implementar, no requieren de una infraestructura costosa, ni de aparatos o instrumentos muy sofisticados; todo esto hace que el desarrollo de las películas sea de muy bajo costo y con mayor facilidad para ser reproducible (Gillen-Santiago, Mayén, Torres-Delgado, & Castanedo Pérez, 2010).

Hipótesis

La incorporación de erbio (Er) y de iterbio (Yb) en la estructura cristalina del TiO_2 incrementará la actividad fotocatalítica de las películas delgadas depositadas por la técnica de spin-coating.

CAPITULO 1

Marco Teórico

1.1. Tratamiento de aguas

A partir de la década de los años 60 se ha venido empleando el término de contaminación de agua, debido a que se pensaba que este líquido era un recurso natural abundante e infinito, pero del 100% del agua que existe en el planeta, solo el 3% es agua dulce y de este porcentaje, solo el 0.6% es apta para consumo humano (FEA, 2006), (de la Peña, Ducci, & Zamora, 2013). El crecimiento demográfico, la urbanización, la sobreexplotación de los recursos y los malos hábitos que se tienen en el manejo de la misma, han originado la contaminación de la mayoría de las fuentes de agua y la crisis hídrica que actualmente se tiene debido a que es necesario satisfacer una demanda cada vez mayor de agua de calidad suficiente para cubrir las necesidades.

1.1.1 Aguas residuales

Para entender mejor la problemática que se tiene debemos definir que es la contaminación del agua, así como los procesos de tratamiento que se usan en la actualidad. Cuando el ser humano utiliza el agua en la casa, industria u oficina y se incorpora un producto de deshecho, el líquido resultante recibe el nombre de agua residual, esta puede contener infinidad de contaminantes tales como: materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y microorganismos (coliformes totales y fecales), metales y derivados de hidrocarburos, todos estos provenientes de desechos humanos, restos de comida, aceites, productos para la limpieza y químicos (Osorio Robles, Torres Rojo, & Sánchez Bas, 2010).

La clasificación de las aguas residuales se encuentra en función de las características que se den en cada población, industria y del sistema de recolección que se emplee, logrando clasificarse de la siguiente manera (Ramalho, 1996), (Noyola, Morgan Sagatume, & Güereca, 2013):

- **Aguas residuales domésticas,**
- **Infiltraciones y aportaciones incontroladas.**
- **Aguas pluviales**
- **Aguas de complejos industriales u hospitalarios.**

La importancia de la materia orgánica radica en su degradabilidad. En función a ésta y a los límites de vertido serán los tratamientos que se deban realizar a las aguas residuales.

1.1.2. Procesos de tratamiento de aguas residuales

Los procesos de tratamiento que se le dan al agua residual son muy variados y comprenden, desde el retiro de materiales sólidos en una primera instancia, hasta tratamientos con microorganismos y productos químicos para darle la pureza y calidad de un agua apta para uso humano. A continuación se presenta la clasificación convencional de los procesos de tratamiento de aguas residuales (Muñoz Cruz, 2008), (Noyola, Morgan Sagatume, & Güereca, 2013).

- Pretratamiento
- Tratamiento primario.
- Tratamiento secundario.
- Tratamiento terciario o avanzado.

1.2. Procesos de oxidación avanzados

La mayor parte de los tratamientos terciarios como son micro y ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción con carbón activo, etc., no son suficientemente eficaces para proporcionar agua con un grado de pureza requerido por norma. Es por ello que se utilizan tratamientos a los cuales se les denomina, procesos de oxidación avanzada (POA).

Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por el uso de oxidantes (químicos), por la producción de radicales $\text{OH}\cdot$ altamente reactivos y con un elevado potencial de oxidación, además de operar en condiciones de temperatura y presión ambiente, dando como resultados la mineralización completa de los contaminantes hasta llegar a carbón, CO_2 y agua con componentes orgánicos transformados a productos inocuos.

Dentro de las ventajas que tienen estos procesos son: (Urkiaga Guinea, Gómez Resa, Gutiérrez Ruiz, & de las Fuentes Intxausti, 2000). (Muñoz Cruz, 2008)

- Alto potencial para realizar una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos.
- Altamente reactivo con la mayoría de compuestos orgánicos.
- Tecnología limpia debido a que los reactivos utilizados se descomponen resultando en productos inocuos.

- Consumen menor energía que otros métodos y se está trabajando para que la energía utilizada sea sustituida por fuentes renovables.
- Sistemas de tratamientos modulares, compactos y totalmente automatizables permitiendo la posibilidad de operar de forma continua o discontinua.

1.2.1 Clasificación de procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos (Osorio Robles, Torres Rojo, & Sánchez Bas, 2010).

Homogéneos

❖ Con aporte de energía:

- Energía derivada de radiación ultravioleta (UV):
 - Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV).
 - Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV).
 - Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$).
 - Foto-fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).
- Energía procedente de ultrasonidos (US):
 - Ozonización y ultrasonidos (O_3/US).
 - Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H_2O_2/US).
- Electroquímica
 - Oxidación electroquímica.
 - Oxidación anódica
 - Electro-fenton.

❖ Sin aporte de energía:

- Ozonización en medio alcalino ($O_3/OH\cdot$)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2 y $(O_3/H_2O_2/OH\cdot)$).
- Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}).

Heterogéneos.

- Ozonización catalítica (O_3/Cat)
- Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)
- Fotocatálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$).

De todos estos métodos la fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos que ha despertado la atención y ha comenzado a tomar mayor relevancia debido a que ha demostrado ser un método efectivo y controlado en la oxidación de compuestos inorgánicos, así como la reducción y mayor mineralización de contaminantes orgánicos (Malato Rodriguez & Blanco Galvez, 2006)

1.2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que implica la generación de radicales hidroxilo por medio de una reacción fotoquímica acelerada. La superficie de los semiconductores dispersos heterogéneamente proporciona un entorno fijo para influenciar la reactividad química de un amplio rango de contaminantes (adsorbatos) y un medio para iniciar las reacciones de óxido-reducción (redox) inducida por la luz; la cuales se producen de forma simultánea. Se asume que el oxígeno molecular funge como agente oxidante. La luz incidente que activa esta secuencia normalmente se encuentra en el rango de la longitud de onda visible o en rangos de menor energía como el ultravioleta. (Fox & Dulay, 1993) (Hincapié Mejía, Ocampo, Restrepo, & Marín, 2011), (Ozawa, y otros, 2014).

Dentro de las ventajas que se obtienen al trabajar con la fotocatalisis heterogénea están (Martínez Domínguez, 2014):

- El proceso se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión ambientales
- La oxidación de los contaminantes en CO₂ y otras especies inorgánicas es completa.
- El oxígeno necesario para la reacción puede obtenerse directamente de la atmosfera.
- La mayoría de los catalizadores son baratos, inocuos y pueden ser reutilizados.
- El catalizador puede ser soportado en diferentes tipos de matrices inertes.

La destrucción o remoción de los contaminantes se lleva a cabo entre la superficie del semiconductor en estado excitado y la solución. Cabe señalar que el catalizador no sufre alteración ni se consume en la reacción por lo cual es reutilizable.

Las reacciones de la fotocatalisis heterogénea se pueden describir en cinco etapas (Angeles de la Cruz, 2012):

1. Difusión de las moléculas de los reactivos hasta la superficie del sólido
2. Adsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.
3. Reacción química entre uno o varios de los reactivos adsorbidos y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie.
4. Desorción de los productos de la superficie
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

Se mantiene la idea de que los radicales hidroxilos son las principales especies oxidantes que generan la fotooxidación de los compuestos orgánicos. A continuación se hace una descripción de los procesos químicos que ocurren para su generación.

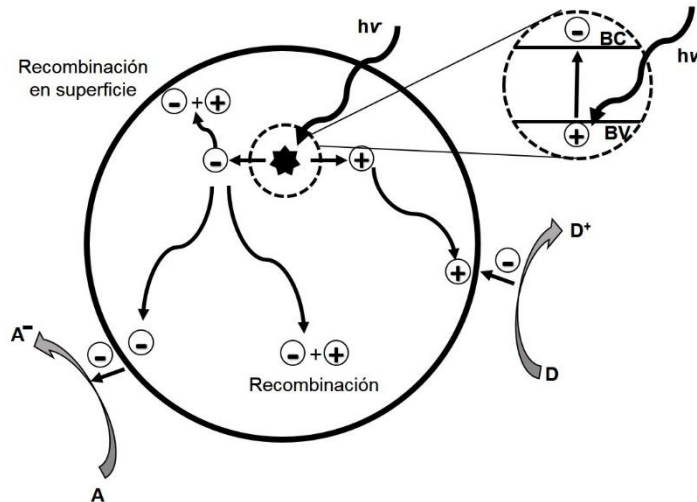
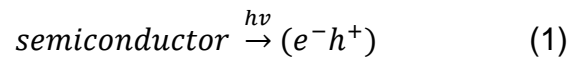


Figura 1. Esquema del proceso catalítico.
Fuente: (Linsebigler, Lu, & Yates Jr., 1995)

La foto-excitación con una energía mayor que la brecha de energía promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando una vacancia electrónica (hueco, h^+) en el borde de la banda de valencia. El hueco es, una vacancia de electrones altamente localizada en la estructura de la partícula semiconductor irradiada. Este hueco también puede ser identificado como una entidad química, como, un radical de estructura O^{\bullet} ligado o un radical OH asociado a la superficie en un óxido metal. Este hueco puede iniciar una transferencia interfacial de electrones adicionales u otras reacciones químicas en el adsorbato o, con los radicales OH alojados en los límites de la superficie; también se puede difundir por sí mismo en el solvente.

El electrón foto-generado (e^-) generalmente se relaja en el límite de la banda de conducción. El electrón, el cual tiene una movilidad de $1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{V}$, es rápidamente capturado a través de los localizadores de equilibrio en una trampa, seguido por una eventual recombinación con un hueco foto-generado en la superficie del semiconductor.

A diferencia de los metales, los semiconductores carecen de estados inter-banda continuos que asistan la recombinación de pares electrón-hueco. Esto asegura un tiempo de vida de los pares electrón-hueco suficientemente largo, lo cual permite a estas especies participar en la transferencia inter-facial de electrones. El acto de foto-excitación genera un par electrón-hueco equilibrado en los límites de las bandas de conducción y de valencia respectivamente. Los componentes de este par activados, cuando se transfieren a través de la interfase, son capaces de reducir y oxidar respectivamente un substrato adsorbido en la superficie, formando sobre la superficie un electrón donador oxidado y un aceptor de electrones reducido. Los huecos foto-generados dan lugar a la reacción de oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso



Cuando el semiconductor está en contacto con un electrolito que contiene una pareja redox, el nivel de Fermi del semiconductor se mueve para equilibrarse con el potencial de la pareja redox. El contacto entre el semiconductor y el electrolito establece una barrera Schottky. El campo eléctrico de la barrera induce una separación espacial entre el electrón (e^-) y el hueco (h^+) dirigiendo el (e^-) y el (h^+) foto-generados en direcciones opuestas, haciendo que las bandas se doblen en la superficie. Es en ese momento que el nivel de Fermi se mueve para equilibrarse con el potencial de la pareja redox. Los portadores de carga son dirigidos hacia los sitios de atrapamiento en la superficie, ya sea por difusión o migración, inducidos por el gradiente de carga espacial.

Cuando una partícula del semiconductor es excitada con la energía suficiente se crean pares electrón-hueco ($e^- h^+$) cuya vida media es de nanosegundos, en este tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies absorbidas. Si los pares ($e^- h^+$) no alcanzan a separarse y reaccionar, estos se recombinan y la energía se disipa, esta recombinación se puede dar en la superficie o al interior de cada partícula de semiconductor.

Si un hueco foto-generado emerge a la superficie del semiconductor, éste puede reaccionar con un substrato adsorbido por transferencia del electrón interfacial, asumiendo que el adsorbato posee un potencial redox para una reacción termodinámicamente permitida. Si se da el caso, un donante de electrones adsorbido se puede oxidar transfiriendo un electrón a un hueco foto-generado en la superficie, y un aceptor adsorbido puede ser reducido aceptando un electrón de la superficie. El hueco atrapado genera un radical catión $D^{+\bullet}$, y un electrón atrapado genera un radical anión $A^{\bullet-}$.

Estos iones radicales pueden participar en varias vías: pueden reaccionar químicamente entre ellos o con otros adsorbatos. Pueden recombinarse de vuelta por transferencia de electrón para formar el estado excitado de uno de los reactantes o gastar la energía de excitación por una vía no radiativa. Pueden difundirse desde la superficie del semiconductor y participar en reacciones químicas en toda la solución. El resultado final es la catálisis entre el oxidante y el reductor, dando lugar a la ruptura de las moléculas contaminantes hasta obtener como resultado final la producción de CO_2 , H_2O y ácidos diluidos como productos finales (Fox & Dulay, 1993).

1.2.3. Catalizador

Un catalizador es una substancia que provoca reacciones químicas con su presencia tomando parte activa en las reacciones, modificando la velocidad de la reacción sin ser alterado en el proceso (Carballo Suárez, 2002). Al proceso producido por un catalizador se le denomina catálisis (Chen & Mao, 2007).

En la fotocatálisis los catalizadores más utilizados son semiconductores, los cuales son sólidos cristalinos y los átomos que lo forman se encuentran unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. Los semiconductores se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos, los cuales son materiales a los cuales se les han añadido pequeñas porcentajes de impurezas (dopados); se pueden clasificar en tipo N, los cuales donan electrones de una manera más fácil; y los tipo P, son los que por medio del dopaje aportan más portadores de carga libres (huecos).

El espectro de energía de los electrones en este tipo de materiales, consiste en grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia y bandas de conducción respectivamente. Entre estas dos bandas existe una zona llamada banda prohibida o ancho de banda óptico (band gap) la cual es una región de estados prohibidos para los electrones,

en la que un electrón no puede permanecer debido a la ausencia de estados de energía (Martínez Domínguez, 2014).

Según (Arrayás & Trueba, 2007), se ha determinado que un semiconductor debe cumplir ciertas características para ser un catalizador ideal:

- Los productos deben ser formados con una elevada especificidad.
- El catalizador debe permanecer inalterado durante el proceso.
- Formar pares electrón-hueco, generados para la absorción de fotones de energía superior a la brecha de energía.
- No debe almacenar energía fotónica en los productos finales.

Estos materiales se comportan como aislantes a bajas temperaturas pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, pues al añadir energía elevando la temperatura son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material. En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red (Pulido, 2008). La resistividad de los materiales semiconductores es de 10^{-4} y 10^{10} Ωcm . (Shalimova, 1976), (Arrayás & Trueba, 2007). Hay que destacar que, para añadir o restar energía a un material semiconductor, además de temperatura, también se puede emplear luz, presión, un campo eléctrico o magnético.

A lo largo del tiempo se han probado múltiples semiconductores como catalizadores los cuales se enlistan en la Tabla 1, siendo el óxido de titanio el que ha presentado uno de los mejores resultados, ya que tiene buena eficiencia, además de ser biológica y químicamente inerte, poco costoso, resistente a la corrosión química y fotónica, es altamente foto-activo (Bellardita, y otros, 2011) (Chen & Mao, 2007). Al igual ha demostrado tener potencial para oxidar completamente una gran variedad de compuestos orgánicos incluyendo contaminantes orgánicos persistentes (Malato Rodriguez & Blanco Galvez, 2006) (Pal, Silva Gonzalez, Sanchez Mora, & Santiago, 2009).

Tabla 1. Brechas de energía de diversos materiales semiconductores utilizados para fotocatalisis

Semiconductor	Brecha de energía. (eV)
Diamante	5.4
TiO ₂	3.0-3.2
WO ₃	2.7
ZnO	3.2
SnO ₂	3.5
SrTiO ₃	3.4
Fe ₂ O ₃	2.2
CdS	2.4
ZnS	3.7
CdSe	1.7
GaP	2.3
GaAs	1.4
SiC	3.0

1.3. Óxido de titanio (TiO₂)

Con más de 40 años de investigación y desarrollo, el óxido de titanio (TiO₂) se ha convertido en el fotocatalizador más popular para resolver los problemas ambientales. Se han implementado diferentes métodos para sintetizar el TiO₂ a escala nanométrica y se ha empleado en varias aplicaciones que van desde fotovoltaicas y fotocatalíticas, hasta foto-electrocromicas y sensores. (Hagfeldt & Graetzel, 1995). En cuestiones ambientales se ha utilizado para la purificación de agua, conversión de CO₂ y para el control de contaminación de aire con resultados prometedores (Chen & Mao, 2007) (Kenarsari, y otros, 2013).

El titanio ocupa el noveno lugar en abundancia de los elementos que componen la corteza terrestre, está presente como óxido en la mayoría de los minerales y forma parte de los llamados metales de transición (Monroy Romero, 2012). En la naturaleza se encuentra mayoritariamente en combinaciones con oxígeno y hierro. En su combinación con oxígeno, tiene múltiples estados estables como óxidos (Ti₃O₂, Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, Ti₅O₉, TiO₂), siendo más estable el dióxido de titanio (TiO₂) (Angeles de la Cruz, 2012).

El óxido de titanio es un óxido metálico semiconductor tipo-n, con una amplia brecha de energía entre sus bandas (3.0-3.2 eV) lo cual hace necesaria la absorción de luz UV ($h\nu < 380$ nm) para formar el par electrón-hueco, esto permite aprovechar parte del espectro solar incidente sobre la tierra (5%) (Roper Vega & Flóres Castillo, 2015).

El óxido de titanio es un anfótero, ya que puede actuar como ácido o base según la sustancia con la que reacciona, esto hace posible la interacción con muchos ácidos y bases con características débiles, es químicamente muy estable y resistente al ataque de muchos reactivos orgánicos e inorgánicos, por otro lado, el TiO_2 puede ser disuelto en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico, es atacado y disuelto por mezclas de materiales alcalinos y ácidos. El punto de fusión de TiO_2 es de 1870°C , al encontrarse a altas temperaturas sufre cambios de color y de conductividad eléctrica, el punto de ebullición es de 2927°C .

El TiO_2 a presiones normales se encuentra en tres diferentes formas cristalinas polimórficas: anatasa (tetragonal, $a=b \neq c$), rutilo (tetragonal, $a=b \neq c$) y brookita (ortorrómbica, $a \neq b \neq c$). En todas las fases se tiene un átomo de titanio en el centro de un octaedro deformado, con átomos de oxígeno en las esquinas (TiO_6), la diferencia entre fases radica en el número de aristas que comparten de ese octaedro. En la red tetragonal anatasa cada uno de los octaedros comparte cuatro aristas. En la red tetragonal del rutilo cada TiO_6 comparte dos aristas opuestas formando una cadena de octaedros, y en el caso de la red ortorrómbica de la brookita, tres octaedros están conectados en las esquinas y uno más se une por tres aristas a los otros tres. Esto genera una densidad de masa diferente para cada fase, como se observa en la Figura 2 (Aguilar Franco, 2000), (Wang, He, Lai, & Fan, 2014).

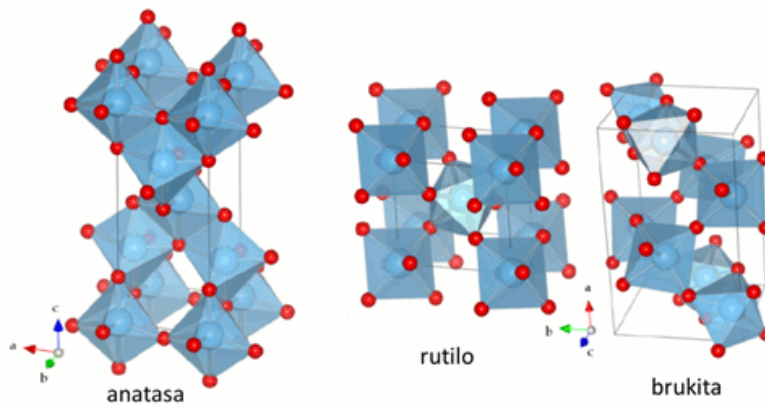


Figura 2. Fases del dióxido de titanio (TiO_2) <http://www.bo.emb-japan.go.jp/hp/04culture/02becas/academic/orlandoprieto/3.gif>

Las tres formas alotrópicas pueden prepararse de forma artificial, de estas, solo el rutilo se presenta de forma térmicamente estable. La transformación de la anatasa y la brookita a rutilo está fuertemente relacionada con la temperatura y también con algunas sustancias que pueden actuar como promotores o inhibidores de la transformación; la temperatura de transformación, tamaño de cristal y morfología de las fases depende de las características de la muestra, el

origen y estructura del precursor y las condiciones y métodos de preparación (Cabello Berdun, 2000). Cabe mencionar que la transformación de fase es irreversible. En la Tabla 2 se presentan los datos cristalográficos de las tres fases del TiO_2 .

Tabla 2. Características generales de las fases del óxido de titanio (TiO_2)

Fase	Rutilo	Anatasa	Brookita
Peso Molecular	79.890	79.890	79.890
Aristas compartidas (Z)	2	4	8
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
Grupo puntual	4/mmm	4/mmm	Mmm
Grupo espacial	$P4_2/mmm$	$I4_1/amd$	Pbca
Celda unitaria			
A(Å)	4.5845	3.7842	9.184
B(Å)			5.447
C(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Volumen de celda	62.07	136.25	257.38
Volumen Molar	18.693	20.156	19.377
Densidad (g/cm³)	4.2143	3.8995	4.123

De las tres fases más conocidas que posee el TiO_2 , el rutilo y la anatasa han demostrado tener buenas propiedades fotocatalíticas cuando se encuentran en presencia de luz ultravioleta, por lo cual tienen mayor importancia comercial y de investigación. En los estudios que se han realizado al óxido de titanio se ha demostrado que las propiedades pueden ser influenciadas por sus fases polimórficas, las cuales dependen directamente del método de síntesis, tratamiento térmico, composición, cinética de cristalización, estructura del precursor y de las impurezas (dopantes).

1.3.1. Impurezas (dopaje)

Dopar involucra la inclusión o sustitución de átomos foráneos dentro de la estructura para inducir nuevos estados electrónicos y nuevas transiciones ópticas que no se observan y no son propias del TiO_2 puro. La información que se ha obtenido derivado de trabajar con dopantes respecto a los detalles de los niveles atómicos del dopante, la solubilidad para que éste sea sustitucional o intersticial y los efectos o cambios que ocurren en las propiedades ópticas cuando los límites de solubilidad se cruzan, es muy ambigua y depende en gran medida de él tipo de dopante empleado (Henderson, 2011). El nivel de influencia local o extendida del dopante también juega un papel muy importante en las propiedades del TiO_2

y la utilidad de los portadores de carga resultantes (Serpone, 2006), (Wang, He, Lai, & Fan, 2014).

La respuesta óptica de la mayoría de los materiales está determinado en gran medida por su estructura electrónica. Las propiedades electrónicas de un material están fuertemente relacionadas a su composición química (naturaleza química de los enlaces entre los átomos o iones), sus arreglos atómicos y sus dimensiones físicas (confinamiento de portadores).

La composición química del óxido de titanio puede ser alterada por medio de la inclusión de impurezas. Los componentes, el metal (titanio) o el oxígeno pueden ser reemplazados para modificar o alterar las propiedades del material. En este reemplazo es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del TiO_2 y generar cambios favorables en la estructura electrónica. Teóricamente resulta ser más fácil sustituir el catión Ti^{4+} en el óxido de titanio con otros materiales que reemplazar el anión O^{2-} con otros aniones, debido a las diferencias en los estados de carga y los radios iónicos (Chen & Mao, 2007), (Zhang, Xu, Zhu, & Liu, 2015).

El óxido de titanio en fase anatasa como ya se mencionó anteriormente presenta mejor actividad fotocatalítica en comparación con otros materiales pero tiene algunos factores que limitan su potencial para realizar una eficiente fotocatalisis; dentro de estos factores se encuentran: una alta recombinación ya que se ha demostrado que el 90% de los pares electrón–hueco (e^-/h^+) foto-generados se recombinan rápidamente después de la excitación, lo cual representa un rendimiento cuántico menor al 10%. La rápida recombinación ésta en competición con las reacciones de descomposición de contaminantes. Además el TiO_2 requiere de la aplicación de luz con una gran energía, esta absorción corresponde al espectro de luz UV el cual se encuentra entre los ~380 y ~400 nm, causando una velocidad de reacción lenta. (Mathews, Corte Jacome, Morales, & Toledo Antonio, 2009) (Ramos Gutierrez, Mathews, & Silva Martinez, 2013).

Para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 se han realizado múltiples investigaciones para incorporar numerosos materiales, la lista es extensa, la mayor parte de los materiales que se han utilizado para dopar al TiO_2 son metales nobles, metales de transición y no metales.

1.3.2. Síntesis de óxido de titanio

Debido a que el óxido de titanio ha llegado a ser el fotocatalizador más popular para resolver los problemas ambientales, se han realizado diferentes métodos para sintetizarlo a escala nanométrica, debido a que el óxido de titanio en gran volumen (bulk) tiene poca habilidad fotocatalítica en comparación al TiO_2 en escala nanométrica ya que presenta una relación superficie-volumen muy alta, un incremento en el número de portadores deslocalizados en la superficie, mejor transporte de carga y tiempo de vida brindado por la diversidad de características que puede presentar este material, además de una eficiente contribución en la separación de los electrones y huecos foto-generados.

Por esto es importante controlar el tamaño de partícula, la forma y la distribución del óxido de titanio preparado. Una gran variedad de nano-estructuras han sido preparados, en forma de nanopartículas, nanotubos, nanobastones, nanofibras; la forma obedece a las características deseadas. Estas estructuras se pueden hacer a través de varios métodos de preparación como: sol-gel, síntesis hidrotérmica o solvotérmica, oxidación anódica, síntesis asistida por microondas, micro-emulsión reversible, oxidación directa, sono-química, depósito químico o físico en fase vapor, por electro-deposición y por síntesis de micela inversa (Wang, y otros, 2013) (Chrysicopoulou, Davazoglou, Trapalis, & Kordas, 1998). (Chen & Mao, 2007) (Tseng, Lin, Chen, & Chu, 2010).

El método sol-gel es considerado una de las técnicas más eficientes, simples y económicas en comparación a las mencionadas anteriormente ya que se pueden fabricar películas delgadas poli-cristalinas, transparentes, de alta pureza, con una gran homogeneidad y uniformidad sobre cualquier sustrato y en grandes áreas, además de ser una técnica que no utiliza vacío ni altas temperaturas (Bensouici, y otros, 2015).

Esta técnica conjuntamente ofrece otras ventajas como: excelente control de la estequiometría del precursor en solución, fácil modificación de los componentes, posibilidad de personalizar la microestructura y facilidad para introducir varios grupos funcionales (Senthil, Muthukumarasamy, Agilan, Thambidurai, & Balasundaraprabhu, 2010). La mayoría de las veces se apoya de las técnicas de spin o dip-coating para depositar el sol sobre algún sustrato.

1.3.2.1. Método sol-gel

Es el nombre dado a un gran número de procesos que involucran una suspensión o sol, el cual se transforma en un gel. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de rango corto. Por lo cual un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

En un proceso de sol-gel regular, una suspensión coloidal es formada por reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores, los cuales por lo general son sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos de metales como los alcóxidos metálicos. En estos procesos M-OH-M o M-O-M, los enlaces son establecidos entre los átomos metálicos (M) de las moléculas precursoras generando óxidos o hidróxidos (Wang, He, Lai, & Fan, 2014). La completa polimerización y la pérdida de solventes permite la transición de un sol líquido a una fase sólida en gel (Chen & Mao, 2007).

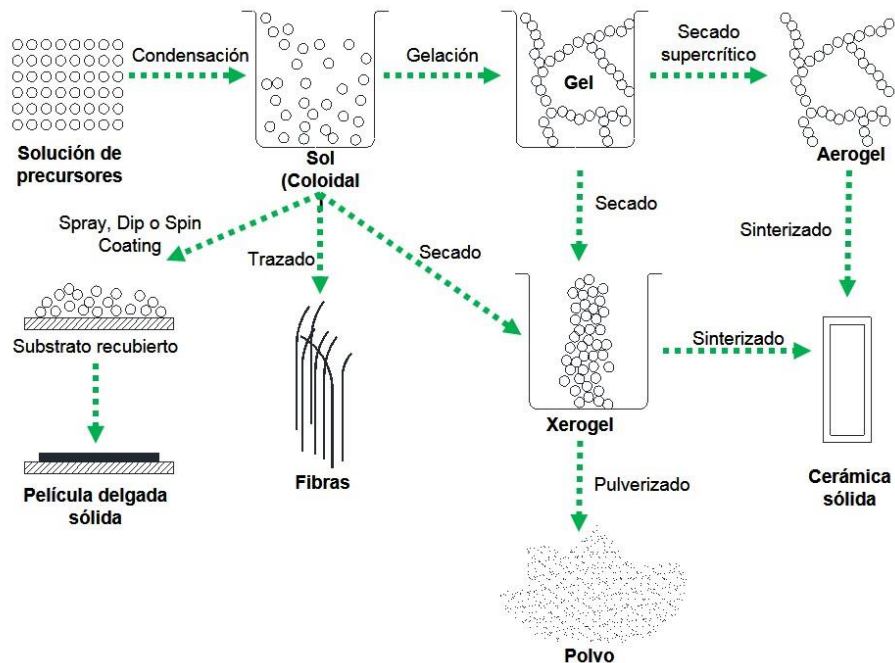
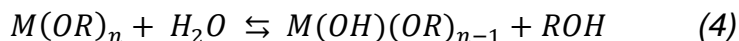


Figura 3. Productos derivados de los procesos de la técnica de sol-gel.

El método sol-gel presenta varias etapas dentro de las cuales se pueden enumerar la hidrólisis y condensación, gelación, envejecimiento, secado y sinterización, estas etapas se pueden observar en la Figura 3 y se describen a continuación.

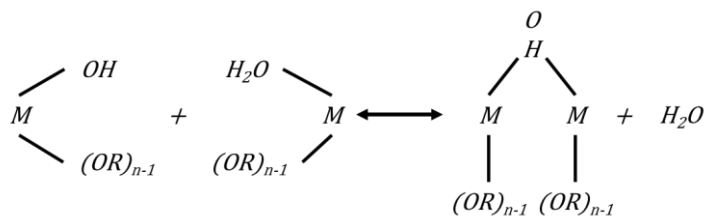
a) Hidrólisis y condensación

En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico $M(OR)_n$ interacciona con el agua usando como solvente un alcohol, éste aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. De manera general se puede describir en la reacción (4) (Brinker, Frye, Hurd, & Ashley, 1991), (Reyes Gómez, 2003):

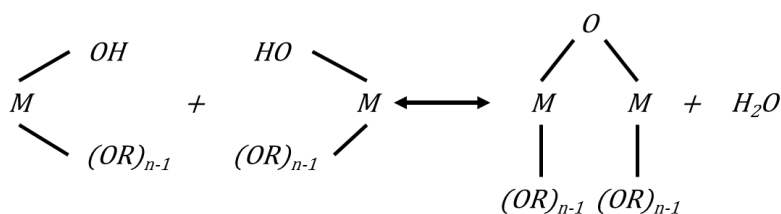


La reacción de hidrólisis tiene lugar por el ataque nucleófilo de átomos de oxígeno de la molécula de agua sobre los átomos metálicos del alcóxido de partida. De la hidroxilación continua el proceso de policondensación, en el cual tal se eliminan las moléculas de agua o alcohol. Esto puede ser por dos procesos, olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes de oxígeno). Lo cual se describe en las reacciones (5) y (6) (Rojas Cervantes, 2015):

Olación (5):



Oxolación (6):



Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi ($M-OR$), grupos hidroxilo ($M-OH$) y grupos metaloxano ($M-O-M$). Las reacciones de este tipo de condensación son reacciones de sustitución o adición nucleófila, dependiendo si el número de coordinación preferente del metal este o no satisfecho (Rojas Cervantes, 2015).

La reacción de hidrólisis no requiere del empleo de ningún catalizador, éstos se suelen utilizar para aumentar la velocidad de reacción. La catálisis puede ser ácida o básica, en función de la naturaleza del catalizador. La velocidad y la extensión de la reacción de hidrólisis están condicionados por la fortaleza y concentración del catalizador. El catalizador ácido más utilizado es el ácido clorhídrico, aunque también se utilizan otros como el ácido acético o el fluorhídrico (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008).

b) Gelación

Las reacciones de hidrolisis y condensación permiten el crecimiento de grupos que eventualmente colisionan y se unen entre sí en un gel. Una idea general de la gelación es que los clúster o grupos crecen por la condensación de polímeros o la agregación de partículas hasta que estos grupos colisionan, entonces, las uniones se forman entre los grupos para producir un único clúster gigante llamado gel. El clúster gigante crece a través de todo el recipiente que lo contiene. Al momento en que el gel se forma, muchos clúster están presentes en fase sol, entrelazado pero no unido al clúster principal; con el tiempo, los clúster que se encuentran separados se comienzan a conectar progresivamente a la red y la rigidez del gel incrementa. De acuerdo con esta explicación, el gel aparece cuando el último enlace es formado entre dos grandes clúster para formar un único clúster final. Este último enlace no es diferente a los demás que se forman antes o después del punto de gel, excepto que es el responsable del comienzo de la elasticidad debido a que se crea una red sólida continua (Brinker & W, 1990), (Levy & Zayat, 2015). El gel consiste en una red sólida que se ha ido formando por la unión de partículas o cadenas poliméricas individuales y que continúa su crecimiento mientras exista la posibilidad de seguir añadiendo partículas o grupos a la macromolécula.

c) Envejecimiento

La palabra envejecimiento se aplica a los procesos de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos pueden ser transformaciones de fase dentro de la fase sólida o líquida. En el paso de envejecimiento la estructura y las propiedades de la red formada continúan cambiando hasta el punto en que se obtiene la densidad del gel buscada.

Las reacciones químicas que causan la gelación continúan aun después del punto de gel, produciendo fortalecimiento, endurecimiento y encogimiento de la red. Los procesos de disolución y re-precipitación pueden alterar la estructura del poro, y la separación puede ocurrir en mezclas de fases sólido-líquido, líquido-

líquido o sólido-sólido. Estos cambios tienen un profundo efecto en los subsecuentes procesos de secado y sinterización.

El proceso de envejecimiento también llamado sinéresis, mantiene la solución con una viscosidad constante, durante un periodo de tiempo del orden de horas o días. La fuerza del gel depende del tiempo de envejecimiento y debe desarrollarse suficiente fuerza para resistir el agrietamiento durante el secado (Brinker & W, 1990).

Los procesos de cambio durante el envejecimiento y después de la gelación se pueden categorizar como: poli-condensación, engrosamiento y fase de transformación. La polimerización es el incremento en la conectividad de la red producida por las reacciones de condensación. Estas reacciones continúan por meses a temperatura ambiente; la velocidad de reacción es dependiente de la temperatura, la concentración y del pH de la solución (Rahaman, 2007).

La sinéresis es la contracción de la red del gel resultando en la expulsión de líquido de los poros y se cree que es causado por las mismas reacciones de condensación que producen la gelación, esto crea al igual nuevos enlaces químicos por poli-condensación y la tendencia a reducir la enorme interfase sólido-líquido.

d) Secado

El proceso de secado de un material poroso puede ser dividido en diferentes etapas, descrito el libro sol-gel science (Brinker & W, 1990): primero el cuerpo se contrae en una cantidad igual al volumen del líquido que se evapora, y la interfase líquido-vapor se mantiene en la superficie exterior del cuerpo. La segunda etapa comienza cuando el cuerpo empieza a ser más rígido reduciendo el tamaño y el líquido se queda en el interior, dejando los poros llenos de aire cerca de la superficie. Incluso aunque el aire invada los poros, una película líquida continua soporta el flujo al exterior, la evaporación continúa ocurriendo en la superficie del cuerpo. Eventualmente, el líquido llega a ser aislado en bolsas y el secado puede proceder solo por evaporación del líquido dentro del cuerpo y la difusión del vapor hacia afuera. (Brinker & W, 1990).

El secado del gel convierte el hidrogel o alco-gel en un sólido poroso, y esto generalmente se lleva a cabo por evaporación del solvente o secado supercrítico. El secado por evaporación (el cual permite dos opciones, en atmósfera inerte o en atmósfera oxidante), produce xerogeles (Aparicio, Jitianu, & Klein, 2012).

Una propuesta más eficiente, que permite una conservación completa de la textura de los geles húmedos es por medio del secado supercrítico, produciendo aerogeles. Existen dos métodos para producir aerogeles que son los más usados en la práctica: uno es la emisión de disolventes supercríticos y el otro es la extracción supercrítica. El primer método implica ajustar el gel húmedo a la temperatura y presión correspondientes al estado supercrítico de la fase líquida, seguido por su liberación lenta. El segundo método consiste en extraer la fase líquida del gel húmedo pasando un flujo de fluido supercrítico, CO₂ o N₂O que disuelva y extraiga el líquido en el gel (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008).

Los aerogeles tienen la ventaja de presentar áreas superficiales mucho más grandes que los xerogeles, debido a que después del secado, el sólido sigue conservando la misma estructura del gel, mientras que en el secado convencional la presión generada por el efecto capilar en los poros de la estructura del gel hace que la estructura colapse y se obtengan partículas más grandes, por lo tanto se pierde una gran parte del área superficial y con ello la probabilidad de encontrar un mayor número de defectos en la superficie del material. (López P. E., 2012).

e) Sinterización

La sinterización es un proceso de densificación impulsado por la energía interfacial. La materia se mueve por un fluido o difusión viscosa y en su camino elimina la porosidad, de ese modo puede reducir el área interfacial sólido-vapor. En los geles, esa área es enorme, por lo cual la fuerza utilizada es lo suficientemente grande para producir la sinterización a bajas temperaturas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos (Brinker & W, 1990).

Para producir un vidrio a partir del gel seco se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente, esto para remover partículas volátiles que permanecen en el gel y para eliminar su porosidad. Las altas temperaturas involucradas generalmente destruyen cualquier molécula inorgánica incorporada.

Este tratamiento térmico también es llamado calcinación, y se puede realizar en atmósfera de aire u otro gas, como se mencionó antes, con esto se trata de eliminar los poros del gel. La temperatura de calcinación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de estos y el área superficial (López P. E., 2012).

A modo de resumen se enlistan las múltiples ventajas que proporciona el método sol-gel para realizar la solución coloidal base, de la cual se obtuvieron las películas que se elaboraron:

- Los precursores alcóxidos son fáciles de purificar.
- Los materiales obtenidos tienen una gran homogeneidad.
- Es fácil introducir nuevos elementos en la red (dopar).
- Permite el control químico de las reacciones.
- La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.
- La densificación de sólidos inorgánicos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- La viscosidad del producto puede ser controlada.
- Existe una alta pureza en el producto final.
- Se puede obtener una distribución de poro bien definida.
- Capacidad para formar materiales de gran área superficial a bajas temperaturas, la cual se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción.
- Control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido.
- Se puede preparar en una sola etapa catalizadores con soportes metálicos, lo cual permite economizar en su preparación.
- El soporte determina la dispersión y estabilización del metal activo y tiene un área superficial específica que se puede regular controlando su tamaño de partícula y porosidad (Aguilar Franco, 2000), (Niederberger & Pinna, 2009).

1.3.3. Técnicas de depósito

Uno de los aspectos más importantes del proceso de sol-gel, antes de la gelación, es que la solución coloidal es ideal para preparar películas delgadas por varios procesos comunes como la inmersión (dipping), centrifugación (spinning), atomización (spraying). Comparado con procesos de formación de películas delgadas convencionales como deposición por vapor químico (CVD), evaporación o sputtering, la formación de películas por sol-gel requieren menor equipamiento y son menos costosas lo cual le da mayor ventaja sobre las otras técnicas de depósito, además de poder controlar con precisión la microestructura de las películas depositadas y la reproducibilidad que se logra utilizando esta técnica (Brinker & W, 1990).

El empleo de una técnica en particular depende de las características a lograr (espesor, simetría, fases), las características de los precursores (tipo de moléculas y solventes empleados) y la aplicación final que se le dará al producto final. Además, para poder obtener mejores resultados se debe de tener un control en el proceso de depósito por lo cual la disolución precursora del gel debe de tener una alta solubilidad de los precursores, buena fluidez, propiedades constantes respecto al tiempo, buena relación de humedad con el sustrato, una gelificación sin precipitación heterogénea y buena adherencia al sustrato durante su transformación a óxido.

Para la obtención de películas delgadas de recubrimiento, el depósito del líquido se realiza mientras éste sigue siendo sol, y no ha superado el tiempo para la gelación. Con esto se consigue que la adhesión entre el sustrato y recubrimiento sea mayor, evitando agrietamiento o pérdida de la película por des-unión.

1.3.3.1. Spin coating

La técnica de spin coating, es un proceso simple y sencillo para depositar películas delgadas en una gran variedad de sustratos. El proceso involucra el depósito de una pequeña cantidad de solución (sol) sobre el centro del sustrato (sujetado la mayoría de las veces con la ayuda de vacío) el cual rota a gran velocidad (típicamente por encima de las 3000 rpm). La aceleración centrípeta provoca que la solución se esparza, y eventualmente salga de los bordes del sustrato dejando una película delgada uniforme y homogénea de la solución utilizada sobre la superficie (Aegerter & Mening, 2004).

El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la solución empleada (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) y los parámetros utilizados para el proceso de depósito. Los factores como la velocidad de rotación final, aceleración y extracción de vapores contribuyen a como se definirán las propiedades finales de las películas.

(Brinker, Frye, Hurd, & Ashley, 1991), mencionan que el proceso de spin-coating puede ser dividido en cuatro etapas (Figura 4): depósito, spin-up (giro), spin-off (división) y evaporación. Cabe mencionar que la evaporación viene acompañada de otras etapas. Un exceso de solución es dispensado sobre la superficie durante la etapa de deposición. En la etapa de giro (spin-up), la solución fluye radialmente hacia afuera, impulsada por fuerzas centrífugas. En la etapa de división (spin-off), el exceso de solución fluye hacia los perímetros del sustrato y lo deja en forma de pequeñas gotas. Conforme la película se va adelgazando, la velocidad

de remoción de excesos de solución por spin-off va disminuyendo, debido a que mientras más delgada es la película, mayor es la resistencia al flujo y también porque la concentración de componentes no volátiles aumenta elevando la viscosidad. En la cuarta etapa, la evaporación pasa a ser el mecanismo primario de adelgazamiento de la película formada.

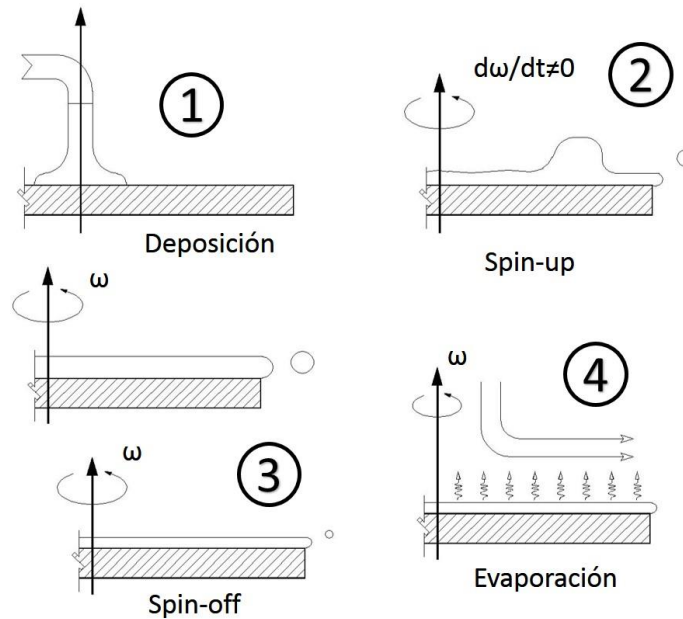


Figura 4. Procesos de depósito por la técnica de spin-coating

Uno de los factores más importantes del método de spin coating es la reproducibilidad. Sutiles variaciones en los parámetros que definen el proceso pueden dar como resultado variaciones drásticas en la película formada. Otras de las ventajas que ofrece esta proceso es que las películas formadas por soluciones (líquidas) tienden a ser uniformes en espesor durante la etapa de división (spin-off) y, una vez uniformes, permanecen constantes. Esta tendencia surge debido al balance entre las dos fuerzas principales: fuerza centrífuga, la cual conduce el fluido radialmente hacia afuera, y la fuerza de viscosidad (fricción), la cual actúa radialmente hacia adentro. Durante la etapa de spin-up, la fuerza centrífuga supera la fuerza de gravedad, y el adelgazamiento acelerado reduce todas las fuerzas de inercia que no sean de fuerza centrífuga (Brinker & W, 1990).

CAPITULO 2

Depósito de películas de TiO₂ dopadas con tierras raras.

2.1. Síntesis de TiO₂

Las películas delgadas de TiO₂ hechas en este trabajo de tesis partieron de una solución coloidal realizada por el método de sol-gel, en la cual se utilizó como precursor butóxido de titanio (Ti(OC₄H₉)₄), como disolvente alcohol etílico absoluto, como catalizador ácido clorhídrico y agua desionizada para realizar la hidrólisis. El proceso se puede observar en la Figura 5 y se explica a continuación:

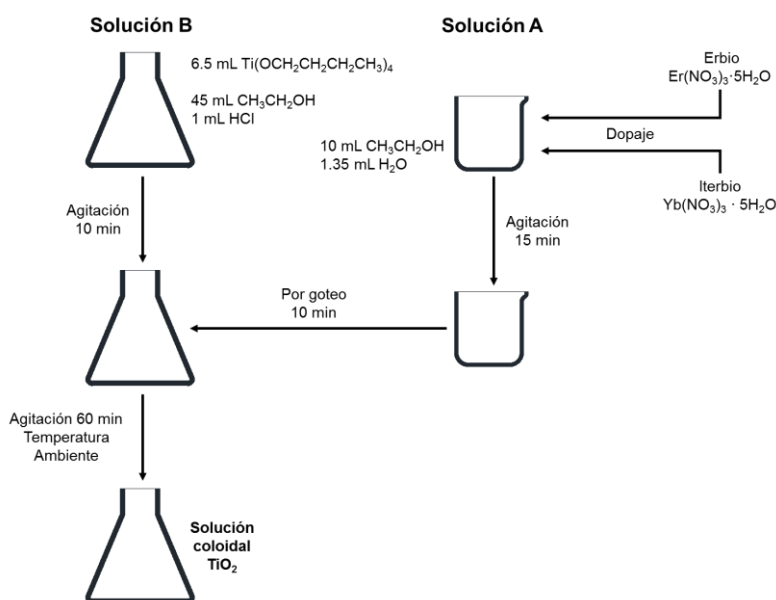
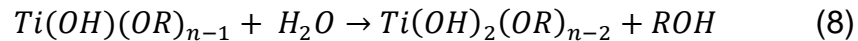
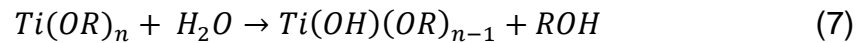


Figura 5. Diagrama de la síntesis por sol-gel de TiO₂

El proceso de síntesis se divide en dos soluciones, la primera (solución A) comienza agregando 10 mL de alcohol etílico a un vaso de precipitado y 1.35 mL de agua desionizada; se pone en agitación por 15 min con ayuda de una parrilla y un agitador magnético. La segunda (solución B) se realiza en un matraz donde se agrega 20 mL de alcohol etílico, 6.5 mL de butóxido de titanio, 1 mL de ácido clorhídrico y el resto del alcohol etílico. Esta solución se pone en agitación por 10 minutos.

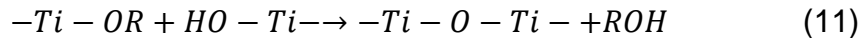
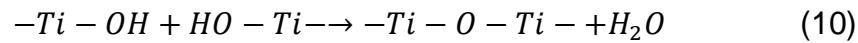
El siguiente paso consiste en mezclar las dos soluciones anteriores, esto se logra agregando la solución A por medio de goteo a la solución B que contiene el butóxido. El goteo dura aproximadamente 10 min. Una vez incorporada toda la solución de agua con alcohol, se deja en agitación a temperatura ambiente por una hora. Los mecanismos de reacción que se presentan en las reacciones 7 a 11 (Wang, He, Lai, & Fan, 2014):

Las reacciones de hidrólisis



La reacción es continua $\rightarrow Ti(OH)_n$ (9)

Las reacciones de poli-condensación:



2.1.1. Incorporación de tierras raras (dopante).

La elección de impurificar el óxido de titanio con tierras raras tiene como base los estudios y análisis que se han estado realizando en los últimos años por varios investigadores, en donde se conoce que los lantánidos con la configuración de electrón $4f$ pueden formar complejos con varias bases de Lewis en la interacción de estos grupos funcionales con los orbitales- f (Jun, y otros, 2015) (Bellardita, y otros, 2011). La incorporación de tierras raras puede inhibir la combinación de los pares electrón-hueco que se da en el óxido de titanio y extender la absorción de la luz, de esta forma se puede incrementar la actividad fotocatalítica en luz visible. Esta mejora que proporcionan las tierras raras se puede atribuir al incremento de oxígenos vacantes y grupos hidroxilo en la superficie del óxido de titanio (Ramya, y otros, 2013) (Shi, Zhang, An, Li, & Wang, 2012).

En este trabajo se incorporó erbio (Er) (rad. iónico: 0.89 (+3) Å; rad atómico: 1.78 Å) e iterbio (Yb) (rad. iónico: 0.86 (+3) Å; rad atómico: 1.94 Å), apoyados en la idea que se cuenta con poca información de estos materiales en combinación con el óxido de titanio (Ti)(rad iónico: 0.80 (+2) Å, 0.68 (+4) Å), (O2) (rad iónico: 1.40 (+2) Å); además, es un tema relevante para futuras publicaciones. Se utilizaron sales pentahidratadas de erbio $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y pentahidratadas de iterbio $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ se calculó el porcentaje de dopaje en relación a la cantidad de titanio que se utilizó para la síntesis (6.5 ml), tomando los pesos moleculares y la pureza de los materiales y así determinar la cantidad de gramos por porcentaje de dopante. En la Tabla 3 se presentan los porcentajes calculados para cada tierra rara:

Tabla 3. Porcentajes de dopaje de erbio e iterbio utilizados para impurificar el óxido de titanio (TiO₂)

Dopaje (%)	Iterbio (grs)	Erbio (grs)
0.5	0.0259	-
1	0.0517	0.0821
2	0.1035	0.1642
3	-	0.2463
4	0.2070	-

La incorporación de dopaje se realizó en la solución A conformada por 10 mL de alcohol y 1.35 mL de agua desionizada, esta solución se mantuvo en agitación por 15 minutos, hasta que la sal se disolviera por completo.

2.2. Películas de TiO₂

Para obtener el óxido de titanio en forma de película delgada se realizó el depósito de la solución coloidal sobre un sustrato que soportara el tratamiento térmico posterior (500°C-1h) para la obtención de la fase deseada. El vidrio utilizado comienza a sufrir deformaciones a partir de los 564°C.

2.2.1. Substrato

Se escogió como soporte para la película un vidrio comercial transparente marca Corning de 2.5x7.5 cm con un espesor de 0.8-1.1 mm; para realizar los depósitos por spin coating y obtener una mejor homogeneidad en la película, el sustrato se fraccionó en segmentos cuadrados de 2.5x2.5 cm.

Una vez que se obtuvo el sustrato cuadrado se realizó el lavado para eliminar cualquier suciedad o grasa que pudieran traer los cristales. El lavado se llevó a cabo con jabón alcalino y se cuidó que fuera de los dos lados del sustrato. Para retirar el jabón se enjuagó con agua de la llave y se sometió cada sustrato a un enjuague de tres pasos en los cuales se utilizó agua desionizada en el primer paso y alcohol etílico en los dos siguientes para eliminar cualquier residuo de agua.

Por último, para mantenerlos limpios, aislados y listos para usarse se colocaron dentro de un recipiente lleno de alcohol etílico. Cada vez que se necesitaban utilizar sustratos, se retiraban del recipiente con la ayuda de unas pinzas metálicas y se eliminaba el alcohol etílico con la ayuda de nitrógeno industrial.

2.2.2. Depósito de películas por spin coating

Para realizar el depósito de las películas de óxido de titanio se utilizó un equipo spin coater marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPP, el cual trabaja con una bomba para hacer vacío y un tanque de nitrógeno. Se determinaron las velocidades de rotación con las cuales tenía que trabajar el equipo para obtener una película homogénea y sin imperfecciones. Por lo cual se probaron varias configuraciones de velocidades y tiempo hasta obtener la calidad deseada y la reproducibilidad de la película. El programa funciona en dos pasos, el primero se realiza por un lapso de 5 seg a una velocidad de 500 rpm, el segundo paso es a una velocidad de 3000 rpm por 30 seg.

La cantidad de solución utilizada para cada depósito fue de 100 μL , se tomaban del recipiente con una micropipeta, la cual se usaba también para depositar la solución sobre el sustrato de vidrio. Los pasos para el depósito de una capa de óxido de titanio son los siguientes:

1. Se enciende el equipo de spin-coating y se selecciona el programa a utilizar. Se abre el tanque de nitrógeno y se enciende la bomba de vacío.
2. Se enciende el horno horizontal y se coloca a 400°C, esto servirá para realizar el pre-horneado de las películas.
3. Se toma un sustrato de vidrio previamente lavado.
4. Una vez que el sustrato se encuentra seco y libre de cualquier resto de alcohol se coloca en el equipo de spin-coating.
5. Con la micropipeta se toman 100 μL de la solución a depositar.
6. Comienza el depósito de la película colocando toda la solución sobre el sustrato y dejando transcurrir las dos etapas del programa.
7. Una vez que el equipo se haya detenido por completo, se quita el vacío y se retira el sustrato ya con la película depositada.
8. El sustrato con la película se lleva al horno horizontal y se pre-hornea por 3 minutos.
9. El paso final es hornear la película por una hora a una temperatura de 500°C en el mismo horno horizontal. Una vez que el sustrato con la película este a temperatura ambiente, se rotula y se coloca en un recipiente que lo proteja para las futuras caracterizaciones.

Para realizar el depósito de más capas sobre el mismo sustrato se repiten los pasos del 5 al 8, limpiando el sustrato ya con la película, con la ayuda del aerógrafo para evitar cualquier resto de polvo que pueda perjudicar el depósito. Una vez que se tengan todas las capas deseadas se realiza el paso 9.

2.3. Caracterizaciones

Para analizar los cambios en las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas desarrolladas es necesario caracterizarlas. Existen un gran número de técnicas para caracterizar películas delgadas y éstas van en relación a las propiedades que se quieren estudiar.

Dentro de las caracterizaciones estructurales realizadas a éstas películas se encuentran la difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectro de dispersión de energía (EDS). Dentro de las caracterizaciones ópticas se realizó absorción óptica, transmitancia por espectroscopia UV-vis y fotoluminiscencia. La medición por fotorrespuesta formo parte de la caracterización eléctrica y la última caracterización, parte medular de este trabajo de tesis fue la caracterización por degradación fotocatalítica. A continuación se hace una descripción de los equipos, las condiciones utilizadas y los pasos para realizar las caracterizaciones.

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones, la difracción dependen de la estructura del cristal y de la longitud de onda. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto por un gran número de rayos dispersados que se refuerzan unos a otros. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado. (Nicasio Collazo, 2008), (Malacara, 2015).

Para realizar la caracterización de las películas de óxido de titanio se utilizó un equipo RIGAKU modelo DMAX-2200 (Figura 6) con radiación monocromatizada Cu-Ka (Ka: 1.54056 Å). Una persona especializada en utilizar el equipo de difracción realiza las mediciones a las muestras por lo cual es necesario proporcionar las condiciones en las cuales se debe realizar el estudio. Para estas películas por ser delgadas se midieron en un ángulo de haz rasante (0.5 grados) y en un rango de 10 a 70 grados.



Figura 6. Equipo de medición de difracción de rayos X (RIGAKU modelo DMAX-2200)

2.3.2. Espectroscopia Raman

En la dispersión Raman parte de la energía de la luz incidente puede excitar a la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía y la radiación emitida (dispersada) por la molécula (llamada línea Stokes) será de frecuencia correspondiente a una energía menor. Por otra parte, puesto que algunas de las moléculas con las que choca la radiación incidente puede encontrarse ya en un estado rotacional o vibracional excitado, la molécula puede aportar esta energía extra al fotón dispersado de forma que la radiación emitida (llamada línea anti-Stokes) tendrá una energía superior a la radiación incidente en una cantidad correspondiente a la transición energética vibracional o rotacional de la molécula. (Puesto que la dispersión Raman implica una variación de energía, el choque entre la molécula y el fotón incidente es inelástico). (Pasto & Johnson, 1981), (Dieing, Hollricher, & Toporski, 2010).

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (por lo general 90°) con un espectro adecuado. Para medir las películas de TiO_2 puro y dopadas con erbio e iterbio se utilizó un equipo Yvon JobinHoriba (T64000) equipado con un microscopio confocal (Olympus BX419) y con un detector de cámara CCD. La resolución del espectrofotómetro Raman fue de 0.1 cm^{-1} . La muestra fue excitada con una línea laser de argón de 514.5 nm operando con un nivel de energía de 10 mW . Se realizó un análisis de 50 a 700 cm^{-1} .

2.3.3. Espectro de dispersión de energía (SEM-EDS)

Cuando un electrón con determinada velocidad (energía) choca contra un objeto o muestra pueden ocurrir varios sucesos que generan una determinada respuesta, una de ellas es que el electrón atraviese la muestra sin interactuar con algún átomo, la segunda posibilidad es que el electrón sufra una desviación de su trayectoria inicial por atracción de su carga positiva, este cambio de rumbo es esencial en la microscopía electrónica de transmisión (TEM); a esta desviación se le conoce como dispersión elástica, y si esta es mayor a 90° el electrón saldrá de la muestra por donde entró, se estaría hablando de electrones retro-dispersados, los cuales son utilizados en la microscopía electrónica de barrido (SEM).

La tercera posibilidad es que el electrón además de sufrir una desviación en su trayectoria también sufra una pérdida de energía, a esto se le llama dispersión inelástica. En este caso el átomo emite una cantidad de radiación para conservar el balance energético, a esta emisión de radiación se le conoce como radiación de frenado (bremsstrahlung). La cuarta posibilidad es que el electrón interactúe con los electrones locales de los orbitales internos y expulse alguno del átomo. Al electrón incidente se le denomina electrón primario y al expulsado electrón secundario. El electrón primario seguirá su camino con un porcentaje de desviación y una disminución en su energía debido al esfuerzo. Este suceso sirve para realizar el estudio por la técnica de EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Una vez que el electrón secundario haya dejado una vacante en el átomo, otro de los electrones locales de algún orbital más externo se mueve para ocupar el lugar vacante. Esta restructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, lo cual soluciona de dos formas:

- Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, al cual se le conoce como electrón Auger. El cual sirve para realizar otra técnica de micro-análisis espectroscópica AES (Auger Electron Spectroscopy).
- Para regresar al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X, lo cual sirve para realizar la técnica de espectrometría por dispersión de rayos X (XEDS).

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental ya que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. La diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. Con esto se

puede asociar cada valor de energía emitido con un elemento de la tabla periódica. Con la información obtenida se puede conocer:

- Por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- Por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) (Martinez Orellana, 2011).

El equipo utilizado para realizar las caracterizaciones de EDS de las muestras dopadas con erbio e iterbio se compone de un microscopio electrónico de barrido acompañado de un detector y un procesador de pulsos, el cual se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Equipo SEM-EDS HITACHI SUI 510

2.3.4. Espectroscopia UV-visible (UV-vis)

Las técnicas espectrofotométricas se basan en la interacción de la radiación electromagnética (luz) y la materia (absorción, emisión, transmisión o dispersión) con intercambio de energía entre ellas. La radiación electromagnética (REM) es una forma de energía que se transmite en el espacio a gran velocidad, presenta propiedades ondulatorias en los fenómenos de refracción y difracción y propiedades corpusculares en los de absorción y emisión. Este doble comportamiento constituye el principio de la dualidad onda-corpúsculo De Broglie.

Al considerarse la REM como una onda, presenta parámetros característicos:

- **Longitud de onda (λ):** es la distancia existente entre dos puntos equivalentes de una onda. Se expresa en unidades de longitud normalmente nanómetros (nm). La inversa de λ es el número de onda (ν), se expresa en cm^{-1} y es asimilable a una magnitud de frecuencia.
- **Frecuencia (ν):** es el número de ondas que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo. Se expresa en seg^{-1} que son equivalentes a Hertzios o ciclos por segundo.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (12)$$

Donde c es la velocidad de la REM y tiene un valor de 2.9979×10^{10} cm/seg (en el vacío). Si la radiación electromagnética se considera como un flujo de partículas, cada una de estas lleva asociada una cantidad definida de energía que viene dada por la ecuación de Planck (13).

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (13)$$

Donde $h\nu$ es la constante de Planck con valor de 6.6262×10^{-34} J seg. La relación entre la frecuencia y la longitud de onda es:

$$c = \nu \lambda \quad (14)$$

La velocidad de la luz en el vacío (c) es constante ($c=2.9979 \times 10^{10}$ cm/seg), la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) son inversamente proporcionales. Cuando una incrementa la otra decrece (Silva García & García Bermejo, 2006) (Fuentes Arderiu, Castiñeiras Lacambra, & Queraltó Compañó, 1998).

Cuando la radiación incide sobre una sustancia, no toda ella se ve afectada por la misma; al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación se le denomina cromóforo y en cada técnica espectroscópica será distinto dentro de una misma molécula. También existen átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo, a estos grupos se les llama auxocromos (Rodríguez & García Cortés, 2006).

En este trabajo de tesis se realizó la caracterización por transmitancia y absorbancia de las muestras con la ayuda de un espectrofotómetro UV-vis-NIR, marca Shimadzu modelo UV-3600 plus (Figura 8). De las transmitancias obtenidas con este equipo se determinaron las brechas de energía; se utilizó un rango de 250 a 2500 nm para realizar las mediciones. También se utilizó este equipo para medir las absorbancias en las pruebas de fotocatalisis realizadas a

las películas de TiO_2 y las dopadas con erbio e iterbio; para este procedimiento se utilizaron cubetas de metacrilato para analizar las soluciones de azul de metileno.



Figura 8. Espectrofotómetro UV-vis-NIR, marca Shimadzu modelo UV-3600 plus

2.3.5. Fotoluminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia son dos formas de fotoluminiscencia que tienen lugar cuando una molécula absorbe la energía de una radiación luminosa. Para entender mejor la diferencia entre estos dos conceptos se debe comprender la estructura electrónica de la molécula.

Los electrones forman orbitales moleculares de diferente contenido energético, según el principio de exclusión de Pauli un orbital no puede estar ocupado por más de dos electrones. Si dos electrones ocupan el mismo orbital deben tener distintos valores de spin, en este caso se dice que los electrones están apareados. En un estado excitado, uno de los electrones tiene la posibilidad de ocupar un nivel de mayor energía (normalmente vacante). Así, en un estado excitado, hay dos orbitales a medio llenar. Los orbitales de estos electrones pueden tener distintos valores de spin (electrones apareados), o el mismo valor de spin (electrones desapareados). La primera situación corresponde a un estado de singlete y la última corresponde a un estado de triplete. Esto afecta las características de la luminiscencia producida por los estados excitados.

Por lo cual existen dos tipos de fotoluminiscencia, la fluorescencia, en la que la emisión de un fotón tiene lugar desde un estado excitado de singlete, y la fosforescencia producida desde un estado de triplete (Fuentes Arderiu, Castiñeiras Lacambra, & Queraltó Compañó, 1998).

La luminiscencia es la emisión de luz como consecuencia de una transición de un electrón desde un nivel de energía a otro nivel inferior. La longitud de onda de

la luz emitida depende de la diferencia de energía de los niveles entre los cuales se produce la transición. Para que se produzca la luminiscencia es necesario proveer al nivel alto una concentración de electrones superior a la que le corresponde en el equilibrio térmico.

En el proceso de la fotoluminiscencia la frecuencia de la luz que produce la excitación es mayor que la luz emitida. La creación de un par electrón-hueco es causada por un fotón de energía. Los portadores calientes se termalizan y se pueden recombinar y producir la emisión de un fotón de energía. La fosforescencia, que es también un proceso de la luminiscencia es en la que intervienen niveles de trampa, en donde los portadores retenidos son reemitidos lentamente hacia la banda de conducción, de manera que la emisión de luz se produce posteriormente a la desaparición de la excitación (Prat Viñas & Calderer Cardona, 2006).

La fotoluminiscencia es una de las técnicas más sensitivas y no destructivas que sirve para analizar las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los semiconductores. La caracterización consiste en medir la luz emitida por el material en función de la longitud de onda cuando este es irradiado con un haz de fotones con energía por arriba de banda prohibida.

La caracterización por fotoluminiscencia se realizó con un equipo FLSP920 Edimburg Instruments (Figura 9). Se realizaron mediciones en dos emisiones (380 y 450 nm), excitando con una lámpara de Xenón UV en una longitud de onda de 325 nm, el rango de medición fue de 350 a 600 nm y se usó un detector de emisión de luz visible 500 nm.



Figura 9. Equipo de fotoluminiscencia FLSP920 Edimburg Instruments

2.3.6. Fotorrespuesta

El análisis de la fotosensitividad y conductividad de los materiales semiconductores en general, parte del efecto fotoeléctrico, el cual es el fenómeno por el cual la luz incidente sobre ciertas superficies ocasiona que desde ellas se emitan electrones, estos son llamados fotoelectrones.

Este efecto fotoeléctrico consiste en la expulsión (o descarga) de electrones cuando un material, cargado con electricidad estática, es irradiado con luz. La teoría ondulatoria no explica satisfactoriamente este fenómeno porque la energía de una onda (continua) se extiende sobre la superficie del material. Los cuantos de luz, sin embargo, actúan como partículas que interaccionan con los electrones del material, los cuales absorben al cuanto de luz y, luego, son expulsados (Rodríguez-meza & Cervantes Cota, 2006).

Se conocen dos tipos de fotocorriente, llamadas primaria y secundaria, la primera es directamente proporcional a la intensidad de la luz aplicada y son necesarios bajos campos eléctricos. En cambio, la secundaria depende del valor de la corriente de polarización aplicada obteniéndose una variación no lineal a altas intensidades de luz y campos eléctricos. Esta última se puede trabajar de dos formas distintas: mediante la excitación continua (fotocorriente directa) o mediante excitación con luz pulsada (fotocorriente alterna) (López G. I., 2014). Se utilizó un equipo conformado por un electrómetro Keithley 619, una fuente de voltaje programable Keithley 230, una lámpara de argón-mercurio (Ar(Hg)), con una intensidad de iluminación de 100 mW/cm^2 y un computadora de escritorio para la obtención de datos como se muestra en la Figura 10.

Las caracterizaciones de fotorrespuesta se realizaron sobre la película, por lo cual se pintaron dos contactos de grafito de $2 \times 4 \text{ mm}$ con una separación de 3 mm entre contactos. La medición se efectuó en un área oscura para aislar la película de cualquier fuente de iluminación, la película se dejó en total oscuridad por 10 minutos. Sobre los contactos se colocaron los electrodos los cuales están conectados al equipo de medición; la lámpara se situó a una distancia de 12 cm por encima de la película. Los parámetros utilizados para las mediciones realizadas fueron: 20 seg en oscuridad, 20 seg con exposición de luz y 20 seg en oscuridad; la información se midió cada segundo y el voltaje utilizado fue de 20 volts.

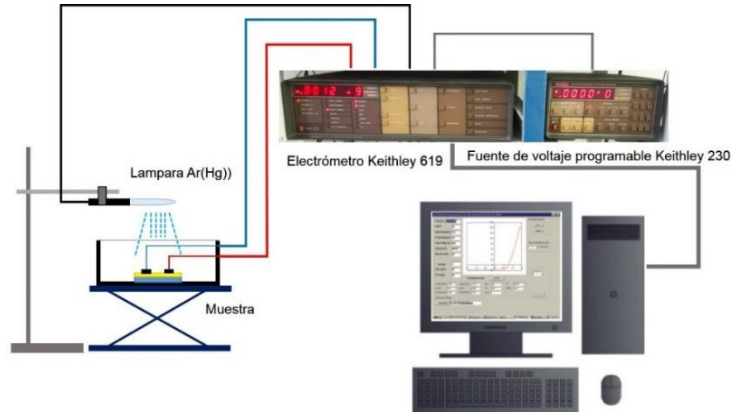


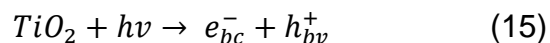
Figura 10. Equipo utilizado en la medición de fotorrespuesta

2.3.6. Fotocatálisis

El proceso de fotocatálisis comienza con la absorción de un fotón de energía adecuada por un material semiconductor como el TiO_2 , en el cual un electrón de la banda de valencia (bv) es promovido a la banda de conducción (bc), generándose en consecuencia una vacancia electrónica o hueco en la banda de valencia. El óxido de titanio necesita una energía igual o mayor a su brecha de energía para el salto de banda del electrón, lo cual equivale a fotones de una longitud de onda de 387 a 410 nm (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995).

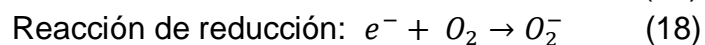
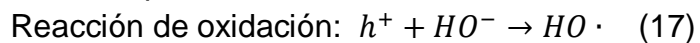
La oxidación fotocatalítica usa semiconductores como catalizadores y luz ultravioleta para convertir compuestos orgánicos en aire, vapor de agua y dióxido de carbono. Una vez que el TiO_2 entra en contacto con el agua dentro del reactor, se generan reacciones en las cuales los portadores de carga migran a la superficie y reaccionan con los compuestos adsorbidos sobre la superficie para destruirlos. El proceso de foto-descomposición usualmente involucra uno o más radicales o especies intermediarios como $\cdot OH$, O^{2-} , H_2O_2 o O_2 , los cuales juegan un papel importante en los mecanismos de reacción fotocatalítica (Chen & Mao, 2007).

La actividad fotocatalítica de un semiconductor es controlada por sus propiedades, el espectro de absorción y el coeficiente de absorción de la luz; las velocidades de reducción y oxidación sobre la superficie, derivada de la tasa de recombinación de electrones y huecos. La ecuación de activación fotocatalítica se describe en la ecuación (15-16) (Tseng, Lin, Chen, & Chu, 2010):





En esta reacción los huecos (h^{+}) y los electrones (e^{-}) son poderosos agentes oxidantes y reductores respectivamente.



La caracterización de fotocatalisis se realizó en un reactor realizado en el laboratorio (Figura 11), el cual se compone por una cámara oscura, una parrilla de agitación y una lámpara de argón-mercurio (Ar (Mg)). La solución utilizada es azul de metileno (20mL) en una concentración de 20 ppm. La película de TiO_2 (6.25 cm^2) se sumerge completamente en la solución que se encuentra en movimiento constante con la ayuda de un agitador magnético. Para las mediciones de absorbancia se utilizó el espectrofotómetro UV-vis-NIR, marca Shimadzu modelo UV-3600 plus.



Figura 11. Reactor de fotocatalisis.

CAPITULO 3

Resultados

Las películas de TiO_2 parten de una solución coloidal realizada por el método de sol-gel en el cual el precursor principal es el butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), a partir de esta solución se realizó el depósito de las películas por medio de la técnica de spin-coating. Para realizar los dopajes con iterbio y erbio se agregaron por goteo a la solución principal.

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación; se realizaron diversas caracterizaciones ópticas, estructurales, morfológicas, eléctricas y de fotocatalisis. Estas caracterizaciones se hicieron con la ayuda de equipos de medición como: espectrofotómetro UV-vis, microscopio Raman, difractómetro de Rayos X, microscopio de emisión de energía (SEM-EDS), medidor de fotorrespuesta y reactor de degradación.

Los resultados obtenidos fueron analizados realizando una comparativa entre la película de TiO_2 puro y las dopadas con erbio e iterbio para conocer y comprender los cambios que puede hacer el dopaje en las propiedades del material y como puede mejorar o disminuir las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio. A continuación se describen una a una las caracterizaciones realizadas.

3.1. Películas de TiO₂ dopadas con iterbio (Yb)

3.1.1. Caracterizaciones estructurales y de composición

3.1.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Para conocer las propiedades estructurales de las películas y las modificaciones que pueda realizar el dopaje con iterbio, se realizó la caracterización de difracción por rayos X y se analizaron los diferentes porcentajes de dopajes realizados a las películas de TiO₂. Los difractogramas se muestran a continuación:

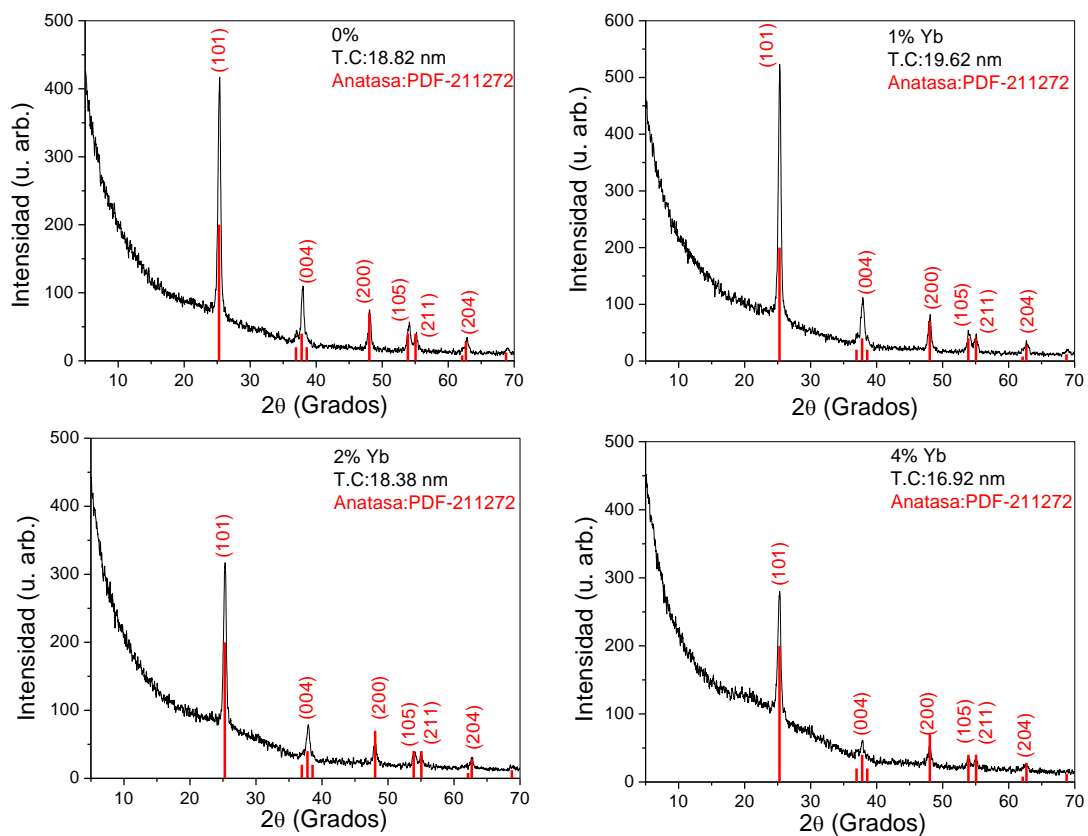


Figura 12. Patrones de difracción películas de TiO₂ dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

En la Figura 12, se presenta un comparativo de patrones de difracción de las películas de TiO₂ sin dopar (0%) y dopadas con 1%, 2% y 4% de iterbio; en ellos se observan difracciones en 25.38°, 38.02°, 48.08°, 54.08°, 55.2° y 62.78°, las cuales corresponden a los planos de difracción (101), (004), (200), (105), (211), (204) respectivamente, acorde a la tarjeta JCPDS-ICDD 00-021-1272 utilizada en el equipo (Rigaku D/Max2000), estos planos corresponden a la estructura

anatasa tetragonal (Ramos Gutierrez, Mathews, & Silva Martinez, 2013) (Kwon, Shin, Kim, Choi, & Yoon, 2004); se tiene una buena intensidad en el pico característico de la fase anatasa (101), no se observa presencia de otra fase o mezcla de ella, lo cual confirma una cristalización de la fase en las películas y corrobora los parámetros utilizados para el tratamiento de horneado (500°C-1Hora). De igual forma, no se tiene presencia de patrones relacionados al lantánido iterbio, esto puede deberse al bajo porcentaje de dopaje utilizado, por lo cual no pudo ser detectado; como se ha reportado en la literatura (Tang, Qiu, Zhang, & Yuan , 2016) (Zhang, Xu, Zhu, & Liu, 2015) (Bhethanabotla, Russell, & Kuhn, 2017). Los parámetros de red fueron calculados con los picos (004) y (200) usando la relación $a=b=2*d_{004}$ y $c=4*d_{200}$; el tamaño de cristal se calculó usando la ecuación de Scherrer y el (FWHM) del pico de difracción (101), los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

Dopante Yb (%)	d(Å)	(FWHM)	T.C. (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å ³)
				a (200)	c (004)	
				3.7852	9.5139	
0%	3.5064	0.449	18.82	3.7818	9.4592	135.29
0.5%	3.5173	0.46	18.83	3.7788	9.4596	135.08
1%	3.5173	0.432	19.62	3.7788	9.4876	135.48
2%	3.5146	0.459	18.38	3.7786	9.4784	135.33
4%	3.5093	0.496	16.92	3.7804	9.5024	135.80

En la Figura 13, se presenta una comparativa de los parámetros de Red y los diferentes porcentajes de dopaje:

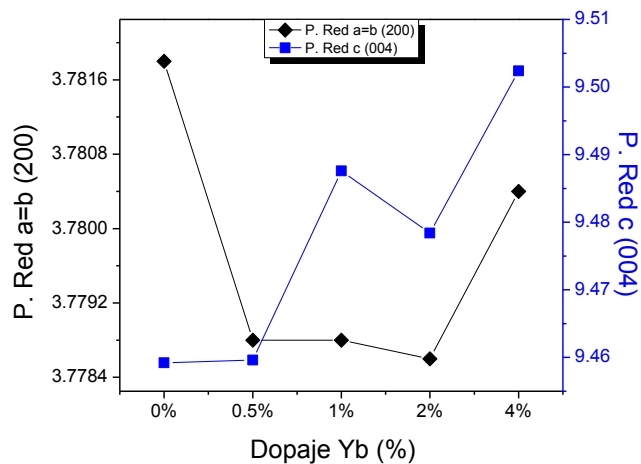


Figura 13. Comparativo entre los parámetros de Red y los diferentes porcentajes de dopaje Yb

Al realizar el análisis de los resultados (Figura 14), se observó que el pico característico de la anatasa (101) presenta una disminución en la intensidad y un ensanchamiento a medida que el porcentaje de iterbio aumenta lo cual provoca la reducción el tamaño de cristal (Leroy, y otros, 2009).

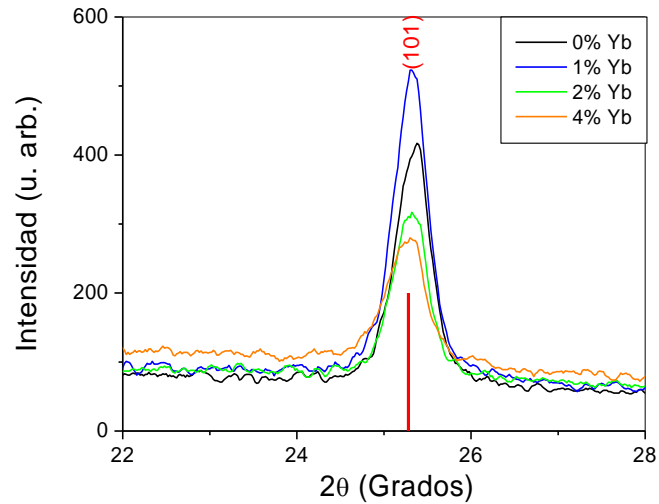


Figura 14. Comparativo plano preferencial de Yb:TiO₂ (101)

El concepto de dopaje envuelve dos términos, dos posibles rutas, las cuales pueden ser la inclusión o la sustitución de átomos foráneos dentro de la estructura del anfitrión (TiO₂) a modo de inducir nuevos estados electrónicos (Henderson, 2011). En este caso no se observa presencia del iterbio en ninguno de los difractogramas de las muestras dopadas, esto puede deberse a la baja cantidad de dopaje utilizado (4%Yb: 0.2070 grs). (Reszczyńska, y otros, 2015), menciona que a partir de 10% de dopaje pudo detectar una pequeña presencia de óxido de iterbio en el difractograma, a lo cual sugiere que existe un rango de solubilidad de 1% a 10%.

El no encontrar indicios del iterbio presenta varios panoramas, (Fang, Chen, & Zhu, 2017), menciona que la ausencia del iterbio sugiere que no existe un remplazo del Ti⁴⁺ y que el dopante puede estar ocupando un sitio intersticial en la estructura de la anatasa. (Yan, y otros, 2013), expone que el dopante Yb existe en los límites del cristal y no dentro de la estructura. Es claro que existe dificultad para que el ion iterbio (0.86 Å) sustituya al ion titanio (0.68 Å) en la estructura cristalina (Jun, y otros, 2015); (Bhethanabotla, Russell, & Kuhn, 2017) en su artículo menciona que es posible la sustitución del ion titanio por el de iterbio, si existe una deficiencia inducida de oxígeno dentro del titanio, esto podría substancialmente facilitar la sustitución. Aunado a esta posibilidad; la mayor parte de los autores que han trabajado con tierras raras concuerdan en los

siguientes puntos, el dopante se encuentra disperso como óxidos metales dentro de la estructura cristalina o disperso en la superficie del TiO_2 ; las tierras raras alteran la transformación de fase, lo cual disminuye la cristalinidad y por consiguiente inhibe el crecimiento del cristal, esta inhibición por parte del dopante se puede explicar en términos de la formación de enlaces Ti-O-Yb en la superficie (Leroy, y otros, 2009), (Pal, Silva Gonzalez, Sanchez Mora, & Santiago, 2009) (Parida & Sahu, 2008) (Wang, y otros, 2010), (Tang, Qiu, Zhang, & Yuan , 2016).

Otro elemento que se observó al analizar los resultados obtenidos es que no existe relación entre la disminución del tamaño de cristal y el aumento en el volumen de la celda a medida que se aumenta el porcentaje de dopaje; esto sugiere que puede existir influencia de los radios iónicos del dopante en el volumen de la celda (Reszczyńska, y otros, 2015). Comparando los datos obtenidos, se puede mencionar que la película dopada con 1% de iterbio presenta mejor cristalinidad y un aumento en el tamaño de cristal, esto puede deberse a una mejor distribución del elemento dopante al formar los enlaces con el titanio y el oxígeno.

3.1.1.2. Espectroscopia Raman

El espectro Raman es capaz de elucidar la complejidad estructural del material estudiado ya que los picos de cada fase cristalina están claramente separados en frecuencias, lo cual ayuda a distinguir con más seguridad cada fase. Esta técnica se utilizó para analizar a mayor detalle la estructura cristalina del material. En la Figura 15, se presenta una comparativa entre los espectros de las películas de TiO_2 sin dopar y las dopadas con 1%, 2% y 4% de iterbio.

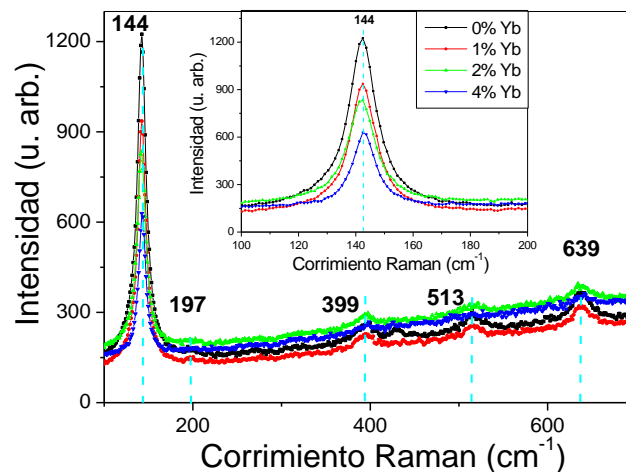


Figura 15. Espectros Raman de las películas de TiO_2 puro y dopadas

Al analizar los resultados se observan 5 picos de vibración en 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 639 cm^{-1} (E_g) los cuales corresponden al óxido de titanio en fase anatasa (Šćepanović, Grujić-Brojčin, Dohčević-Mitrović, & Popović, 2009). La banda que se da en 516 cm^{-1} a contiene dos picos 513 cm^{-1} (A_{1g}) y 519 cm^{-1} (B_{1g}). Los modos E_g , A_{1g} y B_{1g} , corresponden a las vibraciones de estiramiento simétrico, flexión simétrica y asimétrica de los enlaces O-Ti, respectivamente (Bhethanabotla, Russell, & Kuhn, 2017). No se observa ninguna banda correspondiente a otra fase del TiO_2 , lo cual asegura cristalinidad de la fase. Tampoco se presentan bandas vibracionales relacionadas al iterbio en ninguna de las muestra dopadas, lo cual puede atribuirse a la poca cantidad de dopaje utilizado y este puede encontrarse en bajas cantidades, posiblemente en ppm como lo menciona (Jinqiu, y otros, 2014).

Se presenta una disminución general en la intensidad de las bandas vibracionales a medida que el porcentaje de iterbio aumenta, es más evidente en la banda vibracional característica de la fase anatasa (144 cm^{-1}), al analizarlo, no presenta corrimientos ni deformaciones; lo que si se observa es una disminución en el FWHM en todas las muestras dopadas; se presenta con una mayor diferencia en la muestra dopada con 4% (9.70 cm^{-1}) y 1% (10.94 cm^{-1}) en comparación a la película de TiO_2 puro (11.69 cm^{-1}), estos datos concuerdan con los obtenidos en XRD. Algunos autores como (Bhethanabotla, Russell, & Kuhn, 2017), mencionan que la perdida en la intensidad indica una interrupción en los centros Ti dentro de la estructura de la anatasa, lo cual podría consistir con el remplazo del metal de tierras raras en los sitios del titanio. Otros autores como (Morales, y otros, 2012) hacen referencia a que un incremento en el FWHM ésta relacionado a una disminución en el tamaño de cristal. En este caso una disminución en el FWHM de las muestras sugiere un aumento en el tamaño de cristal; esto sucede con la muestra dopada con 1% de iterbio (19.62 nm) pero no con la muestra dopada con 4% (16.92 nm); lo cual refuerza la idea que al aumentar el porcentaje de dopaje se comienza a perder la relación entre el tamaño de cristal y los valores de la celda, esto influenciado por los radios iónicos del dopante.

3.1.1.3. Microscopia electrónica de barrido. SEM- EDS

Se realizó la caracterización por SEM-EDS para conocer la composición de las películas de TiO_2 puro, 0.5%, 1%, 2% y 4 % de iterbio (Yb) con un equipo HITACHI SUI 510 el cual es un microscopio electrónico de barrido, con un aditamento acoplado a éste para realizar las mediciones de EDS. Se realizó el análisis por EDS para conocer los porcentajes de los elementos que componen

el TiO_2 y en qué cantidad se encuentra el iterbio presente en la película. En la Figura 16, se presenta el espectro de una película dopada con iterbio, cabe señalar que en todos los análisis realizados a las películas dopadas se observa claramente la presencia del lantánido. En cada muestra se realizaron mediciones en diferentes áreas para tener un promedio y un panorama de toda la película depositada. La Tabla 5 contiene los valores obtenidos en cada muestra.

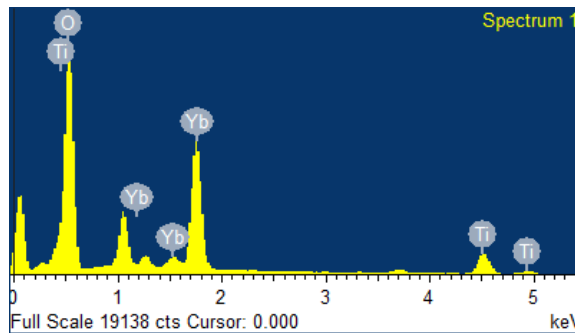


Figura 16. Análisis de EDS, película dopada con 4% de iterbio

Tabla 5. Porcentajes en peso y atómicos obtenidos del análisis por EDS de las películas dopadas iterbio

Dopaje Yb (%)	Elementos					
	(%) Peso			(%) Atómico		
	Ti	O	Yb	Ti	O	Yb
0%	3.63	96.37	0	1.24	98.76	0
0.50%	1.33	80.83	1.58	0.49	89.13	0.16
1%	1.29	72.92	2.31	0.5	83.88	0.25
2%	1.30	81.52	3.65	0.52	85.76	0.43
4%	1.58	89.55	8.88	0.58	98.52	0.9

Los resultados obtenidos demuestran que el material utilizado para dopar se encuentra presente en la película a pesar de la baja cantidad utilizada, ya que se pueden obtener porcentajes de iterbio desde las películas dopadas con 0.5% de Yb.

3.1.1.4. Microscopia electrónica de trasmisión (STEM)

La Figura 17, muestra las micrografías de las películas adquiridas por el equipo Jeol JEM 2200FS operado a 20 keV, la imágenes revelan la morfología esférica y el tamaño de partícula. La cristalinidad de los granos fue determinada usando imágenes con mayor magnificación. Se observan espacios atómicos d en diferentes direcciones y los bordes de la estructura bien definidos lo que indica una buena cristalinidad de las muestras.

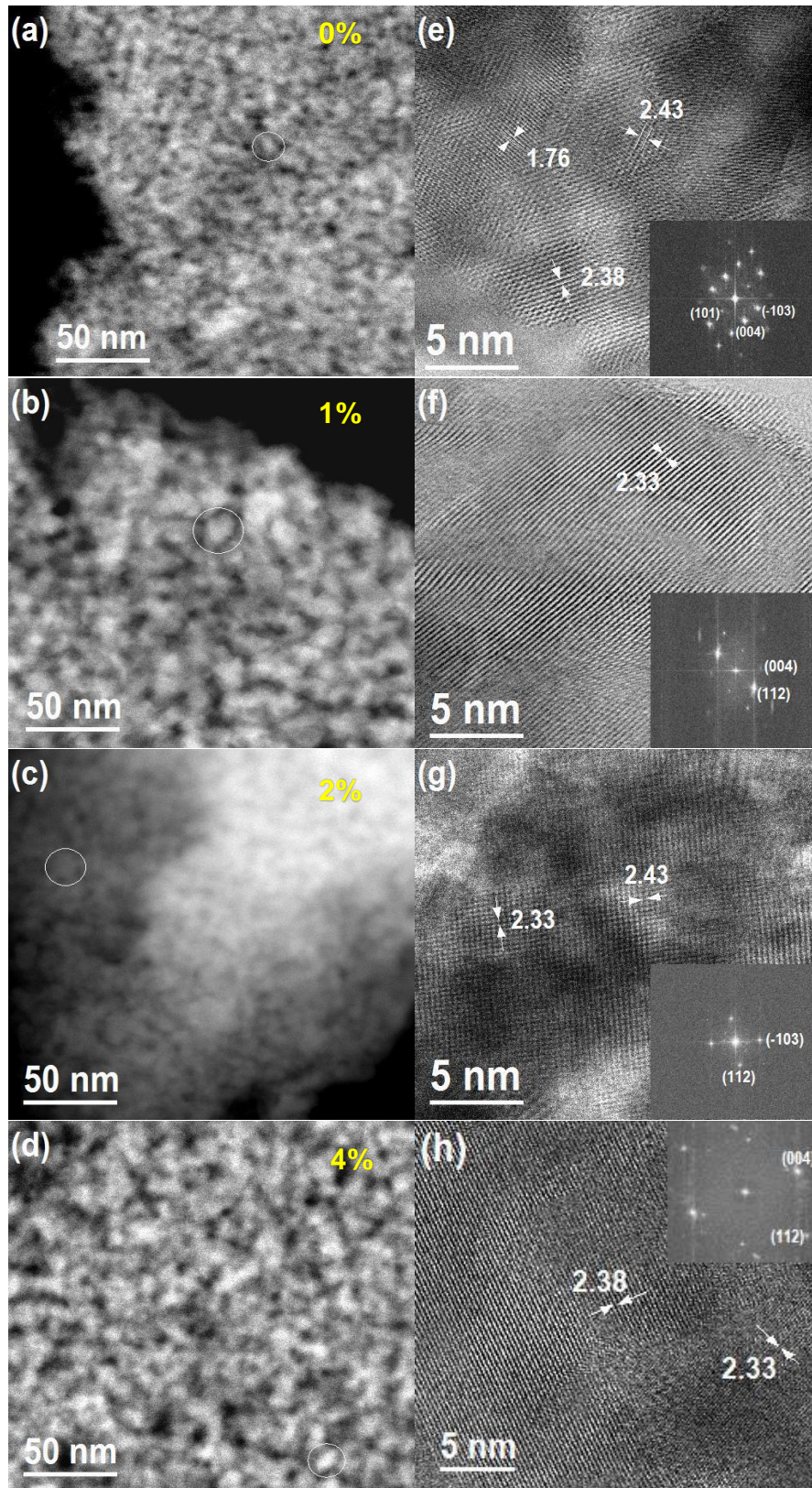


Figura 17. Imágenes TEM de las películas de TiO₂ puro y las dopadas con 0, 1, 2, 4% de Yb

El espacio entre celdas de los planos fue medido y descrito en cada una de las figuras. Los valores de los espacios d : 2.33 Å, 2.44 Å, 1.76 Å y 2.38 Å, corresponden a los planos (112), (103), (101) y (004) respectivamente, de la fase anatasa del TiO_2 . Los planos (112) y (103) no se detectaron en los difractogramas realizados.

De las figuras de TEM de cada una de las películas se realizaron los histogramas para conocer la distribución del tamaño de las partículas, los cuales se pueden observar en la Figura 18. El tamaño promedio de la partícula obtenido de las imágenes de TEM (0%: 18.71 nm, 1%: 19.44 nm, 2%: 18.44 nm y 4%: 16.78 nm) son muy similares a los valores del tamaño de cristal calculados de los difractogramas (XRD).

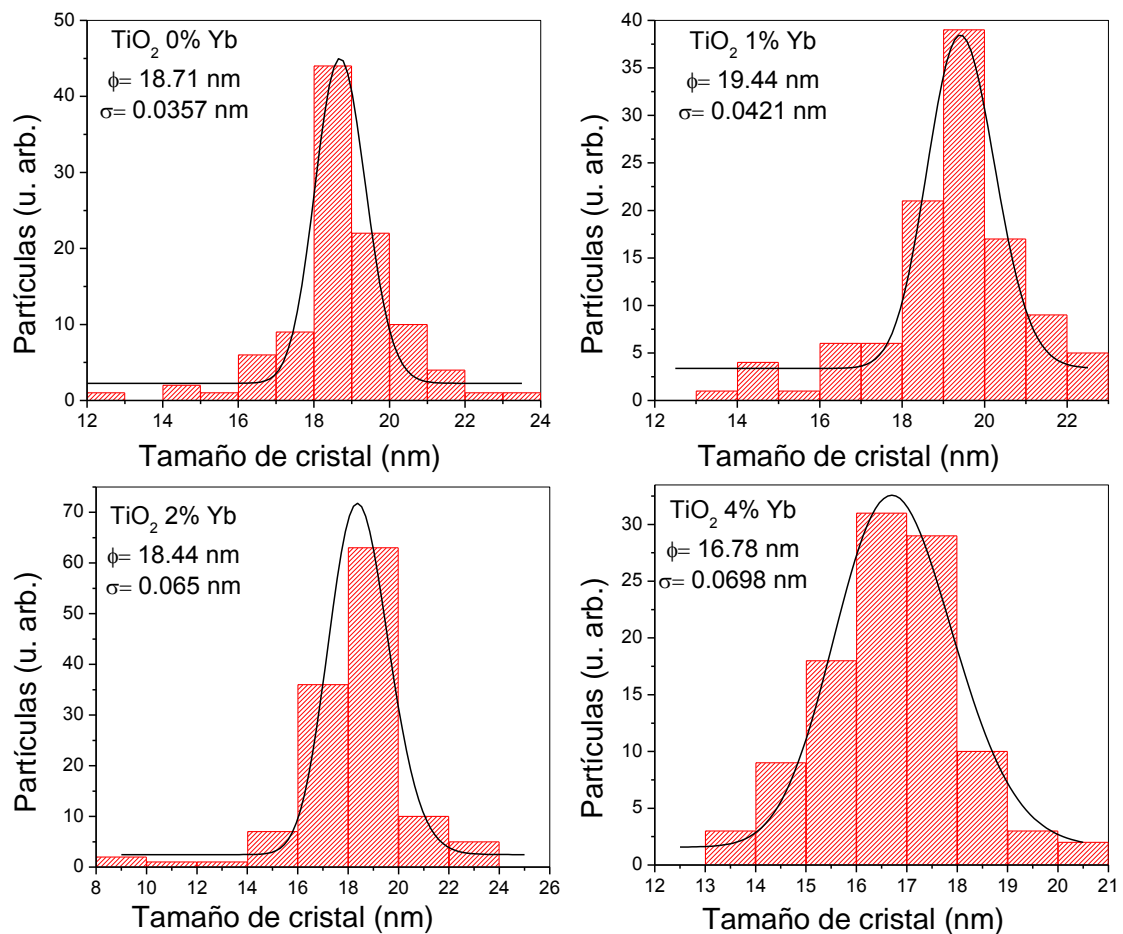


Figura 18. Histogramas de distribución de tamaño de partículas de películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

3.1.2. Caracterización óptica

3.1.2.1. Espectroscopia UV-vis

Las caracterizaciones por transmitancia de todas las películas se realizaron con una apertura de 3.0 y un barrido de 290 a 2000 nm, en base vidrio. Se observa en todos los espectros una transmisión de la luz por arriba del 0% con pequeñas oscilaciones, debido a múltiples reflexiones entre el substrato y la película (Ben Karoui, Kaddachi, & Gharbi, 2015). En la zona de absorción (300-380 nm) correspondiente a la región UV más cercana a la visible (Saini, y otros, 2007), se denotan diferentes caídas abruptas de las transmitancias medidas, esto debido a la absorción de luz inducida por la excitación de los electrones en un rango de 320 a 370 nm. La Figura 19, muestra las comparativas de las transmitancias.

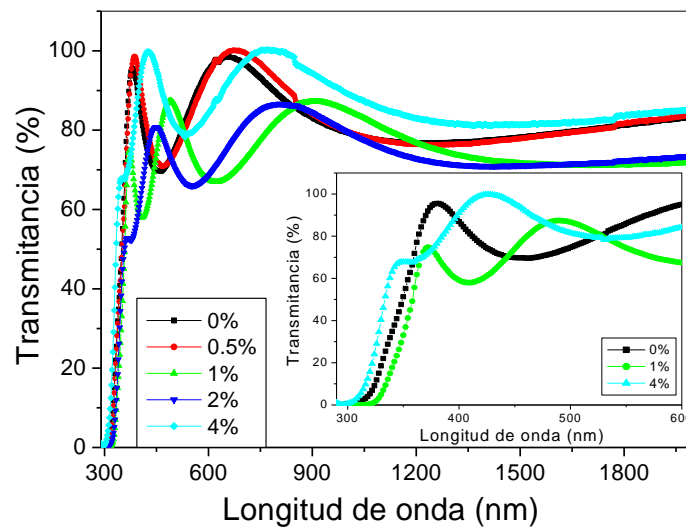


Figura 19. Transmitancias UV-vis de las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.

Usando los patrones de interferencia de cada una de las transmitancias se calculó el índice de refracción usando el método de la envolvente (envelope method) (Bandar, Rostam, & Katayon, 2017), (Mamifacier, Gasiot, & Fillard, 1976):

$$n_{\lambda} = [N^2 + (N^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$$N = 2S \frac{T_M + T_m}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (20)$$

Donde, S es el índice de refracción del vidrio (1.51), T_M y T_m son los valores máximos y mínimos de las curvas envolventes obtenidos de las tangentes de los patrones de interferencia de las transmitancias.

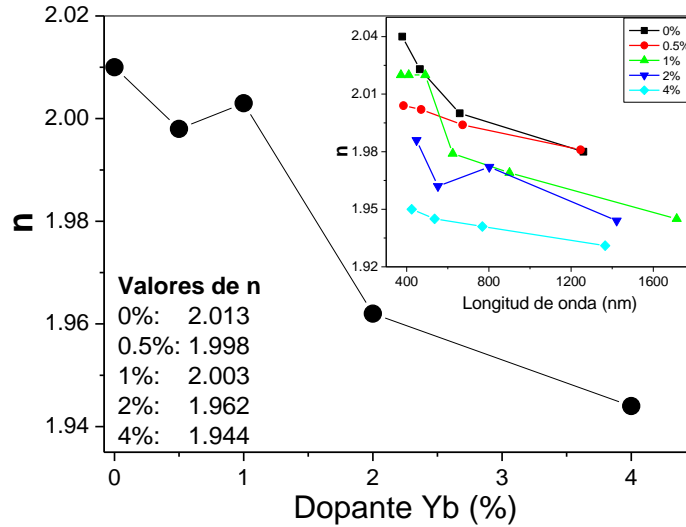


Figura 20. Índice de refracción con respecto al porcentaje de dopaje a 550 nm, recuadro interior, valores de índice de refracción de cada muestra en toda la longitud de onda

En la Figura 20, podemos observar que el índice de refracción va disminuyendo a medida que el porcentaje de iterbio aumenta, esta disminución puede asociarse a la reducción en la cristalinidad de las muestras, como se observa en los patrones de difracción (Atefeh & Davood, 2016).

El porcentaje de porosidad fue estimado usando el valor del índice de refracción en la ecuación (21) (Morales, y otros, 2012), (Atefeh & Davood, 2016):

$$Porosidad (\varphi) = \left[1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] \times 100 \quad (21)$$

Donde, n_f es el índice de refracción de la muestra y n_d es el índice de refracción del TiO_2 en fase anatasa libre de poros. Los valores estimados se encuentran en la Tabla 7. La brecha de energía (E_g) de cada película fue calculada usando la ecuación de Tauc (22) (Mathews, Corte Jacome, Morales, & Toledo Antonio, 2009), (Yuenyaw, Saito, Sekiya, & Sujaridworakun, 2011):

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (22)$$

Donde, α es el coeficiente de absorción óptica, K es una constante, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz, E_g es la brecha de energía y el exponente n caracteriza la naturaleza de la transición del electrón. El valor de la brecha se obtuvo de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

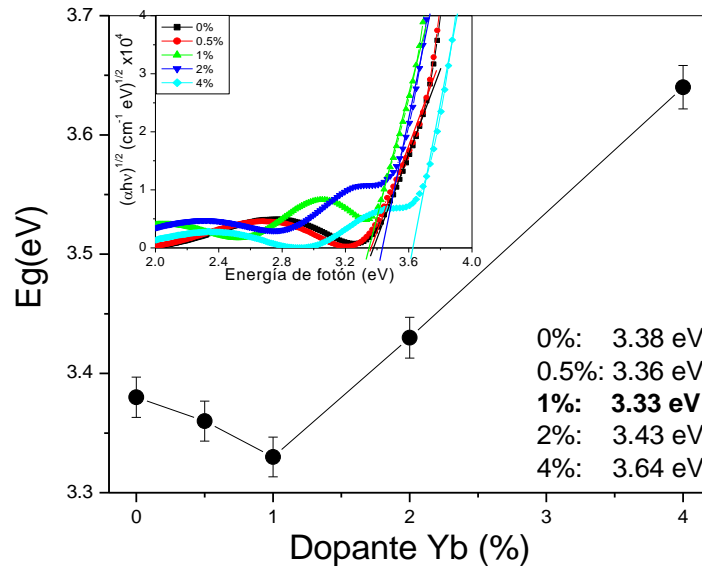


Figura 21. Comparativo de brechas de energía en relación al porcentaje de dopaje Yb. Recuadro, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en relación a la energía del fotón ($h\nu$)

En la Figura 21, se puede observar la disminución en el valor de la brecha de energía cuando el porcentaje de dopaje es bajo (0.5%: 3.36 eV, 1%: 3.33 eV), mientras que cuando el porcentaje de Iterbio aumenta (2%: 3.43 eV, 4%: 3.64 eV) el valor de la brecha está por encima del valor de brecha de la película de TiO_2 sin dopar (0%: 3.38 eV). Esta variación en los valores de brecha puede asociarse a imperfecciones o desórdenes en la película en relación al dopaje; estos defectos pueden producir absorción dentro de la región prohibida, lo cual está relacionado a la cola de Urbach. Para analizar estas imperfecciones o estados de trampa alojados en la superficie en la película se calculó la energía de Urbach (E_u) utilizando las ecuaciones 23 y 24 (Dipal, y otros, 2017), (Bai, y otros, 2012), (Choudhury & Choudhury, 2014):

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (23)$$

$$\ln \alpha = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (24)$$

Donde, α es el coeficiente de absorción óptica, $h\nu$ es la energía del fotón y E_u es la energía de Urbach. El recíproco de la pendiente obtenida de la gráfica $\ln\alpha$ vs. $h\nu$ proporciona el valor de la energía de Urbach. Los valores calculados se presentan en la Tabla 7 y en la Figura 22.

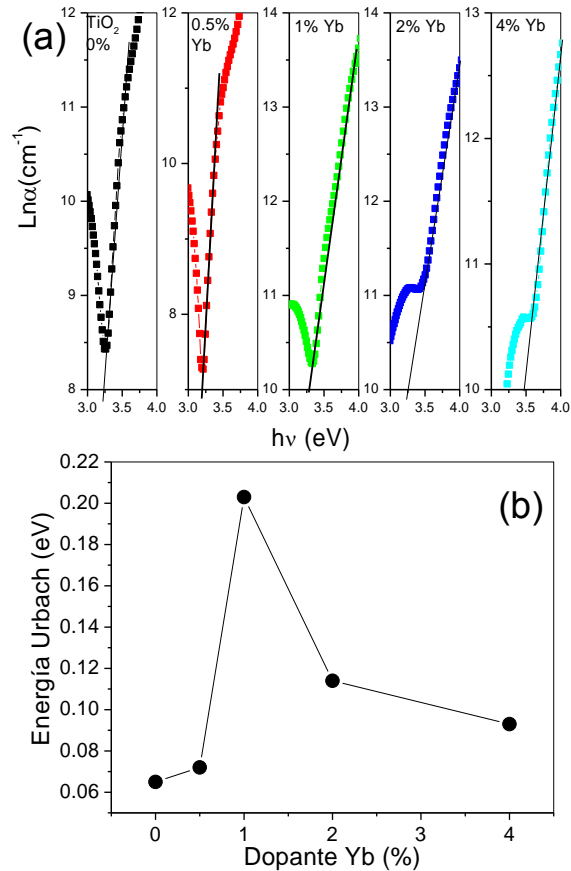


Figura 22. (a) Gráfica para determinar la energía de Urbach, (b) Valores de energía de Urbach en relación al porcentaje de dopaje

La Figura 22 (a), muestra las pendientes de las cuales se determinó la energía de Urbach; los resultados muestran que las películas dopadas con iterbio (1%:0.203 eV, 4%: 0.093 eV) presentan un incremento en la energía de Urbach en comparación con la película sin dopar (0%: 0.065 eV). La película dopada con 1% Yb presenta el mayor incremento, este aumento se puede asociar con extensiones en la banda de energía y presencia de estados localizados, lo cual genera niveles de energía o defectos propios de la impureza (Bai, y otros, 2012), (Jiaqi , Yibo, Chenggang, Lanjian , & Xuemei, 2017). Los valores altos en la energía de Urbach pueden ser asociados con la presencia de grandes cantidades de vacantes de oxígeno (Ti-x-Ti) (Linsebigler, Lu, & Yates Jr., 1995), lo cual incrementa la separación de portadores de carga favoreciendo la actividad fotocatalítica (Choudhury & Choudhury, 2014).

Tabla 6. Parámetros ópticos obtenidos de las transmitancias de las películas dopadas con iterbio

Dopante Yb (%)	Índice de refracción (n)	Porosidad (φ) (%)	Brecha de energía (E_g) (eV)	Energía de Urbach (E_u) (eV)
0	2.01	43.18	3.38	0.065± 0.08
0.5	1.99	44.68	3.36	0.072±0.02
1	1.98	45.42	3.33	0.203±0.02
2	1.97	46.45	3.43	0.114±0.01
4	1.94	48.23	3.64	0.093 ±0.015

3.1.3. Caracterización eléctrica

3.1.3.1. Fotorrespuesta

Esta caracterización consistió en exponer la película a una fuente de luz y medir el cambio en la conductividad eléctrica por medio de la absorción de fotones. Para realizar la medición se utilizaron muestras 25x12 mm de las películas depositadas. La caracterización por fotorrespuesta sirvió como base para determinar el espesor adecuado de la película a utilizar para las pruebas fotocatalíticas, ya que se observó que a medida que se aumenta el espesor de la película esta tiende a ser más foto-sensitiva hasta llegar a un punto en el cual pierde fotorrespuesta.

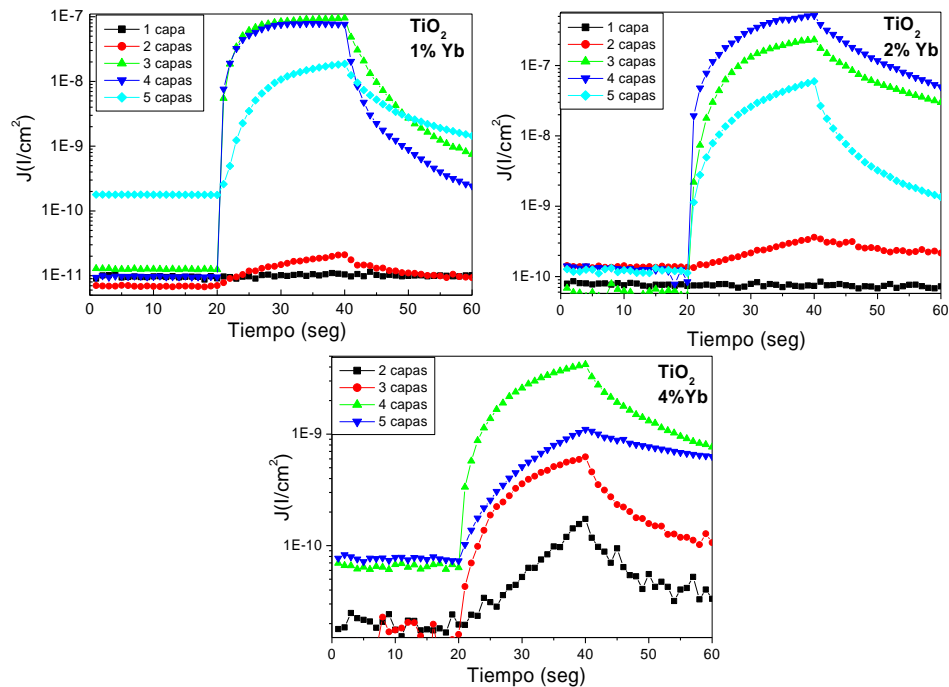


Figura 23. Fotorrespuesta en función del número de capas de las películas dopadas iterbio

De los resultados obtenidos de la Figura 23, se determinó que las muestras con mayor fotorrespuesta eran las películas entre la 3ra y 4ta capa; se realizó la medición de espesor por perfilometría determinando que entre las capas 3 y 4 se tiene un espesor entre 200 y 250 nm aproximadamente cabe mencionar que el espesor de la película disminuye conforme se aumenta el porcentaje de dopaje, por lo cual se fijó el rango de espesor antes mencionado para que existiera una comparativa más uniforme.

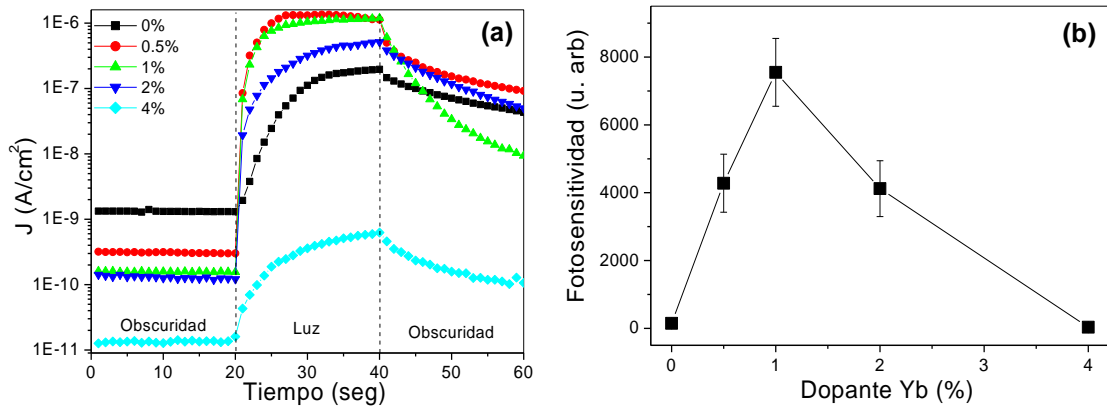


Figura 24. (a) Comparativo de fotorrespuesta de películas de TiO_2 dopadas, (b) fotosensibilidad en función al porcentaje de dopaje Yb

La Figura 24(a), muestra una comparativa entre las películas de TiO_2 sin dopar y las dopadas con 0.5, 1, 2, y 4% de iterbio; en la Figura 24(b) se presenta la fotosensibilidad en función del porcentaje de dopaje, se observa claramente una mejor fotosensibilidad por parte de la película dopada con 1% de iterbio y una disminución de ésta a medida que el porcentaje de iterbio aumenta. La conductividad depende de la presencia de estados asociados a defectos o impurezas. Al incidir luz sobre un semiconductor se generan pares electrón-hueco, lo cual puede hacer que se incremente la conductividad del material y por tanto la corriente; si se tiene mayor cantidad de portadores la fotoconductividad será mayor.

La fotosensibilidad que presenta la película dopada con 0.5% y 1% de iterbio tiene un comportamiento similar, al tener una curva de ascenso acelerado y al alcanzar un estado estacionario; existe una diferencia visible en el descenso ya que la película dopada con 1% presenta un descenso más rápido lo cual indica que llegará a un estado de equilibrio en menor tiempo. Las películas de TiO_2 puro, 2% y 4% presentan un crecimiento y decaimiento lento, lo cual indica que los procesos de recombinación suceden a través de estados asociados a trampas que retienen a los portadores y los regresan a la banda de conducción, por lo cual el tiempo requerido para establecer el equilibrio es mucho más grande; por consiguiente después de iluminar al semiconductor el estado estacionario es

lentamente alcanzado. (Calderón, Gordillo, Banguero, Bartolo Pérez, & Botero, 2016).

Al analizar las muestras, se observó que al aumentar la cantidad de dopaje, se pierde la capacidad de respuesta a la luz, lo cual se puede ver con mayor claridad en la Figura 23, de las películas dopadas con 4% de iterbio; esto puede deberse a que a mayor porcentaje de dopaje se crean más trampas y menos centros de recombinación dentro de la brecha de energía; las trampas tienen mayor actividad, hacen más resistivo el material y disminuyen su conductividad. Caso contrario, sucede con la película dopada con 1% de iterbio, en la cual la curva de crecimiento y decaimiento son más rápidas, además de alcanzar su estado estacionario más rápidamente, lo cual indica que existen un aumento en los procesos de recombinación a través de estados (centros de recombinación) que facilitan la recombinación entre portadores mayoritarios y minoritarios, lo cual disminuye el tiempo requerido para alcanzar estados estacionarios (Calderón, Gordillo, Banguero, Bartolo Pérez, & Botero, 2016).

La fotosensitividad fue calculada usando la expresión 25 (Morales, y otros, 2012); donde, I_{ob} e I_l son la corriente medida en oscuridad y luz respectivamente. Además de la fotosensitividad se calcularon los valores de conductividad los cuales se muestran en la Tabla 7:

$$\frac{I_l - I_{ob}}{I_{ob}} \quad (25)$$

Tabla 7. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

Dopante Yb (%)	$I_{\text{Oscuridad}}$ (A)	I_{Luz} (A)	$\sigma_{\text{Oscuridad}}$ (Ωm) ⁻¹	σ_{Luz} (Ωm) ⁻¹	Foto-sensitividad
0	1.05E-10	1.57E-08	7.29E-08	1.09E-05	1.49E+02
0.5	2.45E-11	1.50E-07	1.70E-08	7.29E-05	4.26 E+03
1	1.26E-11	9.52E-08	8.75E-09	6.61E-05	7.58E+03
2	9.94E-12	4.10E-08	6.90E-09	2.85E-05	4.12E+03
3	1.86E-11	2.41E-08	1.29E-08	1.67E-05	3.77E+03
4	1.28E-12	4.75E-11	8.89E-10	3.30E-08	4.46E+01

3.1.4 Caracterización fotocatalítica

3.1.4.1. Fotocatálisis

La caracterización por degradación fotocatalítica se realizó utilizando una lámpara de argón-mercurio (Ar (Mg)), se comenzó por analizar si la fuente de luz tenía algún efecto sobre la solución, esto por la longitud de onda utilizada; por lo cual se realizó la fotólisis, la cual se muestra en la Figura 25.

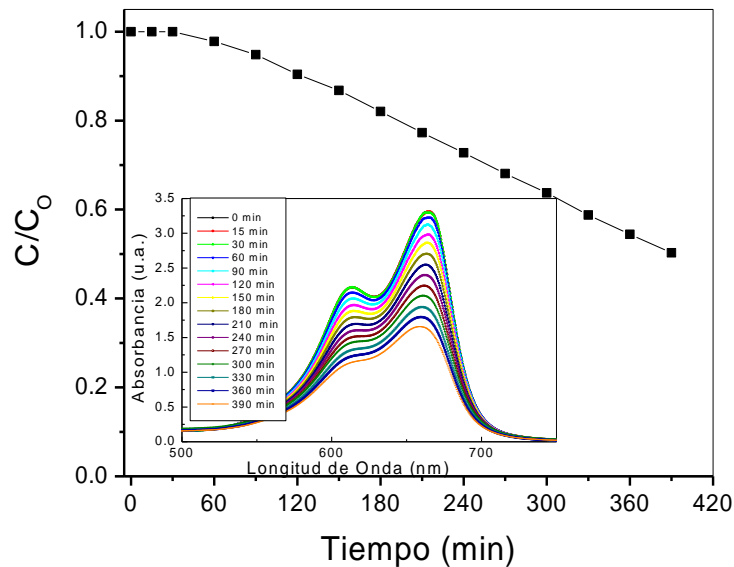


Figura 25. Fotólisis azul de metileno con lámpara de argón-mercurio a 390 min

El método usado para medir la degradación fotocatalítica fue por medio de absorbancias, utilizando el equipo de espectroscopia UV-vis; la absorbancia se midió en un rango de 400 a 800 nm, ya que el azul de metileno presenta una banda de absorción característica en torno a 665 nm. Las mediciones se realizaron de la siguiente manera: dos mediciones de 15 min en total oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, posterior a eso se activó la lámpara y se hicieron mediciones por lapsos de 30 min. Las mediciones se repitieron para asegurar la reproducibilidad. Una vez que se obtuvieron los valores de la fotólisis, se realizaron las pruebas fotocatalíticas de cada película comenzando por la muestra de TiO_2 sin dopar. En la Figura 26, se muestra un comparativo de absorbancias de las cuatro películas analizadas.

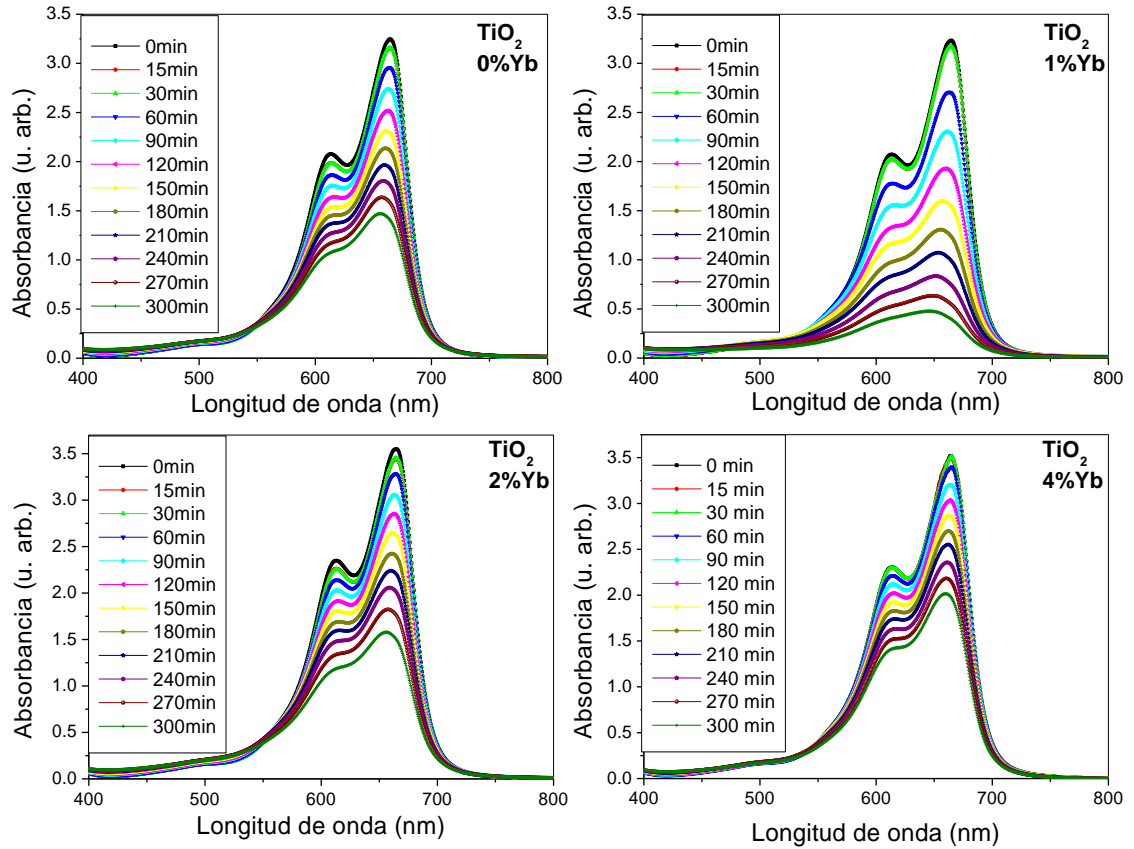


Figura 26. Absorbancias de las películas de TiO_2 sin dopar y las dopadas con 1%, 2% y 4% de iterbio, medidas a 300 min.

En la Figura 26, se exponen las mediciones de absorbancia realizadas a las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de iterbio. En la Figura 27 se presenta un comparativo de absorbancias de cada película medido a 300 minutos y el efecto en el azul de metileno.

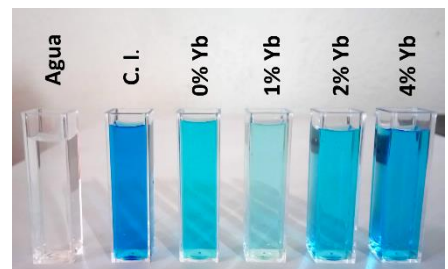
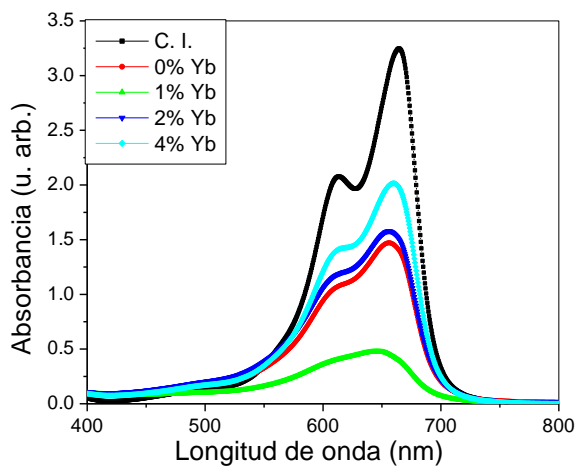


Figura 27. Comparativo absorbancias a 300 min de películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

Como se puede observar en la Figura 27, la película dopada con 1% de iterbio presenta la mayor velocidad de degradación de todas las películas comparadas. Mientras que las películas dopadas con 2% y 4% de iterbio tuvieron menor degradación de azul de metileno. El incremento en la cantidad de dopaje afectó las propiedades catalíticas del TiO₂, esto puede ser asociado a las disminuciones en las propiedades estructurales y ópticas. El porcentaje de degradación del azul de metileno, el cual representa la eficiencia fotocatalítica puede ser calculado mediante la ecuación (26) y se presenta en la Figura 28 (Mathews, Morales, Cortés Jacome , & Toledo Antonio, 2009):

$$\text{Degradación (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (26)$$

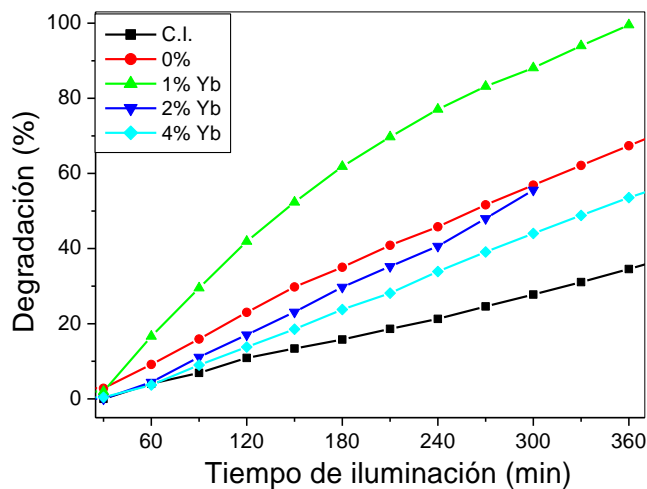


Figura 28. Velocidad de degradación del azul de metileno en presencia de TiO₂ y Yb: TiO₂ a diferentes intervalos de tiempo de iluminación.

La degradación fotocatalítica puede ser descrita por la ecuación cinética de primer orden (27) (Vaiano, Sarno, Sacco, & Sannino, 2017) (Yu, Zhao, & Zhao, 2001) (Chen & Ray, 1998):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (27)$$

Donde C₀ es la concentración inicial del azul de metileno, C es la concentración a cada intervalo de tiempo, k es la constante de velocidad y t es el tiempo de irradiación en minutos.

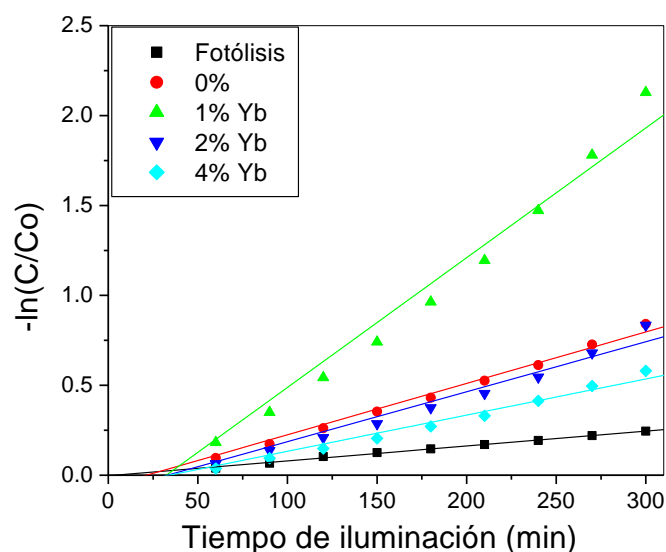


Figura 29. Constante de velocidad (k) determinada por la pendiente obtenida de $\ln(C/Co)$ de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de iterbio.

En la Figura 29, se muestra la relación lineal de la degradación del azul de metileno realizado por cada una de las películas dopadas y no dopadas con iterbio en dependencia al tiempo de iluminación. El factor de correlación de cada muestra se presenta en la Tabla 8, en promedio es de ($R^2 \sim 0.993 \pm 0.004$), esto confirma la cinética de primer orden de la reacción y la pendiente de la gráfica de la constante de velocidad de reacción (k).

Tabla 8. Valores obtenidos de los datos de la degradación fotocatalítica realizada por las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de iterbio.

Dopaje Yb (%)	Constante de velocidad K (min^{-1})	Factor de correlación R^2	Vida media ($t_{1/2}$) (min)	Eficiencia fotónica (Φ_λ)	Degradación de azul de metileno a 360 min (%)
0	3.06×10^{-3}	0.99825	226.52	2.04×10^{-3}	67.35
1	7.99×10^{-3}	0.99319	86.75	5.33×10^{-3}	99.54
2	3.08×10^{-3}	0.99084	225.05	2.05×10^{-3}	70.32
4	2.24×10^{-3}	0.99593	309.44	1.49×10^{-3}	53.57

Comparando las constantes de velocidad de reacción (k) de la película de TiO_2 sin dopar (3.06×10^{-3}) y la dopada con 1% de iterbio (7.99×10^{-3}) se puede observar que la película con 1% de Yb tiene una mayor velocidad de degradación superando el valor de la película sin dopar en un 262%. Al igual, esto se puede observar en los cálculos de vida media en los cuales la película dopada con 1%

de iterbio presenta el menor valor comparado con todas las demás muestras, demostrando ser la mejor película para la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Lo contrario de esto se observa en las películas con mayor porcentaje de dopaje en las cuales se tienen los valores más deficientes que demuestran la baja actividad fotocatalítica, esto se presenta en las películas dopadas con 2% y 4% de iterbio. Para corroborar los resultados obtenidos se calculó la eficiencia fotónica de cada muestra utilizando la ecuación (28) (Tsoukleris, Kontos, Aloupogiannis, & Falaras, 2007):

$$\phi\lambda = \frac{M\left(\frac{25}{1000}\right)C_0N(1-e^{-kt})}{L\frac{P\lambda t}{hc}} \quad (28)$$

Donde, el volumen de la solución es 25 mL, C_0 es la concentración inicial (5.35×10^{-5} mol/L), N es el número de Avogadro (6.023×10^{23}), k es la constante de la velocidad de reacción de primer orden y t es el tiempo (seg). P es la potencia de la lámpara (1.58×10^{-2} W), λ es la longitud de onda de la lámpara (253.4×10^{-9} m), h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J seg) y c es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 mseg $^{-1}$). Las mejoras en los valores de k , $t_{1/2}$, y eficiencia fotónica que se obtuvieron de la película dopada con 1% de iterbio demuestran que el dopaje en bajas cantidades mejora la propiedad fotocatalítica del óxido de titanio.

Las reacciones involucradas en la fotocatalisis heterogénea usando semiconductores dopados con tierras raras se puede denotar de la siguiente manera: cuando se excita con luz UV, el TiO_2 genera pares electrón-hueco (e_{cb}^-/h_{vb}^+); un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia. Estos electrones pueden ser capturados por moléculas de oxígeno absorbidas en la superficie y formar súper-óxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) o H_2O_2 . Mientras que los huecos pueden oxidar el agua (H_2O) en radicales $\cdot\text{OH}$ o O_2 . Las diferentes especies oxidantes generadas durante las diferentes fases del proceso pueden participar en la oxidación de contaminantes orgánicos en CO_2 o H_2O . El proceso completo se describe en la reacción (29) mostradas en la Figura 30:

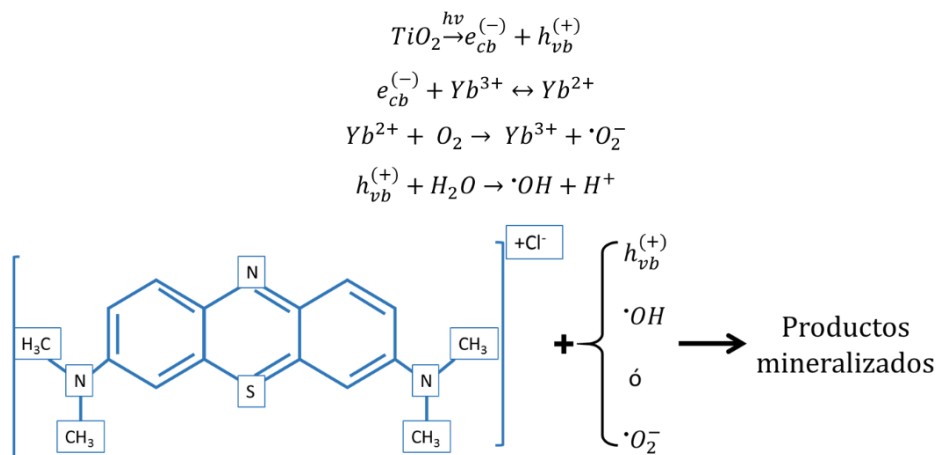


Figura 30. Reacción fotocatalítica del TiO_2 dopado con iterbio

El tiempo de vida de los electrones foto-excitados es un factor importante que determina la eficiencia de la degradación de contaminantes. Las tierras raras incorporadas al óxido de titanio pueden fungir como trampas para atrapar a los electrones generados, aumentar su tiempo de fotoemisión y prevenir su inmediata recombinación y por consiguiente incrementar su eficiencia en la fotocatalisis. En el caso de las películas dopadas con iterbio, el mejor resultado en la degradación de azul de metileno se obtuvo en la película dopada con 1%; esto puede relacionarse a las mejoras en las propiedades estructurales, ópticas y fotoeléctricas. La adición de una pequeña cantidad de dopante puede mejorar la capacidad de absorción de la luz y limitar la recombinación de pares electrón-hueco.

3.1.5. Caracterización fotoluminiscente

Durante el doctorado se realizó una estancia en la Universidad de Cantabria (UC) en Santander, España. Los trabajos realizados con apoyo del Dr. Ignacio Hernández se centraron en mediciones de fotoluminiscencia de las películas de TiO_2 dopadas con iterbio y erbio. De las caracterizaciones realizadas se exponen a continuación los resultados obtenidos de las películas de TiO_2 dopadas con 0%, 1%, 2% y 4% de iterbio en 4 capas, para realizar el análisis y relación que pueda existir entre los resultados obtenidos en fotocatalisis y los valores obtenidos en fotoluminiscencia obtenidos en la estancia.

3.1.5.1. Fotoluminiscencia

En la Figura 31, se presenta un comparativo de espectros de fotoluminiscencia de las películas dopadas con diferentes porcentajes de iterbio. Se observa una intensidad predominante alrededor de 350 a 475 nm, teniendo mayor intensidad en ~390 nm correspondiente al valor de la brecha de energía de la fase anatasa del TiO_2 (3.2 eV), derivado de la transición de electrones de una banda a otra (Choudhury, Dey, & Choudhury, 2014). Varios autores mencionan que el espectro de fotoluminiscencia del óxido de titanio en fase anatasa se puede atribuir a tres orígenes de tipo físico: excitones atrapados, vacancias de oxígeno y estados superficiales/defectos ((Senthil, Muthukumarasamy, Balasundaraprabhu, & Senthil Kumaran, 2012), (Lei, y otros, 2001), (Tang, Prasad, Sanjines, Schmid, & Levy, 1994)).

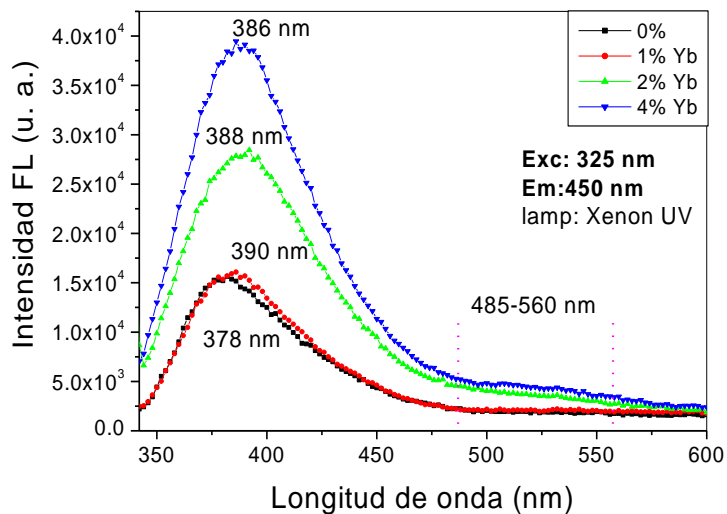


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de iterbio

Se puede observar que la intensidad de la banda de fotoluminiscencia (~390 nm) incrementa a medida que aumenta el porcentaje de dopaje. Este aumento en la emisión de fotoluminiscencia se puede asociar a la recombinación radiativa, derivado de los excitones atrapados o localizados en la estructura del óxido de titanio. Lo contrario sucede con la película sin dopar y la dopada con 1% de Yb, en este caso la recombinación no radiativa reduce la intensidad de la emisión. La transición no radiativa se inicia por defectos presentes en la superficie y en los límites del cristal del material. Otra razón de la baja intensidad de estas películas se puede asociar con el salto del electrón de un defecto a otro, hasta encontrar un centro de recombinación; este proceso demora la recombinación de electrones y huecos, por lo cual disminuye la emisión de fotoluminiscencia (Choudhury & Choudhury, 2014).

3.2. Películas de TiO₂ dopadas con erbio (Er)

Se realizaron películas de TiO₂ dopadas con 1%, 2% y 3% de erbio de 1 a 4 capas en cada porcentaje de dopaje, para el análisis que se presenta a continuación se trabajó con películas con el mismo espesor, (200-250nm) para tener un comparativo similar. A continuación se presenta la investigación realizada.

3.2.1. Caracterización estructural

3.2.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X se realizó a las películas con un espesor entre 200 y 250 nm, las cuales fueron las que presentaron mejor fotorrespuesta. Los patrones de difracción se muestran en la Figura 32.

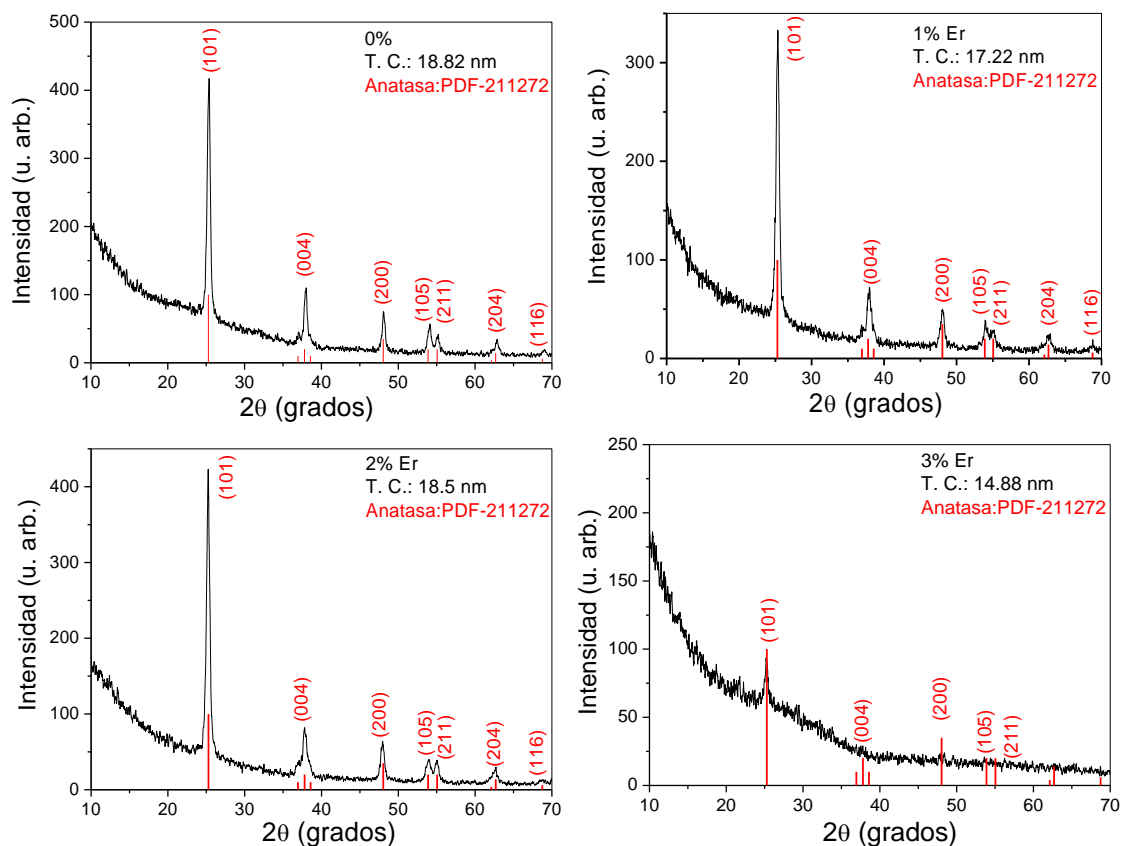


Figura 32. Patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio

Los resultados son muy similares a los obtenidos con las películas dopadas con iterbio; los planos de difracción obtenidos fueron (101), (004), (200), (105), (211), (204) de acuerdo a la tarjeta JCPDS-ICDD 00-021-1272, utilizada por el equipo de difracción para determinar la fase anatasa tetragonal. No se observa ningún pico de difracción referente a otra fase del óxido de titanio o del dopante; en relación al erbio, el porcentaje utilizado para dopar fue demasiado pequeño (3% Er: 0.2463 grs), por lo cual no pudo ser detectado. Al analizar los difractogramas se tiene que las películas dopadas con 1 y 2% de erbio presentan una intensidad similar a la mostrada por la película sin dopar. Se observa una disminución en la intensidad de los planos, lo cual es más evidente en el difractograma de la muestra dopada con 3% erbio; el plano principal (101) apenas es visible y se pierden los planos (204) y (116), esto denota que la película perdió cristalinidad, sin volverse totalmente amorfa.

Las películas dopadas con erbio, presentan un desplazamiento hacia ángulos menores (Fig. 33 a) lo cual puede ser relacionado a distorsiones las cuales pueden disminuir la cristalinidad del material e inhibir el cambio de fase (Jun, y otros, 2015); al igual, este corrimiento sugiere deformaciones en la estructura cristalina del material debido a la diferencia entre el tamaño de los iones del erbio (0.89 Å) y el titanio (0.68 Å) (Pal, Silva Gonzalez, Sanchez Mora, & Santiago, 2009). Los valores del FWHM demuestran un ensanchamiento en el plano principal (101) a medida que el porcentaje de dopaje aumenta, siendo mayor en las películas dopadas con 1 y 3%, la película dopada con 2% de erbio presenta un FWHM de 0.456 muy cercano al que presenta la película de TiO₂ puro (3.5064).

El tamaño de cristal presenta una disminución notable en todas las muestras dopadas, en particular, en la muestra con 3% Er (14.88 nm), la cual representa una disminución del 21%, en comparación con la película de TiO₂ sin dopar (18.82 nm), la muestra dopada con 2% de erbio presenta un valor muy cercano 18.50 nm. El ensanchamiento y la baja en la intensidad de los planos cristalinos dan como resultado un menor tamaño de cristal. En el mismo sentido el proceso de cristalización del óxido de titanio puede verse inhibido por la cercana presencia de los iones de erbio a la superficie cristalina del semiconductor (Leroy, y otros, 2009). (Jiaqi , Yibo, Chenggang, Lanjian , & Xuemei, 2017), menciona que la baja en la intensidad de los planos es debido al desorden causado por la substitución del ion erbio por el titanio y que la disminución en el tamaño de cristal es ocasionado por el incremento en la cantidad de dopaje. El tamaño de cristal, los parámetros de red y el volumen de la celda fueron calculados y se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros estructurales obtenidos de los patrones de difracción de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.

Dopante Er (%)	d(Å)	(FWHM)	T.C. (nm)	Parámetros de Red		Volumen de la celda (Å ³)
				a (200)	c (004)	
				3.7852	9.5139	
0%	3.5064	0.449	18.82	3.7818	9.4592	135.29
1%	3.5119	0.488	17.22	3.7728	9.4682	134.77
2%	3.5255	0.456	18.50	3.7906	9.5028	136.54
3%	3.5148	0.56	14.88	-	-	-

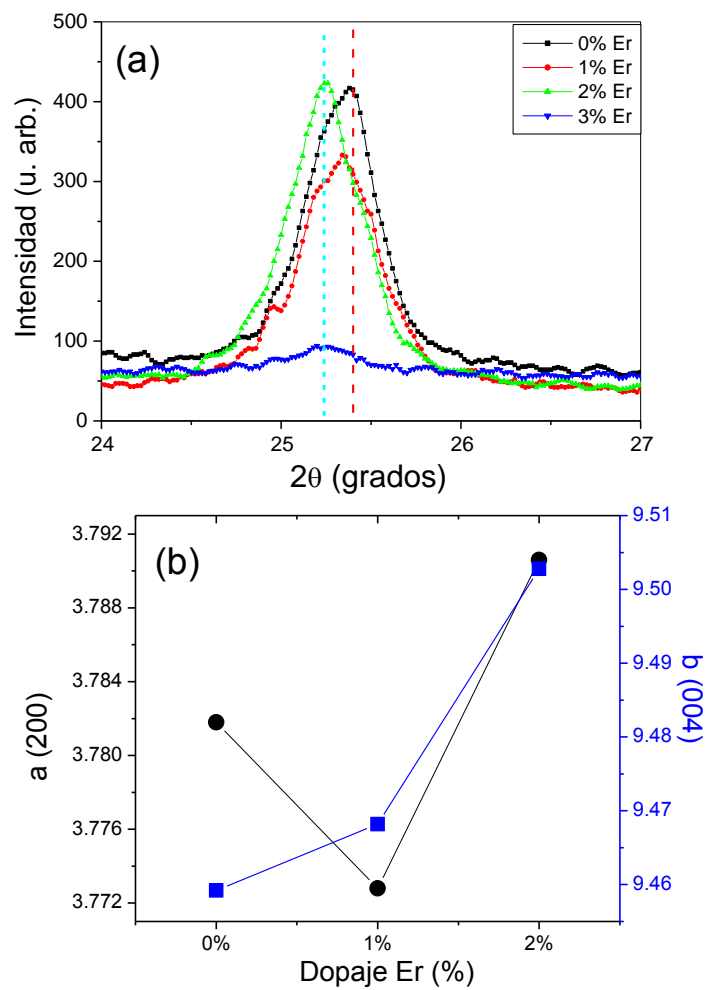


Figura 33. (a) Comparativo plano preferencial de Er:TiO₂ (101). (b) Comparativo de parámetros de Red en relación al porcentaje de dopaje.

En la Figura 33 (b), se puede observar que, en los valores del parámetro de Red se tiene un aumento en a: 3.7906 por parte de la película dopada con 2% de erbio

en comparación a la película sin dopar (3.7818), de la misma forma se tiene un incremento en el valor de c (2%: 9.5028) en comparación a 0%: 9.4592, lo cual aumenta el volumen de la celda. En el caso particular de la película con 2% de erbio se puede asumir que la expansión del volumen de la celda no es influenciada por el tamaño de cristal. Lo que está influenciando el crecimiento de la celda puede ser adjudicado a los radios iónicos del dopante (Reszczyńska, y otros, 2015).

3.2.2. Caracterización óptica

3.2.2.1. Espectroscopia UV-vis

Se realizaron las mediciones de transmitancia de las películas dopadas con erbio. En la Figura 34, se muestra una comparativa entre las diferentes muestras dopadas con erbio; se puede observar que la película sin dopar presenta una mejor transmisión de la luz por arriba del 80%; la película dopada con 1% presenta una transmitancia entre el 60 y 80 %, la película dopada con 2% de erbio es la que presenta menor transmisión de luz (40-70%). En el recuadro interior de la Figura 33 se presenta una zona ampliada en el área de absorción (300-500 nm), en la cual se observa que las películas dopadas presentan una caída en la absorción más cercana a longitudes de onda mayores (1%: 334 nm, 2%: 337 nm, 3%: 327 nm) en comparación con la película sin dopar 319 nm.

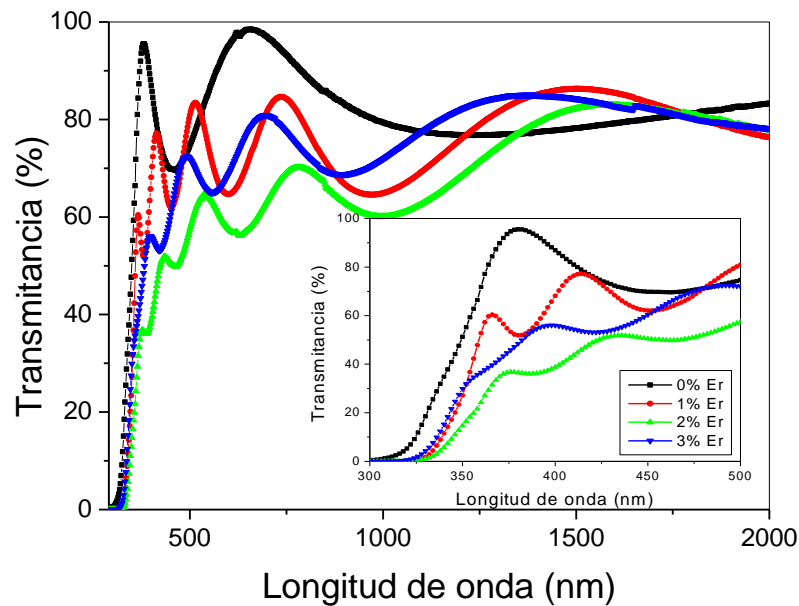


Figura 34. Transmitancias UV-vis de las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de erbio.

Por el método de la envolvente, se calculó el índice de refracción de cada muestra; en los resultados obtenidos se presenta un valor por arriba de 2 en el índice de refracción de la película sin dopar (2.013) y las dopadas con 1% (2.207) y 3% (2.103) de erbio. La película dopada con 2% de erbio presenta una disminución en el valor de refracción (1.926), en comparación con todas las demás muestras, lo cual puede asociarse a una película menos densa y poco compacta, esto puede aumentar la rugosidad de la superficie (Bandar, Rostam, & Katayon, 2017). Se determinó el porcentaje de porosidad de cada muestra por medio de los valores del índice de refracción, en el cálculo se determinó que la película dopada con 2% de erbio (49.35%) presenta mayor porosidad por encima de la película sin dopar (43.18%); lo cual concuerda con lo dicho por (Bandar, Rostam, & Katayon, 2017) anteriormente. Con los valores de las transmitancias, se determinó la brecha de energía (E_g) utilizando la ecuación de Tauc (22).

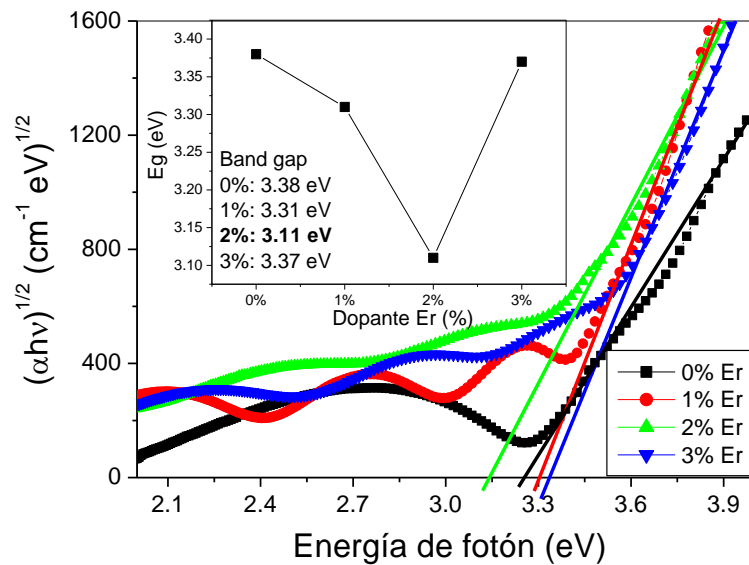


Figura 35. Brecha de energía $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en relación a la energía del fotón $(h\nu)$. Recuadro. Comparativo entre el valor de brecha y el porcentaje de dopaje.

En el recuadro de la Figura 35, se presenta la comparativa entre los porcentajes de dopaje y el valor de brecha, en el cual se puede observar que la película sin dopar (3.38 eV) y las dopadas con 1% (3.31 eV) y 3% (3.37 eV) de erbio presentan valores de brecha similares. La película que presenta una disminución y el menor valor de brecha de energía es la película dopada con 2% de erbio con un valor de 3.11 eV, lo cual puede deberse a mayores desórdenes dentro de la película propiciado por la incorporación del erbio. Para analizar la existencia de estos desórdenes dentro de las películas se calculó la energía de Urbach.

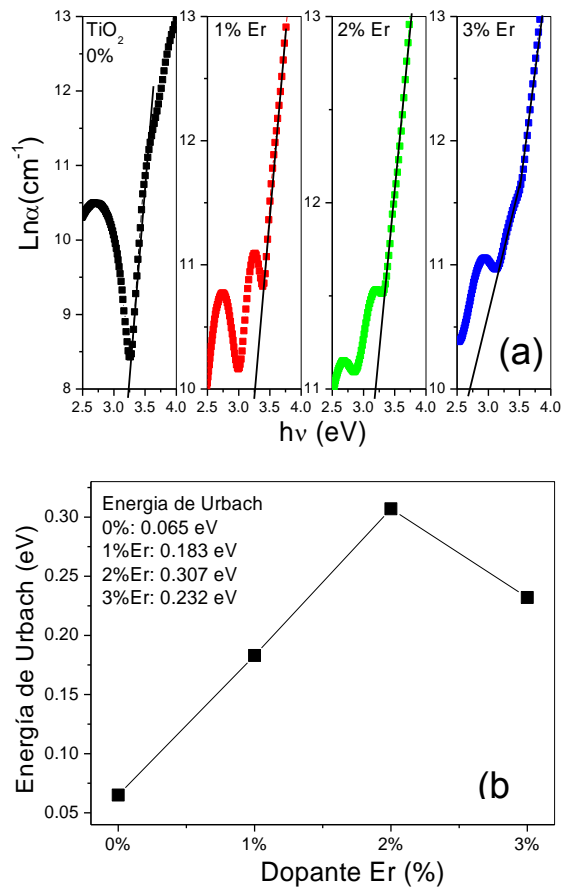


Figura 36. (a) Gráfica para determinar los valores de energía de Urbach. (b) Valores de energía de Urbach en relación al porcentaje de dopaje.

En la Figura 36 (b), se presenta la comparativa entre la energía de Urbach y los diferentes porcentajes de dopaje; las películas dopadas con erbio, presentan mayor energía de Urbach comparado con la película sin dopar (0.065 eV), siendo la película dopada con 2% la que presenta el valor más alto (0.307 eV); al igual presenta los mejores valores en cuestión de brecha de energía y porosidad, lo cual demuestra una modificación en la absorción y mejora en las propiedades ópticas del TiO_2 , estos valores pueden observarse en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros ópticos obtenidos de los espectros de transmitancia de las películas dopadas con erbio.

Dopante Er (%)	Índice de refracción (n)	Porosidad (φ) (%)	Brecha de energía (E_g) (eV)	Energía de Urbach (E_u) (eV)
0	2.013	43.18	3.38	0.065± 0.08
1	2.207	27.65	3.31	0.183±0.03
2	1.926	49.36	3.11	0.307±0.01
3	2.103	36.03	3.37	0.232±0.02

3.2.3. Caracterización eléctrica.

3.2.3.1. Fotorrespuesta

La caracterización por fotorrespuesta consistió en exponer cada muestra dopada con diferentes porcentajes de erbio a luz UV por un determinado lapso de tiempo para recabar datos y conocer la fotosensibilidad y conductividad de cada película. Para estas muestras se utilizaron contactos de carbón y los lapsos de tiempo medidos fueron: 20 seg en obscuridad, 40 seg en luz y 40 seg en obscuridad. La fotorrespuesta y la comparativa de fotosensibilidad se muestran a continuación.

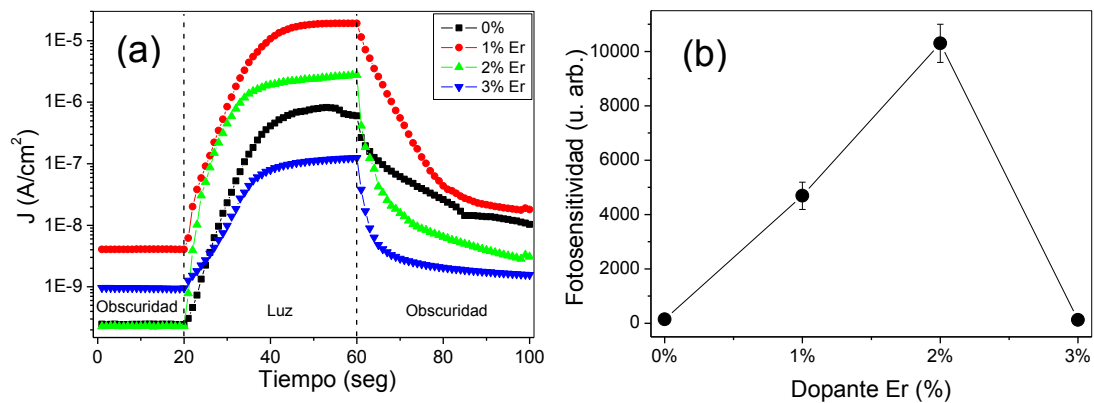


Figura 37. (a) Medición de fotorrespuesta vs tiempo. (b) Fotosensibilidad vs porcentaje de dopaje erbio.

En la Figura 37 (a), se observa que las películas dopadas con 1% y 2% de erbio presentan un mayor incremento en la densidad de corriente en comparación con la muestra sin dopar, mientras que la película dopada con 3% Er presenta el menor valor. Esto se puede observar mejor en la Figura 37 (b) en la cual se presenta la fotosensibilidad de cada una de las muestras, este cambio en la fotorrespuesta se puede asociar a la incorporación del material dopante y a los cambios en las propiedades estructurales y ópticas. Con la información obtenida de cada medición se determinó la fotosensibilidad, resistividad y conductividad los cuales se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Cálculo de parámetros fotoeléctricos de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio

Dopante Er (%)	$I_{\text{Obscuridad}}$ (A)	I_{Luz} (A)	$\sigma_{\text{Obscuridad}}$ (Ωm) ⁻¹	σ_{Luz} (Ωm) ⁻¹	Foto-sensibilidad
0	1.05E-10	1.57E-08	7.29E-08	1.09E-05	1.49E+02
1	4.07E-09	1.91E-05	2.83E-06	1.33E-02	4.69 E+03
2	2.29E-10	2.37E-06	1.59E-07	1.65E-03	1.03E+04
3	9.57E-10	1.21E-07	6.65E-07	8.40E-05	1.25E+02

3.1.4 Caracterización fotocatalítica

3.1.4.1. Fotocatálisis.

Las caracterizaciones fotocatalíticas se realizaron de la misma forma que se hicieron con las muestras dopadas con iterbio, se utilizó azul de metileno como fuente contaminante y la lámpara de argón-mercurio como fuente de luz UV. Las mediciones de absorbancia se tomaron con ausencia de luz, cada 15 minutos y cada 30 minutos en presencia de luz UV. Las mediciones de cada porcentaje de dopaje se muestran en la Figura 38.

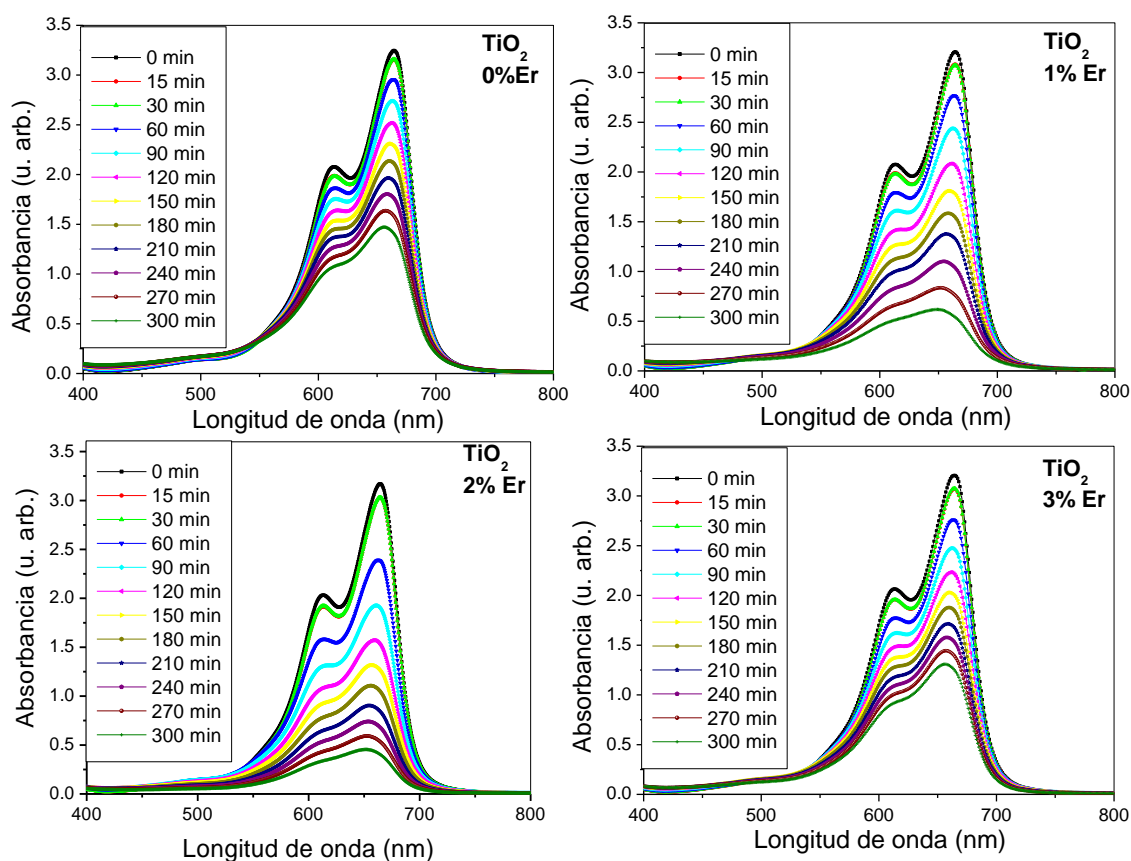


Figura 38. Absorbancias de las películas de TiO_2 sin dopar y las dopadas con 1%, 2% y 3% de erbio, medidas a 300 min

Como se puede observar en la comparativa de la Figura 38, la película dopada con 2% de erbio presenta una mejor degradación del azul de metileno a 300 min de medición; la película dopada con 1% presenta una actividad similar pero con menos porcentaje de degradación. La película dopada con 3% de erbio presenta una degradación muy semejante a la película sin dopar. Se realizó una gráfica

para comparar las absorbancias tomadas a 300 min de exposición de cada película dopada, la cual se presenta en la Figura 39.

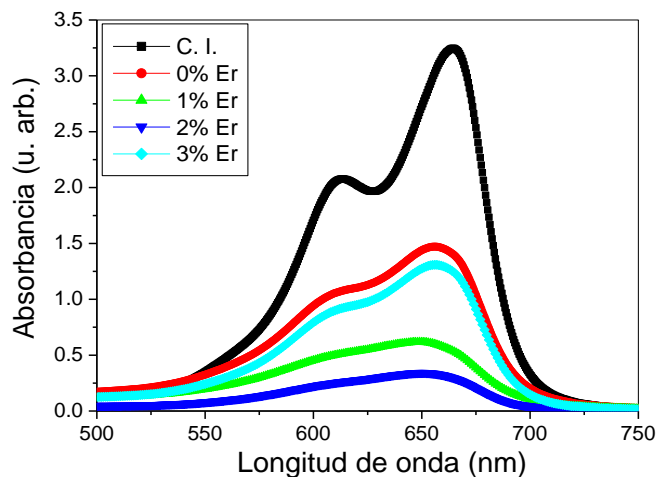


Figura 39. Comparativo absorbancias a 300 min de películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.

Con los valores obtenidos en las caracterizaciones fotocatalíticas se determinó el porcentaje de degradación en función al tiempo de iluminación, el cual se muestra en la Figura 40.

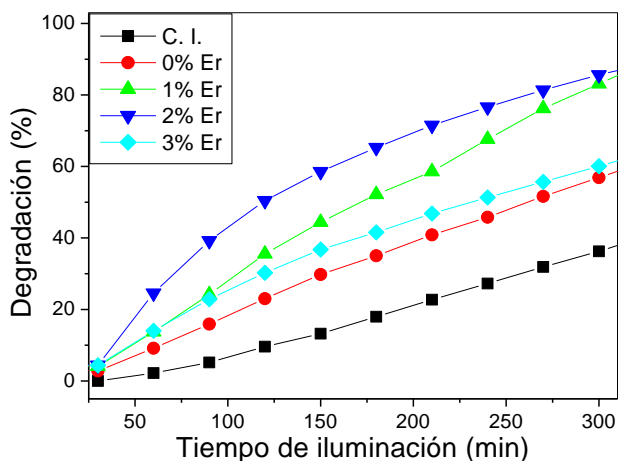


Figura 40. Porcentaje de degradación del azul de metileno de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de erbio a lo largo de diferentes intervalos de tiempo.

En la figura 40, se puede observar que las películas dopadas con 1 y 2% de erbio presentan una degradación muy similar a medida que pasa el tiempo de iluminación, sin embargo la película dopada con 2% de erbio es la que presenta mayor degradación en todo el lapso de iluminación.

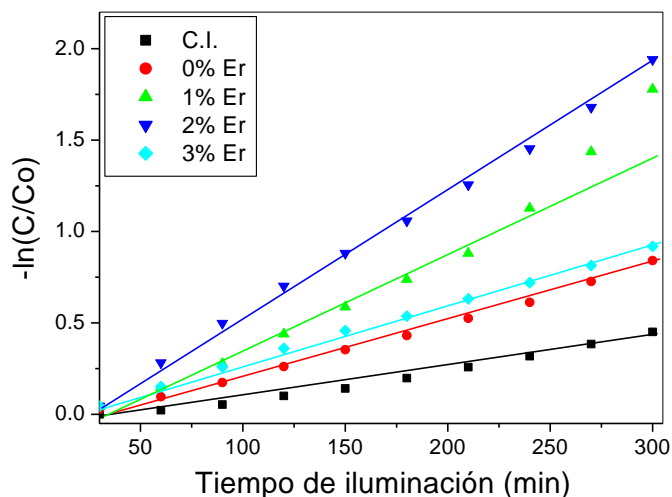


Figura 41. Constante de velocidad (k) determinada por la pendiente obtenida de $\ln(C/Co)$ de cada muestra dopada con diferentes porcentajes de erbio.

En la Figura 41, podemos observar la relación lineal de la degradación realizada por cada muestra, lo cual sirvió para determinar el valor de la constante de la velocidad de reacción, posteriormente el tiempo medio de vida y la eficiencia fotónica. Los valores se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores obtenidos de los datos de la degradación fotocatalítica realizada por las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de erbio.

Dopaje Er (%)	Constante de velocidad K (min^{-1})	Factor de correlación R^2	Vida media ($t_{1/2}$) (min)	Eficiencia fotónica (Φ_λ)	Degradación de azul de metileno a 360 min (%)
0	3.06×10^{-3}	0.99825	226.52	2.04×10^{-3}	67.35
1	6.48×10^{-3}	0.98299	106.97	4.32×10^{-3}	96.81
2	6.70×10^{-3}	0.99873	103.45	4.47×10^{-3}	97.13
3	3.12×10^{-3}	0.99950	222.16	2.08×10^{-3}	68.83

De los valores presentados en la Tabla 12, podemos definir que la película dopada con 2% de erbio presenta mejores características fotocatalíticas, una eficiencia similar se obtuvo en la película dopada con 1%. La similitud de los valores de la película dopada con 1% de erbio (96.81%) con la de 2% Er (97.13%), es menor al 1%; esto puede ser originado por una mejor conductividad, como se observó en las caracterizaciones de fotorrespuesta donde la película con 1% Er obtuvo $1.33E^{-02}$ en comparación con $1.65E^{-03}$ de la muestra con 2%Er, lo cual pudo haber influido en una mejor actividad fotocatalítica. Comparando

la vida media ($t_{1/2}$) de la película sin dopar de TiO_2 (226.52 min), con la película dopada con 2% Er (103.45 min), la degradación se realiza en la mitad de tiempo, de igual forma la eficiencia fotónica es mejor en la película dopada con 2% (4.47×10^{-3}) que en la película con 0% de Er (2.04×10^{-3}). Al aumentar el porcentaje de dopaje se presenta una disminución en las propiedades fotocatalíticas de la película; situación similar a lo ocurrido en el dopaje con iterbio y observado en las caracterizaciones de XRD, transmitancia y fotorrespuesta.

3.1.5. Caracterización fotoluminiscente

Como se mencionó en el apartado de las películas dopadas con iterbio se realizaron pruebas de fotoluminiscencia durante la estancia en la Universidad de Cantabria. Se caracterizaron las películas dopadas con 1%, 2% y 3% de erbio de 1 a 4 capas. En la Figura 42, se presentan las gráficas de cada porcentaje de dopaje comparando las películas en diferentes números de capas.

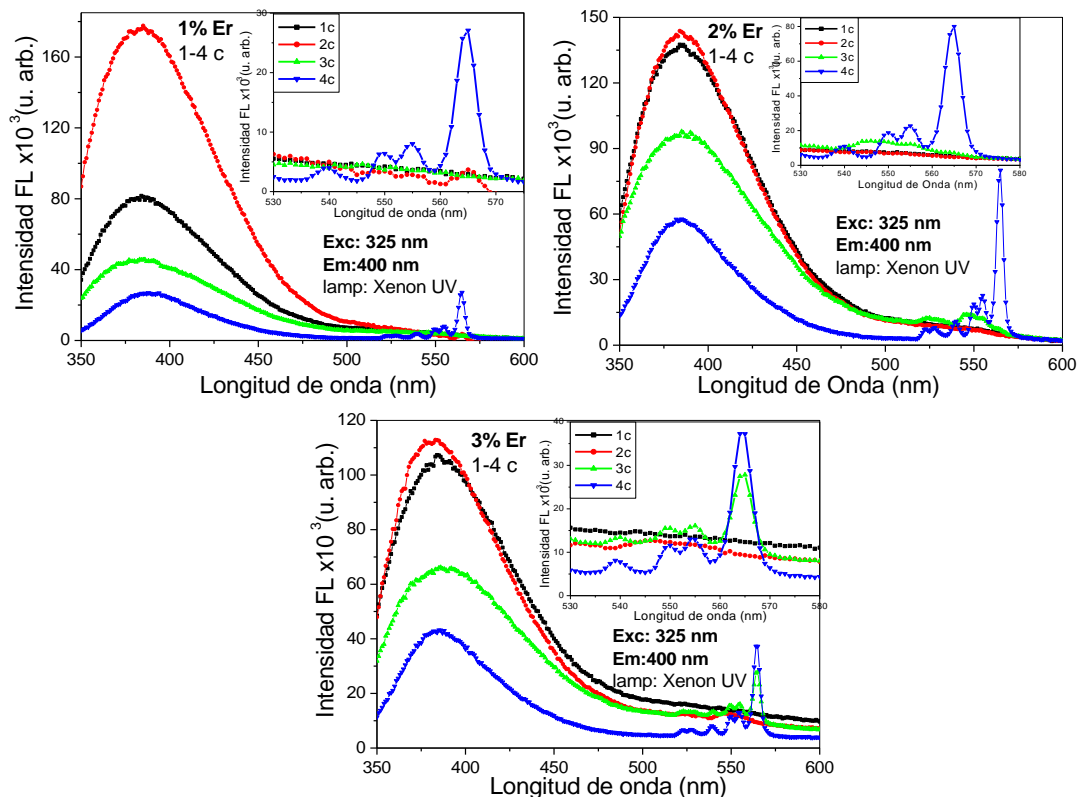


Figura 42. Comparativo de espectros de fotoluminiscencia de las películas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de erbio de 1 a 4 capas.

En la Figura 42, se puede observar una gran intensidad en la banda de fotoluminiscencia entre 350 a 450 nm, lo cual corresponde al valor de la brecha de energía del TiO₂ en fase anatasa (380 nm), la cual va disminuyendo a medida que el número de capas aumenta, posiblemente derivado de los defectos existentes en la superficie. También es posible observar picos de gran intensidad en un rango de 530 a 580 nm; estos picos localizados en 540, 550, 555, 565 nm, corresponden a la conversión (up-conversion) de la energía proporcionada por el TiO₂, la cual es re-emitida en forma de fotones provocando la emisión de luz en la longitud de onda del verde (Badr, Battisha, Salah, & Salem, 2008) (Mao, Yan, Wang, & Shen, 2014).

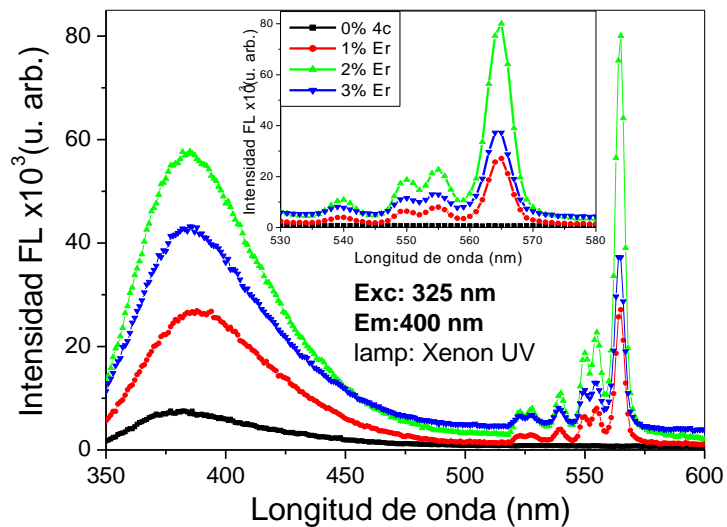


Figura 43. Comparativa de fotoluminiscencia de las películas dopadas con diferentes porcentajes de erbio.

Por último, se realizó una comparativa entre las muestras de 4 capas para analizar la emisión en relación al porcentaje de dopaje. En la Figura 43, se puede observar que la película dopada con 2% de erbio presenta mayor intensidad en todos los picos referentes a la emisión verde, esto puede deberse a la existencia de una mayor eficiencia en la transferencia de energía al momento de la conversión (up-conversion); otra razón pueden ser que el erbio existe dentro de la película en forma de grupos (cluster) y no disperso, lo cual mejora la transferencia por conversión entre los iones de erbio (Johannsen, Lauridsen, Julsgaard, & Neuvonen, 2014) (Wang, y otros, 2010).

4. Conclusiones

Durante el presente trabajo de investigación se desarrollaron películas de TiO_2 dopadas con iterbio y erbio en diferentes porcentajes; se analizó y estudió el efecto de la incorporación de las tierras raras en las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y fotocatalíticas del óxido de titanio.

Las películas dopadas con iterbio se caracterizaron por diferentes técnicas para investigar si la incorporación del dopante modificaba las propiedades del óxido de titanio. Dentro de los resultados obtenidos se encontró que al dopar con 1% de iterbio, el tamaño de cristal (19.62 nm) aumenta muy poco en comparación con la película sin dopar (18.82 nm), a medida que se incrementa el porcentaje de dopaje el tamaño de cristal disminuye (2%= 18.38 nm, 4%= 16.92 nm); paralelo a estos resultados la intensidad del pico principal (101) disminuye considerablemente al incrementar la cantidad de iterbio, lo cual, denota una disminución en la cristalización. Para corroborar los resultados obtenidos en XRD se realizó la caracterización por Raman la cual reafirmó la disminución en la cristalinidad al aumentar el porcentaje de dopaje. De igual forma, se realizaron caracterizaciones por EDS y TEM para estudiar la estructura de las películas.

De la caracterización por transmitancia UV-vis, se calcularon valores de brecha de energía, índice de refracción, porcentaje de porosidad y energía de Urbach, dentro de los cuales la película con 1% de iterbio presentó mejorías comparado con todas las muestras. Se hicieron pruebas de fotorrespuesta en las cuales las películas con menores porcentajes de dopaje presentaron mejores valores de fotosensitividad, siendo de nueva cuenta la película con 1% de Yb, la que presentó el valor más alto (7.58E^3) dejando muy por debajo a la película con 0% (1.49E^2). Por último, se realizó la caracterización fotocatalítica en la cual, se utilizó azul de metileno como agente contaminante; se confirmó que las mejoras en las propiedades ópticas y eléctricas que presentaba la película con 1% de iterbio, optimizaban la degradación fotocatalítica; se tiene una mayor velocidad de degradación y un mejor aprovechamiento de la eficiencia fotónica degradando el 99% del contaminante en 360 min, mientras que la película sin dopar degrada solo el 67% de azul de metileno en el mismo tiempo de exposición de luz.

La segunda parte de la investigación consistió en realizar películas de óxido de titanio dopadas con erbio. De los datos obtenidos se observó que la película dopada con 2%, presentó mejores valores en brecha de energía y porcentaje de porosidad (3.11 eV, 49.36%) comparado con la muestra sin dopar (3.38 eV, 43.18%); también en fotosensitividad la película dopada con 2% de erbio demostró ser mejor (1.03E^4) comparado con las demás muestras (0%= 1.49E^2 ,

1%=4.69E³, 3%=1.25E²). En la caracterización por degradación fotocatalítica las películas dopadas con 1% y 2% de erbio fueron las que presentaron mejores porcentajes de degradación eliminando el 96.81% y 97.13% del azul de metileno respectivamente, en 360 min de exposición a la luz UV. Esta buena degradación por parte de la película dopada con 1% de erbio puede asociarse a la mayor conductividad presentada en la fotorespuesta originada por la forma en cómo se incorporó el erbio en la superficie de la película mejorando la conductividad del TiO₂.

Las películas dopadas con erbio e iterbio se caracterizaron por fotoluminiscencia, lo cual se realizó en una estancia en España. Se analizó la mayoría de las películas obteniendo mejores resultados por las películas dopadas con erbio. La película dopada con 2% de erbio fue la que presentó mayor intensidad comparado con las demás muestras, esto abre la puerta para utilizar y estudiar estas películas en otras aplicaciones a parte de la degradación fotocatalítica.

En conclusión, se obtuvieron dos películas con mejoras en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, dopadas con dos elementos y porcentajes diferentes (1% Yb, 2% Er); se logró mejorar la capacidad fotocatalítica de la película de TiO₂ en las dos películas dopadas por más de un 35% en la degradación del contaminante comparado con la película sin dopar. Las películas dopadas se obtuvieron por métodos y técnicas de bajo costo y de fácil reproducibilidad, asimismo, el porcentaje de dopaje en las dos películas, con el que se logra la mejora en las propiedades es muy bajo, lo cual reduce aún más los costos en reactivos.

De los trabajos realizados durante el doctorado, se presentaron avances y resultados en varios congresos nacionales e internacionales; se publicó un artículo en la revista *Ceramic International* (*Effect of ytterbium doping concentration on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films*) y se encuentra en fase de borrador el segundo artículo para publicar los resultados de las películas dopadas con erbio.

Dentro de los trabajos a futuro se contempla realizar trabajos de co-dopaje Er: Yb: TiO₂, para estudiar las modificaciones en las propiedades del TiO₂ y si la utilización de dos agentes dopantes mejora las propiedades de la película. De igual forma se contempla continuar con la investigación de las películas dopadas con erbio para utilizarlas en otras aplicaciones.

Bibliografía

- Aegerter, M. A., & Mening, M. (2004). Sol-Gel technologies for glass producers and user. New York, USA: Springer Science+Business Media.
- Aguilar Franco, M. (2000). La titania (TiO₂) su importancia y sus aplicaciones, que para obtener el título de:. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Angeles de la Cruz, L. (2012). Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ porosas para fotocatalisis heterogénea, que para obtener el título de Física. México: UNAM.
- Aparicio, M., Jitianu, A., & Klein, L. C. (2012). Sol-Gel Processing for conventional and alternative energy. EUA: Springer.
- Arrayás, M., & Trueba, J. L. (2007). Electromagnetismo, circuitos y semiconductores. Madrid, España: DYKINSON.
- Atefeh, T., & Davood, R. (2016). The annealing temperature dependence of anatase TiO₂ thin films prepared by the electron-beam evaporation method. *Semicond. Sci. Technol.*, 9.
- Badr, Y., Battisha, I. K., Salah, A., & Salem, M. A. (2008). Up-conversion luminescence application in Er³⁺: TiO₂ thin film prepared by dip coating sol-gel route. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 706-711.
- Bai, W., Xu, W. F., Wu, J., Zhu, J. Y., Chen, G., Yang, J., . . . Chu, J. H. (2012). Investigations on electrical, magnetic and optical behaviors of five-layered Aurivillius Bi₆Ti₃Fe₂O₁₈ polycrystalline films. *Thin Solid Films*, 195-199.
- Bandar, A., Rostam, M., & Katayon, G. (2017). Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO₂ thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers. *Material Science in Semiconductor Processing*, 169-175.
- Bellardita, M., Di Paola, A., Palmisano, L., Parrino, F., Buscarino, G., & Amedelli, R. (2011). Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 291-299.
- Ben Karoui, M., Kaddachi, Z., & Gharbi, R. (2015). Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 1-6.
- Bensouici, F., Souier, T., Dakhel, A. A., Iratni, A., Tala-Ighil, R., & Bououdina, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO₂ thin film. *Superlattices and Microstructures*, 255-265.

- Bhethanabotla, V. C., Russell, D. R., & Kuhn, J. N. (2017). Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–164.
- Brinker, C. J., & W, S. G. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel procesing*. US: Academic press, Inc.
- Brinker, C., Frye, G., Hurd, A., & Ashley, C. (1991). *Fundamentals of Sol-Gel dip coating. Thin Solid Films. Preparation and Characterization*. Elsevier Sequoia, 210, 97-108.
- Cabello Berdun, S. A. (2000). *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato, que para obtener el grado de Doctor*. Malaga, España: Universidad de Malaga.
- Calderón, C., Gordillo, G., Banguero, E., Bartolo Pérez, P., & Botero, M. (2016). Estudio de propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de SnS y SnS:Bi. *Revista Mexicana de Física*, 484-488.
- Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, D., & Ray, A. K. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research.*, 3223±3234.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications*. American Chemical Society, 2891–2959.
- Choudhury, B., & Choudhury, A. (2014). Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. *Physica E*, 364-371.
- Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2014). Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Applied Nanoscience*, 499–506.
- Chrysicopoulou, P., Davazoglou, D., Trapalis, C., & Kordas, G. (1998). Optical properties of very thin (<100 nm) sol–gel TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 188-193.
- Crisan, M., Braileanu, A., Raileanu, M., Zaharescu, M., Dorel, Dragan, N., . . . Hodoroagea, S. (2008). Sol–gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids(354)*, 705-711.
- de la Peña, M. E., Ducci, J., & Zamora, V. (2013). *Tratamiento de aguas residuales en México*. México: Banco Interamericano de Desarrollo.

- Dieing, T., Hollricher, O., & Toporski, J. (2010). Confocal Raman microscopy. Alemania: Springer.
- Dipal, B. P., Khushbu, R. C., Wang-Hee, P., Hong-Sik, K., Joondong, K., & Ju-Hyung, Y. (2017). Tunable TiO₂ films for high-performing transparent Schottky photodetector. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 45-49.
- El-bahy, Z., Ismail, A., & Mohamed, R. (2009). Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *Journal of Hazardous Materials*, 166, 138-143.
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (2a ed.). Weinheim, Alemania: Wiley-Vch.
- Fang, X., Chen, X., & Zhu, Z. (2017). Optical and photocatalytic properties of Er³⁺ and/or Yb³⁺ doped TiO₂ photocatalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 474-479.
- FEA, C. P. (2006). El agua en México: Lo que todos y todas debemos saber. Retrieved from Fondo para la comunicación y educación ambiental : https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2012/02/el_agua_en_mexico_lo_que_todos_y_todos_debemos_saber.pdf
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Review*, 93, 341-357.
- Fuentes Arderiu, X., Castiñeiras Lacambra, M. J., & Queraltó Compañó, J. M. (1998). *Bioquímica clínica y Patología molecular* (2a ed., Vol. 1). Barcelona, España: Reverté, S. A.
- Gillen-Santiago, A., Mayén, S., Torres-Delgado, G., & Castanedo Pérez, R. (2010). Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO₂ thin films deposited by a sol-gel process: Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness. *Materials Science and Engineering B*(174), 84-87.
- Hagfeldt, A., & Graetzel, M. (1995). Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 49-68.
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 185-297.
- Hincapié Mejía, G. M., Ocampo, D., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2011). Fotocatálisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel. *Información Tecnológica*, 33-42.

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 69-96.
- Interapas. (2014). Sistema de Tratamiento de Aguas Residuales. Retrieved 07 06, 2016, from Interapas: http://www.interapas.gob.mx/Cultura/folletos/sistema_de_tratamiento_de_aguas_residuales.pdf
- Jiaqi, Y., Yibo, H., Chenggang, J., Lanjian, Z., & Xuemei, W. (2017). Structural and optical properties of Er-doped TiO₂ thin films prepared by dual-frequency magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*.
- Jinqiu, Y., Lei, C., Huaqiang, H., Shihong, Y., Yunsheng, H., & Hao, W. (2014). Raman spectra of RE₂O₃ (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis. *Journal of Rare Earths*, 1-4.
- Johannsen, S. R., Lauridsen, L. R., Julsgaard, B., & Neuvonen, P. T. (2014). Optimization of Er³⁺-doped TiO₂-thin films for infrared light up-conversion. *Thin Solid Films*, 499-503.
- Jun, D., Qi, W., Shan, Z., Xin, G., Jiao, L., Haizhi, G., . . . Jianguo, Z. (2015). Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films. *Journal of Rare Earths*, 148-154.
- Kallel, W., Bouattour, S., & Kolsi, A. (2006). Structural and conductivity study of Y and Rb co-doped TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Journal of Non-crystalline Solids*(352), 3970-3978.
- Kapusuz, D., Park, J., & Ozturk, A. (2013). Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of Band Zrco-doped TiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*(74), 1026-1031.
- Kenarsari, S. D., Fan, M., Jiang, G., Shen, X., Lin, Y., & Hu, X. (2013). Use of a Robust and inexpensive nanoporous TiO₂ for pre-combustion CO₂ separation. *Energy Fuels*, 6938-6947.
- Kment, S., Kmentova, H., Kluson, P., Krysa, J., Hubicka, Z., Cirkva, V., . . . Jastrabik, L. (2010). Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*(348), 198-205.
- Kwon, C., Shin, H., Kim, J., Choi, W., & Yoon, K. (2004). Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 78-82.

- Lei, Y., Zhang, L. D., Meng, G. W., Li, G. H., zhang, X. Y., Liang, C. H., . . . Wang, S. X. (2001). Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 1125-1127.
- Leroy, C., Cardinal, T., Jubera, M., Treguer Delapierre, M., Backov, R., Boissiere, C., . . . Pellé, F. (2009). Sol-gel technique for the generation of europium-doped mesoporous and dense thin films: Aluminescent study. *Journal of Luminescence*, 1641-1645.
- Levy, D., & Zayat, M. (2015). *The Sol-Gel Handbook volume1: Synthesis and processing*. Alemania: Wiley-VCH.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr., J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemistry Reviews*, 95(3), 735-758.
- López Galisteo, A. J. (2007). *Comportamiento frente a corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC*. España: Universidad Rey Juan San Carlos.
- López, G. I. (2014). *Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio, que para obtener el grado de Doctor.*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- López, P. E. (2012). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%*. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Malacara, D. (2015). *Óptica básica 3er Ed*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Malato Rodriguez, S., & Blanco Galvez, J. (2006). *Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua*. Centro de Investigaciones Energéticas, Medio ambientables y Tecnológicas (CIEMAT), 14.
- Mamifacier, J. C., Gasiot, J., & Fillard, J. P. (1976). A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E:Scientific Instruments*.
- Mao, X., Yan, B., Wang, J., & Shen, J. (2014). Up-conversion fluorescence characteristics and mechanism of Er^{3p}-doped TiO₂ thin films. *Vacuum*, 38-42.
- Martínez Domínguez, S. (2014). *Oxidación fotocatalítica de triclosan mediante TiO₂ soportado en tezontle en un reactor tipo CPC, que para obtener el título de Ingeniera Química*. D.F. México: UNAM.

- Martinez Orellana, A. (2011, 06 23). Área de microscopía. SCAI. Universidad de Málaga. Retrieved from Área de Microscopía. SCAI. Universidad de Málaga: www.uma.es/sme/nueva/documentos/EDXS.pdf
- Mathews, N. R., Corte Jacome, M., Morales, E. R., & Toledo Antonio, J. A. (2009). Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO₂ thin films for applications in photocatalysis. *current topics in solid state physics*, S219–S223.
- Mathews, N. R., Morales, E. R., Cortés Jacome, M. A., & Toledo Antonio, J. A. (2009). TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. *Solar Energy*, 1499-1508.
- Monroy Romero, F. (2012). Preparación y estudio de películas mixtas de sol-gel de semiconductores ZnO y TiO₂ (siete capas alternadas), que para obtener el título de físico. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Morales, E. R., Mathews, N. R., Reyes Coronado, D., Magaña, C. R., Acosta, D. R., Nuñez, G. A., . . . Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT: TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. *Solar Energy*, 1037-1044.
- Muñoz Cruz, A. (2008). Caracterización y tratamiento de aguas residuales, que para obtener el título de Ingeniero Industrial. Hidalgo, México: UAEH.
- Nicasio Collazo, L. (2008, diciembre 12). Division de Fotónica, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Métodos de difracción de Rayos X. Retrieved enero 27, 2014, from http://aida.cio.mx /clases2008/ estado_solido/ Los%20rayos%20X.pdf
- Niederberger, M., & Pinna, N. (2009). Metal oxide nanoparticles in organic solvents. Synthesis, formation assenbly and application. Londres: Springer- Verlag.
- Niu, X., Li, S., Chu, H., & Zhou, J. (2011). Preparation, characterization of Y³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities for methyl orange degradation. *Journal of Rare Earths*, 29(3), 225-229.
- Noyola, A., Morgan Sagatume, J. M., & Güereca, L. P. (2013). Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales minicipales. México: UNAM-IDRC.
- Osorio Robles, F., Torres Rojo, J. C., & Sánchez Bas, M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales. Madrid, España: Díaz de Santos.
- Ozawa, K., Emori, M., Yamamoto, S., Yukawa, R., Yamamoto, S., Hobara, R., . . . Matsuda, I. (2014). Electron–hole recombination time at TiO₂ single-

- crystal surfaces: Influence of surface band bending. *The Journal of physical chemistry letters*, 5, 1953-1957.
- Pal, M., Silva Gonzalez, R., Sanchez Mora, E., & Santiago, P. (2009). Synthesis and photocatalytic activity of Yb doped TiO₂ nanoparticles under visible light. *Journal of Nano Research*, 193-200.
- Parida, K. M., & Sahu, N. (2008). Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151-158.
- Parry, R. W., Dietz, P. M., Steiner, L. E., & Tellefsen, R. L. (1974). *Química: Fundamentos experimentales*. España: Reverté S. A.
- Pasto, D., & Johnson, C. (1981). *Determinación de estructuras orgánicas*. Barcelona, España: Reverté, S. A.
- Prat Viñas, L., & Calderer Cardona, J. (2006). *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos (2a ed.)*. Barcelona, España: Edicions UPC.
- Pulido, A. (2008, Abril 02). *Aprendamos tecnologia.org*. Retrieved Febrero 07, 2014, from <http://iesvillalbahervastecnologia.files.wordpress.com/2008/04/materiales-semiconductores.pdf>
- Rahaman, M. N. (2007). *Ceramic Processing*. EUA: Taylor&Francis Group, LLC.
- Ramalho, R. S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. (B. Domingo Jiménez, F. de Lora, & R. S. Ramalho, Trans.) España: Reverté.
- Ramos Gutierrez, D. J., Mathews, N. R., & Silva Martinez, S. (2013). Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ thin films with silver doping under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 57– 63.
- Ramya, S., Ruth Nithila, S., Nanda, G., Krishna, G., Thinaharan, C., & Mudali, K. (2013). Antibacterial studies on Eu–Ag codoped TiO₂ surfaces. *Ceramics International*(39), 1695-1705.
- Reszczyńska, J., Grzyb, T., Sobczak, J. W., Lisowski, W., Gazda, M., Ohtani, B., & Zaleska, A. (2015). Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40-49.
- Reyes Gómez, J. (2003). *Aplicación de la técnica sol-gel*. México: Universidad de Colima.
- Rodríguez, R., & García Cortés, Á. (2006). *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España.

- Rodriguez-meza, M. A., & Cervantes Cota, J. L. (2006). El efecto Fotoeléctrico. *Ciencia Ergo Sum*, 10.
- Rojas Cervantes, M. L. (2015). *Diseño y síntesis de materiales a medida mediante el método sol-gel*. Madrid, España: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Ropero Vega, J. L., & Flóres Castillo, J. M. (2015). Desinfección de aguas por fotocatalisis heterogénea usando semiconductores acoplados de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Grupo de Investigación en Biotecnología Agroambiental – MICROBIOTA, 1-4.
- Sai, G., & Bang-Gui, L. (2012). Electronic structures and optical properties of TiO_2 : Improved density-functional-theory investigation. *Chinese Physics B*, 21(5), 057104 1-7.
- Saini, K. K., Sharma, S. D., Chanderkant, Kar, M., Singh, D., & Sharma, C. P. (2007). Structural and optical properties of TiO_2 thin films derived by sol-gel dip coating process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2469-2473.
- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z. D., & Popović, Z. V. (2009). Characterization of anatase TiO_2 nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy. *Science of Sintering*, 67-73.
- SEMARNAT, & CONAGUA. (2013). *Manual de sistemas de tratamiento de aguas residuales utilizados en Japón*. México: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales; Comisión Nacional del Agua.
- Senthil, T. S., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Thambidurai, M., & Balasundaraprabhu, R. (2010). Preparation and characterization of nanocrystalline TiO_2 thin films. *Materials Science and Engineering B*, 102-104.
- Senthil, T. S., Muthukumarasamy, N., Balasundaraprabhu, R., & Senthil Kumaran, C. K. (2012). Structural and photoluminescence properties of sol-gel spin coated nanocrystalline TiO_2 films. *Journal of NanoScience and NanoTechnology*, 2279-0381.
- Serpone, N. (2006). Si the band gap of pristine TiO_2 narrowed by anion and cation doping of titanium dioxide in second generation photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 24287-24293.
- Shalimova, K. (1976). *Física de los Semiconductores*. URSS: Mir Moscu.
- Shi, H., Zhang, T., An, T., Li, B., & Wang, X. (2012). Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO_2 particles co-doped by rare earth elements and heteropolyacids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 121-127.

- Silva García, M., & García Bermejo, M. (2006). Técnico especialista en laboratorio de atención primaria del Instituto Catalán de la Salud. España: MAD, S. L.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., & Levy, F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 2042-2047.
- Tang, W., Qiu, K., Zhang, P., & Yuan, X. (2016). Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-doped titania/diatomite composite photocatalysts. *Applied Surface Science*, 545-550.
- Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*, 2336-2361.
- Tsoukleris, D. S., Kontos, A. I., Aloupogiannis, P., & Falaras, P. (2007). Photocatalytic properties of screen-printed titania. *Catalysis Today*, 110-117.
- Urkiaga Guinea, A., Gómez Resa, L., Gutiérrez Ruiz, M., & de las Fuentes Intxausti, L. (2000). Aplicación de procesos de oxidación avanzada al tratamiento de efluentes de diferentes sectores industriales. *Tecnología del Agua*, 54-59.
- Vaiano, V., Sarno, G., Sacco, O., & Sannino, D. (2017). Degradation of terephthalic acid in a photocatalytic system able to work also at high pressure. *Chemical Engineering Journal*, 10-19.
- Velasco, J. G. (2009). *Energías Renovables*. Barcelona: Reverte.
- Wang, W., Li, Y., Kang, Z., Wang, F., & Yu, J. C. (2016). A NIR-driven photocatalyst based on α -NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ core-shell structure supported on reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184-192.
- Wang, W., Shang, Q., Zheng, W., Yu, H., Feng, X., Wang, Z., . . . Li, G. (2010). A Novel Near-Infrared Antibacterial Material Depending on the Upconverting Property of Er³⁺-Yb³⁺-Fe³⁺ Tridoped TiO₂ Nanopowder. *Journal of Physical Chemistry*, 13663–13669.
- Wang, X., Shi, F., Gao, X., Fan, C., Huang, W., & Feng, X. (2013). A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films. *Thin Solid Films*, 34-39.
- Wang, Y., He, Y., Lai, Q., & Fan, M. (2014). Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. *Journal of Environmental Science*, 39.

- Wu, N., Wang, Y., Lei, Y., & Wang, B. (2014). Preparation and photocatalytic activity of N–Ag co-doped TiO₂/C porousultrafine fibers material. *Ceramics International*, 20(40), 2017-2022.
- Yan, P., Jiang, H., Zang, S., Li, J., Wan, Q., & Wang, Q. (2013). Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase–TiO₂ nano-photocatalyst with high visible light activity. *Materials Chemistry and Physics*, 1014-1022.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., & Zhang, L. (2002). Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, 14, 3808-3816.
- Yu, J., Zhao, X., & Zhao, Q. (2001). Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 25-29.
- Yu, Y., He, T., Guo, L., Yang, Y., Guo, L., Tang, Y., & Cao, Y. (2015). Efficient visible-light photocatalytic degradation system assisted by conventional Pd catalysis. *Scientific Reports*, 5(9561), 6.
- Yuenyaw, S., Saito, K., Sekiya, E. H., & Sujaridworakun, P. (2011). Preparation and Characterizations of Yb-doped TiO₂ photocatalyst films prepared by RF-magnetron sputtering process. *Conferences Series: Materials Science and Engineering*.
- Zhang, J., Xu, L. J., Zhu, Z. Q., & Liu, Q. J. (2015). Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 358-364.