



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO



FACULTAD DE CIENCIAS Y FISICO MATEMATICAS

MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS
DELGADAS DE TiO_2 DOPADO CON W
OBTENIDAS POR SPIN-COATER

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

Maestra en Ciencias en Ingeniería Física

PRESENTA

Cindy Sinaí Velázquez González

ASESORA:

DRA.MA. GUADALUPE GARNICA ROMO

Morelia Michoacán, Febrero 2017.

Resumen

Este proyecto está centrado en la síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO_2 dopado con W por la técnica sol-gel y crecidas en spin-coater sobre sustratos de vidrio corning y obleas de silicio, con tratamiento térmico para tener películas transparentes. Se tienen películas de TiO_2 -W transparentes. Del sol-gel se analizaron sus propiedades estructurales y morfológicas por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microanálisis por dispersión de energía, espectroscopia infrarroja, Espectroscopia de reflectancia difusa, Espectroscopia Raman y Tamaño de Partícula. La síntesis presenta aumento en la acidez del TiO_2 -W con respecto a TiO_2 puro, que presenta mayor afinidad de foto-oxidación de la película. Los patrones de difracción de la película muestran al TiO_2 en su fase anatasa que es la más activa del compuesto. La caracterización por microscopia electrónica de barrido presenta microesferas, y el análisis energía dispersiva, la dispersión de los elementos corrobora la dispersión de los elementos en la película sin mutua interacción química de los compuestos. El espectro infrarrojo revela los modos de vibración característicos del TiO_2 a 1122 cm^{-1} , la espectroscopia ultravioleta-visible presenta absorción a los 400 nm, con una transmisión de la luz del 80%, la reflectancia difusa muestra una superficie reflectiva y un *band gap* de 3.24 eV y el espectro Raman muestra las bandas características de TiO_2 a 142, 196 y 394 cm^{-1} .

Palabras clave: Titania, dopaje, tungsteno, películas, transparentes.

Abstract

This Project is focused on the synthesis and characterization of thin films of TiO_2 doped with W by the sol-gel technique and grown in spin-coater on Corning glass bustrates and silicon wafers, with heat treatment to have transparent films. Transparent TiO_2 -W films are available. The sol-gel was analyzed its structural and morphological properties by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy scattering microanalysis, infrared spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, Raman Spectroscopy and particle size. The synthesis shows increase in the acidity of the TiO_2 -W with respect to pure TiO_2 that shows greater affinity of foto-oxidation of the film. The diffraction patterns of the film show TiO_2 in its anatase phase which is the most active of the compound. The characteization by scanning electron microscopy show microspheres, and the dispersive energy analysis, corroborates the dispersión of the elements in the film without mutual chemical interaction of the compounds. The infrared spectrum reveals the characteristic vibration modes of TiO_2 al 1122 cm^{-1} , ultraviolet-visible spectroscopy exhibits absorption at 400 nm, with a light transmission of 80%, diffuse reflectivity shows a reflective Surface and band gap of 3.24 eV and the Raman spectrum shows the characteristic TiO_2 bands at 142, 196 and 394 cm^{-1} .

Keywords: Titania, doping, tungsten, films, transparent.

Dedicatoria

A mi hija Jimena, que es la luz en mi vida, el motor que me impulsa a no detenerme y esforzarme por ser mejor cada día.

A mi esposo por su amor, consejo oportuno y apoyo constante para la culminación de este reto.

A mis padres, hermanos y mi suegra ya que sin su motivación y apoyo no me habría atrevido; por cuidar de manera especial lo más importante en mi vida.

Agradecimientos

A CONACYT, por la beca 636578 asignada para la realización de este proyecto.

Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo, asesora de este proyecto de tesis, gracias por la confianza, apoyo, dedicación y aportaciones para realizar este proyecto.

Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por su aportación en el análisis por espectroscopia Raman y efecto Hall.

Q. en A. Martin Adelaido Hernández Landaverde por su disponibilidad y análisis de Difracción de Rayos X.

M.T. Rivelino Flores Farías que facilitó parte de los equipos del laboratorio de propiedades de transporte térmico.

Al Proyecto de Coordinación de Investigación Científica 2016-2016 titulado “Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO_2 dopado con W obtenidas por spin-coater”.

Redes temáticas de Colaboración Convocatoria 2013, segundo año Red Materiales Nanoestructurados, nombre de proyecto “Investigación y Desarrollo de Conductores Transparentes”; PRODEP.

Redes Temáticas de Colaboración Académica, Tercer año de la Red aprobado en la convocatoria 2011 (marzo 2015) Red Materiales Nanoestructurados, Nombre de Proyecto “Investigación y Desarrollo de Conductores Transparentes”, PRODEP.

Contenido

Resumen.....	II
Abstract.....	III
Dedicatoria.....	IV
Agradecimientos	V
Contenido	VI
Índice de figuras	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Hipótesis.....	3
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Particulares	4
Capítulo 2. Marco Teórico	5
2.1 Proceso sol-gel	5
2.2 Generalidades del Dióxido de Titanio	6
2.3 Generalidades del Tungsteno	8
2.4 Método de deposición para la obtención de recubrimientos	9
2.4 Técnicas de caracterización.....	12
2.4.1 Difracción de Rayos X.....	12
2.4.2 Estimación de tamaño de cristalito	15
2.4.3 Tamaño de partícula.....	16
2.4.4 Microscopía electrónica de barrido.....	18
2.4.5 Espectroscopia de energía dispersiva.....	19
2.4.6 Absorción óptica	20
2.4.7 Espectroscopia ultravioleta-visible	22
2.4.7.1 Determinación del espesor de la película.....	23
2.4.7.2 Bandas de energía prohibida	24
2.4.8 Espectroscopía infrarroja	25
2.4.9 Espectroscopía Raman	28
2.4.10 Espectroscopía de reflectancia difusa	31
2.4.11 Microscopía de fuerza atómica	33
Capítulo 3. Metodología	35
3.1 Metodología General.....	35
3.2 Reactivos y Materiales	35
3.3 Equipos de trabajo	36
3.4 Procedimiento de obtención del sol-gel TiO ₂ -W	36
3.5 Preparación de los sustratos	37
3.6 Deposición de las películas delgadas sobre sustratos	38

La elaboración de los recubrimientos por medio de la técnica sol-gel, se hace a través de soles que se aplican sobre diversos sustratos y por medio de tratamientos térmicos se sintetiza el material dando lugar a películas delgadas como en figura 19 (Meritxell, 2012) .	38
3.7 Métodos de caracterización	39
3.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo	39
3.7.2 Difracción de Rayos X	39
3.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido	40
3.7.4 Espectroscopia de energía dispersiva	40
3.7.5 Espectroscopia de reflectancia difusa	40
3.7.6 Espectroscopia Raman	40
3.7.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	40
Capítulo 4. RESULTADOS	41
4.1 Espectroscopia infrarrojo	41
4.2 Caracterización por Difracción de Rayos X	43
4.3 Microscopia electrónica de barrido	48
4.4 Espectroscopia de energía dispersiva	50
4.5 Espectroscopia infrarrojo	52
4.6 Espectroscopia de reflectancia difusa	54
4.7 Tamaño de partícula	55
4.8 Espectroscopia Raman	57
4.9 Caracterización de las películas delgadas	58
4.9.1 Difracción de Rayos X	58
4.9.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	60
4.9.3 Espectroscopia reflectancia difusa	61
4.9.4 Espectroscopia Raman	63
4.9.5 Microscopia de Fuerza Atómica	65
5. Conclusiones	67
6. Bibliografía	68

Índice de figuras

Figura 1 Spin Coater.	10
Figura 2 Proceso de deposición de la película	11
Figura 3 Salto del electrón	13
Figura 4 Demostración de la ley de Bragg.....	14
Figura 5 Difracción de rayos X en planos cristalinos	15
Figura 6 Determinación de la ecuación de Scherrer	15
Figura 7 Diagrama de funcionamiento equipo tamaño de partícula	17
Figura 8 Componentes del microscopio electrónico de barrido	19
Figura 9 Microscopia de energía dispersiva	20
Figura 10 Proceso de absorción en un metal	21
Figura 11 Funcionamiento del espectrofotómetro de (UV-VIS)	23
Figura 12 Modos de vibración por absorción infrarroja	27
Figura 13 Interferómetro de Michelson	28
Figura 14 Diagrama energético de las transiciones para diferentes interacciones luz-materia.	30
Figura 15 Reflectancia de las superficies.....	33
Figura 16 Microscopio de Fuerza Atómica de Tapping	34
Figura 17 Metodología General	35
Figura 18 Pre limpieza del sustrato	38
Figura 19 Proceso de deposición	38
Figura 20 Mufla Felisa	39
Figura 21 Espectro IR TiO ₂ puro secado a 60°C por 30 min.....	41
Figura 22 Espectro IR TiO ₂ puro tratado a 500°C por 1 hr.	42
Figura 23 Espectro IR p-Degussa 25	42
Figura 24 Difractograma TiO ₂ puro Tratado a 500°C por 1 hr.....	44
Figura 25 Difractograma TiO ₂ -W 0.5% secado a 60°C por 30 min	45
Figura 26 Difractograma TiO ₂ -W 0.5% tratado a 500°C por 1 hr	46
Figura 27 Difractograma TiO ₂ -W 1% secado a 60°C por 30 min	47
Figura 28 Difractograma TiO ₂ -W 1% tratado a 500°C por 1 hr	48
Figura 29 Micrografía TiO ₂ STT	49
Figura 30 Micrografía TiO ₂ TT	49
Figura 31 Micrografía TiO ₂ -W 0.5% STT	49
Figura 32 Micrografía TiO ₂ -W 0.5% TT	49
Figura 33 Micrografía TiO ₂ -W 1% STT	50
Figura 34 Micrografía TiO ₂ -W 1% TT	50
Figura 35 EED TiO ₂ STT	50
Figura 36 EED TiO ₂ TT	51
Figura 37 EED TiO ₂ -W 0.5% STT	51
Figura 38 EED TiO ₂ -W 0.5% TT	51
Figura 39 EED TiO ₂ -W 1% STT	52
Figura 40 EED TiO ₂ -W 1% TT	52
Figura 41 Espectro IR ,muestras de bulto con TT, a) TiO ₂ , b) TiO ₂ -W 1%, c) TiO ₂ -W 2%, d) TiO ₂ -W 3% y e) TiO ₂ -W 4%.....	53
Figura 42 ERD muestras en forma de bulto tratadas térmicamente.	54

Figura 43 Determinación del tamaño de partícula de las muestras de TiO_2 y dopados de W, secadas a 60°C por 30 min	55
figura 44 Determinación del tamaño de partícula para TiO_2 y dopadas con W, tratadas a 500°C por 1 hr	56
figura 45 Espectro Raman de TiO_2 y dopadas con W, tratadas a 500°C por 1 hr	57
figura 46 Películas de TiO_2 y dopadas (0.5-4%) W, tratadas a 500°C por 1 hr	58
figura 47 Espectro UV-VIS películas de TiO_2 y dopadas con W (0.5-4)%W	61
figura 48 Espectro de Reflectancia Difusa de las películas de TiO_2 -W (0.5-4%) con tratamiento térmico	62
figura 49 Determinación del Band Gap de las películas TiO_2 -W (0.5-4%)	63
Figura 50 Espectroscopia Raman películas de TiO_2 y dopadas con W (0.5-4%) con tratamiento térmico	64
Figura 51 MFA TiO_2	65
Figura 52 MFA TiO_2 -W 1%	65
Figura 53 MFA TiO_2 - W 2%	65
Figura 54 MFA TiO_2 -W 3%	66
Figura 55 MFA TiO_2 -W 3% zoom	66
Figura 56 MFA TiO_2 -W 4%	66
Figura 57 MFA TiO_2 -W 4% zoom	66

Capítulo 1. Introducción

El método sol-gel es una técnica muy útil para la síntesis de diversos materiales, parte de sus ventajas es que ofrece elevada pureza, diversidad de composiciones, estabilidad química y térmica, alto grado de homogeneidad, además de una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla con características especiales en su composición y propiedades. Esta técnica ha ganado atención para la preparación de nanopartículas, ya que requiere equipos de bajo costo, no requiere altas temperaturas y la posibilidad de tener control sobre diversos parámetros de los materiales tales como la estructura de la fase, cristalinidad, tamaño promedio nano-cristalino y área de superficie.

El dióxido de titanio (TiO_2) compuesto de gran interés tecnológico, presenta tres fases cristalinas: Rutilo (estructura tetragonal), Anatasa (estructura tetragonal) y Brookita (estructura ortorrómbica).

Debido a esto el dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente usado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente. Es, además, utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, Absorbente de rayos UV en productos cosméticos y en la industria cerámica (Mao, 2007).

A partir de finales de 1960 se implementó el dióxido de titanio para la conversión de energía fotoelectroquímica y posteriormente se enfocó a la fotocatálisis del medio ambiente, incluyendo superficies autolimpiables. Existe diversa literatura que reporta que el TiO_2 es un buen fotocatalizador debido a que posee un valor adecuado de banda prohibida (3.2 eV), para la purificación del medio ambiente ha atraído considerable atención debido a la aplicación para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, en fase líquida y gaseosa. La aplicación práctica de TiO_2 es inhibida por su baja eficiencia de utilización de fotones y la necesidad de una fuente de excitación ultravioleta que representa solo una pequeña fracción de la energía solar (3-5%). Por lo tanto, es un problema desarrollar nuevos sistemas fotocatalíticos de TiO_2 con actividades mejoradas tanto en el espectro ultravioleta y luz visible.

Existen varios métodos para la preparación de fotocatalizadores de TiO_2 , como son electroquímicos (W. song, 2007; X. Wu, Z. Jiang, H. Liu, 2003; S. Karuppuchamy, 2009; L. Fan, 2003), de reacción continua (K. Kim, 2002), multigelificación (S. Inoue, 2004; Y. Shiroto), películas delgadas y recubrimiento por rotación (K. Patil, 2003; F. Cheng, 1998; S. Prasad, 1998), combinación de micela inversa y plasma-tratamiento (N. Arimitsu, 2007; X. Lin, 1998), recubrimiento por inmersión (P. Kluson, 2006; J. Sun, 2006), aerogel y xerogel (T. Horikawa, 2008; M. Zhou, 2008), sol-gel (M. Crisan, 2008; D. Liao, 2008; X. Zhang Q. L., 2008; W. Xu, 2002; M. Stir, 2006). Se han realizado investigaciones que sugieren la modificación de la superficie de TiO_2 por metales nobles como Pd, Ag y Au, las cuales aumentan la eficiencia del electrón, lo que a su vez aumenta la fotoxidación. Algunos metales también han sido dopados con titanio para mejorar sus propiedades físicas. Algunos de los óxidos metálicos que han sido dopados con TiO_2 son SnO_2 (Takahashi, Mita, Toyoki, Kume, & Idriss, 1995), WO_3 (Idriss & Kamat, 1995), SiO_2 , ZrO_2 and V_2O_5 (Takahashi, Mita, Toyoki, Kume, & Idriss, 1995).

El tungsteno (W) cristaliza en la estructura cúbica centrada en el cuerpo, como dióxido de tungsteno (WO_2) y en estructura monoclinica como trióxido de tungsteno (WO_3), puede variar a temperaturas superiores a 740°C con estructura tetragonal y de 330 a 740°C es ortorrómbica. El tungsteno fue el mejor fotodegradador bajo irradiación de luz visible de los ácidos 4- nitrofenol, benzoico, metanóico y oxálico. (Iliev, Tomova, Rakovsky, Eliyas, & Li, 2010) (Di Paola, y otros, 2002), azul de metileno (MB) (Li, Li, & Yang, 2001) y ácido naranja (OA7) (Tiana, Maa, Li, & Li, 2008).

En este estudio, nos centraremos en la preparación de películas delgadas transparentes de TiO_2 dopadas con W de 0.5-4% molar. La diferencia de la concentración de W en la microestructura, propiedades estructurales y morfológicas de las películas de TiO_2 -W se analizarán. Hablamos de la electroquímica de las películas de TiO_2 y dopados con W (0.5-4%), sobre diversos sustratos (vidrio corning y obleas de silicio).

1.1 Hipótesis

Es posible obtener películas de TiO_2 dopadas con W en el Spin-Coater por la ruta sol-gel, con excelentes propiedades estructurales y morfológicas.

1.2 Justificación

En los últimos años los materiales de los componentes de TiO_2 -W se hicieron muy importantes como fotodegradadores de componentes como el rojo congo y azul de metileno (A. Mayoufi, 2014) (Chen, Chen, Quan, Z., & Lin). El acoplamiento de TiO_2 -W, es un semiconductor utilizado como fotocatalizador, que puede alcanzar una separación de carga eficiente.

Hoy en día las películas antireflectantes se encuentran entre las partes más estudiadas de las celdas solares, así como la mejora en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. También se utilizaron capas de TiO_2 en dispositivos optoelectrónicos y en películas antireflectantes.

A su vez, es un problema significativo del calentamiento de las ventanas por medio de los materiales absorbentes en la aplicación de las películas electrocrómicas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Sintetizar películas delgadas transparentes de TiO_2 -W dopadas con distintas concentraciones de W por sol-gel: caracterizando sus propiedades estructurales y morfológicas.

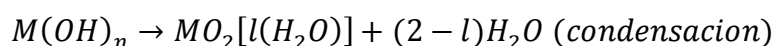
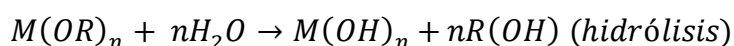
1.3.2 Objetivos Particulares

- ✓ Obtener la ruta adecuada para la síntesis de TiO_2 -W por el proceso sol-gel.
- ✓ Caracterizar la estructura y morfología del material sintetizado a través de: difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarrojo, espectroscopia ultravioleta-visible, espectroscopia de reflectancia difusa y tamaño de partícula.
- ✓ Obtener por la técnica *spin-coating* películas uniformes, transparentes, sin desprendimientos de TiO_2 y dopadas con tungsteno en concentraciones de 0.5-4% molar.
- ✓ Determinar la caracterización estructural de las películas obtenidas mediante: difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible, espectroscopia de reflectancia difusa, espectroscopia Raman y microscopia de fuerza atómica.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel ha sido ampliamente usado como una alternativa tecnológica para la preparación de una gran variedad de formas que incluyen monolitos, polvos, revestimientos y fibras (Sung & Seen), además este proceso se puede llevar a cabo a bajas temperaturas, obteniendo materiales homogéneos, químicamente inertes, porosos, transparentes y mecánicamente estables (Mackenzie & Bescher, 2007). El proceso sol-gel implica la hidrólisis de los precursores moleculares constituyentes y la policondensación posterior a una forma similar al vidrio (Galceran, Pujol, & Aguiló, 2007). En un típico proceso sol-gel, una suspensión coloidal, o un sol, se forma a partir de las reacciones de hidrólisis y de polimerización de los precursores, que son por lo general sales inorgánicas de metales o compuestos de metales orgánicos tales como alcóxidos de metales. La polimerización completa y pérdida de disolvente conduce a la transición del sol líquido en una fase de gel sólido (Chen & Mao, 2007). Estas reacciones de hidrólisis y condensación pueden ser expresadas esquemáticamente como (Jolivet, 2000):



El método sol-gel, consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis del alcóxidos, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol, que es una solución coloidal. El “sol” tiene un diámetro aproximado de 100 Å. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van en aumento de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel, este es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo que aún conserva las propiedades de un coloide.

(Brinker) Brinker y col. Describe el siguiente procedimiento para desarrollar el método sol-gel: es necesario preparar una solución coloidal en fase líquida, la cual debe contener iones metálicos disueltos, de donde surgen las reacciones de hidrólisis que forman una solución organometálica o sol, la cual está compuesta por cadenas poliméricas, con iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen una capa superficial de gel rígido. El proceso de gelación inicia con la formación de agregados fraccionados hasta formar por su unión una red tridimensional. Si las dimensiones más pequeñas de gel son más grandes que unos pocos milímetros, el objeto es generalmente llamado monolito. Alternativamente, la gelación puede ser producida por la evaporación rápida del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras. El gel es sometido a un proceso de secado y después es calcinado. Las temperaturas de sintetizado son por lo general bajas debido a que algunos polvos pueden ser altamente reactivos a la temperatura ambiente. Temperaturas de calcinado elevadas permiten la producción de vidrios y vidrios cerámicos.

Cuando se dan tratamientos térmicos entre 800 y 1000 °C el xerogel, que es el secado a condiciones atmosféricas una vez eliminado el sol residual, cambia sus propiedades texturales (área, porosidad, tamaño de partícula, etc) y se obtiene una cerámica. La formación de partículas uniformes, requiere de tiempos prolongados de envejecimiento y de un sistema estable para obtener un monolito.

2.2 Generalidades del Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio, es biológica y químicamente inerte, económico y resistente a la corrosión y la foto corrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización. Es un compuesto de gran interés tecnológico. Presenta fases cristalinas, como ya se menciona: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal), brookita (estructura ortorrómbica y una de alta presión del tipo α - PbO_2). Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en brookita son tres y en la

anatasa cuatro de los lados compartidos por octaedros. Por ello, muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita (Ochoa, Ortegón, & Rodríguez, 2009). El TiO_2 es un material activo en la región ultravioleta cercana (UV) debido a que su ancho de banda (transición indirecta) se encuentra en los 3.23 eV, según sea su estructura cristalina para este caso anatasa. Por eso solo se puede aprovechar el 5% de la intensidad del espectro solar, que es la parte de la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda=400$ nm. La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura rutilo. La estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa.

El TiO_2 es un fotocatalizador muy eficaz y se puede moldear como un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia completamente llena de electrones y una banda de conducción con niveles energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas está relacionado con la radiación ultravioleta ya que es la que posee suficiente energía como para excitar el catalizador, provocando la generación de pares electrón-hueco: electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estas especies cargadas eléctricamente migran a la superficie donde son atrapadas y promueven una energía de reacción de óxido-reducción con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO_2 , agua e inertes inorgánicos. El par electrón-hueco activo puede:

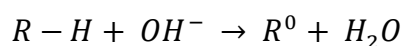
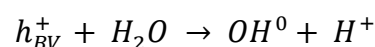
- ✓ Reaccionar con el agua formando radicales OH, muy reactivos, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua.
- ✓ Oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos.

La fotocatálisis implica la combinación de la luz y un catalizador. Ambos, son necesarios para alcanzar una reacción química. El TiO_2 tiene buena actividad fotocatalítica, no es tóxico y es estable en soluciones acuosas.

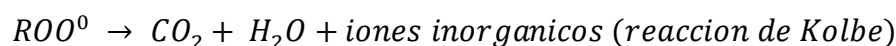
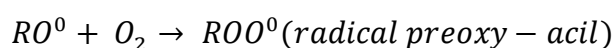
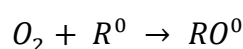
Al irradiar con una longitud de onda inferior a 400 nm al TiO_2 en su forma anatasa, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia:



En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto en el agua como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo:



Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales peróxido:



Actualmente se desarrolla el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , que es una tecnología avanzada de oxidación, la cual tiene en común la generación de radicales libres y otras especies químicas altamente oxidantes capaces de destruir la materia orgánica. El TiO_2 tiene la estructura electrónica que le permite absorber la componente UV y transferir con ello un electrón desde su nivel normal (banda de valencia) a un nivel de mayor energía (banda de conducción). Se genera así un hueco en la estructura electrónica de la banda de valencia, y un electrón de alta energía en la banda de conducción. Ambas especies son capaces de difundir hacia la superficie de la partícula y, en contacto con el agua, se generan los radicales libres oxidantes altamente reactivos, que promueven la transformación química de contaminantes.

2.3 Generalidades del Tungsteno

El tungsteno (W) en su forma natural es sólido, de aspecto blanco grisáceo y brillante; el cual cristaliza en la estructura cubica centrada en el cuerpo, como dióxido de tungsteno (WO_2), cristaliza en estructura monoclinica y como trióxido de tungsteno (WO_3), puede variar su estructura de tal

forma que a temperaturas superiores a 740°C tiene estructura tetragonal, de 330 a 740 °C es de estructura ortorrómbica, mientras que de 17 a 300 °C su estructura es monoclinica.

El tungsteno fue el mejor fotodegradador bajo irradiación de luz visible de los ácidos 4- nitrofenol, benzoico, metanóico y oxálico (Iliev, Tomova, Rakovsky, Eliyas, & Li, 2010) (Di Paola, y otros, 2002), azul de metileno (Li, Li, & Yang, 2001) y ácido naranja (Tiana, Maa, Li, & Li, 2008). Existen varios precursores de tungsteno (H_2WO_4 , $\text{W}(\text{OEt})_5$, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, WCl_6 , etc.). Para el dopaje existen reportadas diferentes técnicas como impregnación, síntesis de llama en aerosol, etc. (LeghariSajjada & Shamaila, 2009) (Akpan & Hameed, 2010). Como resultado, las diferentes pruebas fotocatalíticas y las diversas condiciones experimentales utilizadas no permiten comparar los resultados obtenidos.

Existen publicaciones que reportan una mejora significativa de la actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos en sistemas acuosos con tungsteno dopado con TiO_2 (Di Paola, y otros, 2002) o catalizador como fotocatalítico para la escisión del agua (He, Wu, Fu, & Li, 2003). Esta mejora se debe a la distribución adecuada de los niveles de energía de valencia y de conducción de las bandas de TiO_2 y los óxidos (WO_x), respectivamente (He, Wu, Fu, & Li, 2003), en caso de un dopaje por sustitución de cationes de mayor valencia, existe una alteración en la estructura electrónica del semiconductor principal de TiO_2 , que ayuda a la separación de cargas efectiva.

2.4 Método de depositación para la obtención de recubrimientos

Para la deposición de las películas delgadas se usó el equipo *Spin-Coater* figura 1, en el cual se pueden depositar de manera uniforme películas delgadas a sustratos planos. En el cual se aplica en el centro del sustrato, el material que formará el recubrimiento o película. La velocidad de rotación del sustrato se puede manipular en el equipo en revoluciones por minuto. La rotación a alta velocidad del sustrato permite que el material de recubrimiento se extienda de manera uniforme por

el principio de la fuerza centrífuga y se puedan formar capas finas del material de recubrimiento sobre los sustratos.



Figura 1 Spin Coater.

El espesor de la película final y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la solución (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) así como los parámetros utilizados para el proceso de centrifugado. Siendo la variación de los parámetros en el proceso de centrifugado del que dependerá el acabado de la película.

La técnica *spin-coating* “constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos”. Se emplea generalmente cuando el material a depositar es de naturaleza polimérica y, no puede ser depositado mediante evaporación térmica sin evitar su descomposición. Esta técnica de fabricación de películas delgadas conduce a la obtención de recubrimientos bastante uniformes, planos y de alta calidad. No obstante, pueden surgir en el seno de la película inhomogeneidades como consecuencia, entre varias posibles causas, el utilizar disoluciones de partida demasiado complejas o que contengan impurezas.

En esta técnica el equipo llamado *spin-coater*, posee un torno que inmoviliza el sustrato, en el cual se genera un vacío y se produce una atmósfera controlada de nitrógeno, para evitar la oxidación del material con el que hará la película, mientras el sustrato está rotando, y por último deposita el material por inyección al equipo en el centro del sustrato. Para prepara la película, el material a

depositar se debe encontrar en fase líquida previamente, y es aconsejable filtrar la solución para evitar partículas o impurezas que obstruyan la deposición y puedan generar defectos en la película (S. R. Chowdhury, 2004).

El proceso está dividido en cuatro etapas de acuerdo a la figura 2:

- ✓ Deposito. Se lleva a cabo cuando se inyecta un exceso del sol sobre el sustrato, inmovilizado sobre la plataforma giratoria.
- ✓ *Spin-up*. Al aplicar aceleración y velocidad angular al sustrato, el sol fluye radialmente hacia las paredes del equipo motivado por la fuerza centrífuga aplicada por el sustrato.
- ✓ *Spin-off*. El líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que la película se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye a medida de que impregna el sustrato y disminuye la tensión superficial entre el sustrato y el sol.
- ✓ Evaporación. Si bien la evaporación se lleva a cabo desde el comienzo del proceso, para solventes poco volátiles la evaporación se convierte en el principal mecanismo de remoción del líquido y de adelgazamiento de la película de ahí la importancia de la variación de los parámetros para en el caso programar el *spin-off* lento.

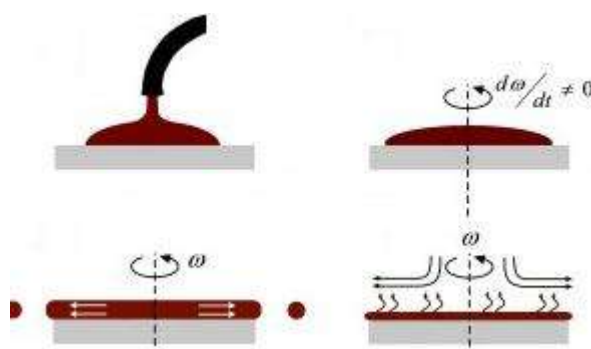


Figura 2 Proceso de deposición de la película

A diferencia del *dip-coating*, el *spin-coating* produce películas que tienden a uniformar su espesor durante el *spin-off*, mientras la viscosidad no dependa de la fuerza de deslizamiento y sea homogénea sobre todo el sustrato. La uniformidad del espesor resulta del balance de las dos fuerzas principales opuestas: la centrifuga, y el rozamiento viscoso. Durante el *spin-up*, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza gravedad y el rápido adelgazamiento de la película aplasta a todas las fuerzas inerciales distintas a la centrifuga. El espesor de una película inicialmente es uniforme durante el *spin-off*. Posterior a la deposición de la película en los sustratos, se aplicarán secado y tratamiento térmico para estructurar y adherir la película en el sustrato.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X se originan por los saltos de un electrón de una órbita a otra. Cuando los electrones a gran velocidad que viene del cátodo en un tubo de rayos X, chocan con el blanco, ionizan a muchos átomos que forman las capas superficiales del metal. Debido a sus muy elevadas velocidades (casi 1/10 de la velocidad de la luz), los electrones penetran en los átomos y arrancan por impacto un electrón de las capas interiores como se observa en la figura 3, donde se arranca un electrón de la capa K.

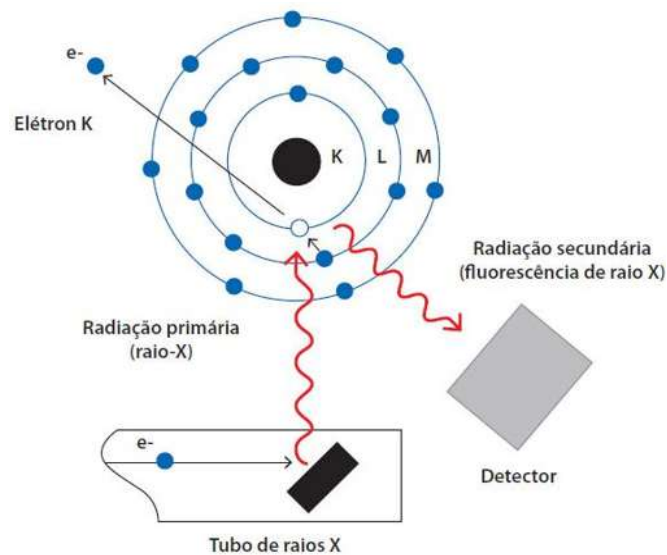


Figura 3 Salto del electrón

Cuando se pierde un electrón en la capa K más interna, un electrón cercano de la capa más exterior salta a un lugar vacante, emitiendo a la vez un fotón de energía $h\nu$. Puesto que ahora la capa L tiene un electrón menos, un electrón M puede saltar al hueco de la capa L, con la consecuente emisión de rayos X, pero con frecuencia distinta. Este proceso de saltos continua hasta llegar a la capa más externa donde al saltar un electrón produce luz visible (White, 1991).

Consideremos ahora como son difractados los rayos X por los electrones que no están libres, es decir, que están ligados a estados con niveles de energía definidos. La razón fundamental por la cual los cristales difractan rayos X es debido a que están constituidos de un arreglo periódico de átomos. Como en las sustancias cristalinas se pueden considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos a una de estas familias con índices de Miller (hkl) y de espaciado d_{hkl} , como se observa en la figura 4.

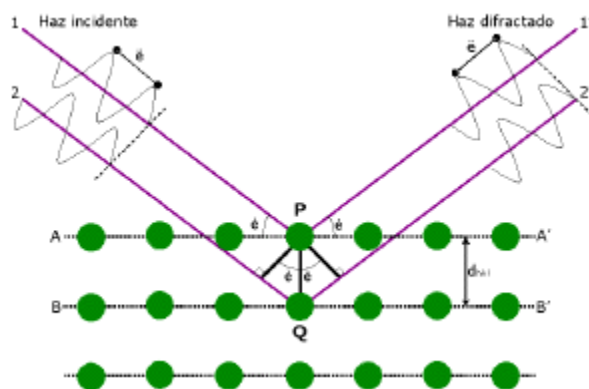


Figura 4 Demostración de la ley de Bragg

Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda (λ), en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, el espaciado de la familia de planos cumpla la siguiente relación, también conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n : es un número entero, de longitudes de onda donde se da la difracción.

λ : longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} : distancia entre los planos de la red cristalina.

θ : el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la difracción de Rayos X (DRX) se mide la interferencia entre las ondas a partir de la incidencia con rayos X sobre una muestra como se observa en la figura 5, la interferencia es constructiva cuando la diferencia de la trayectoria entre las dos ondas, es igual a un número entero (n) de longitudes de onda. La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo con la superficie de la familia de planos que difractan, un ángulo con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos, que difractan. Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas

direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, entonces si no hay dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, se puede inferir que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

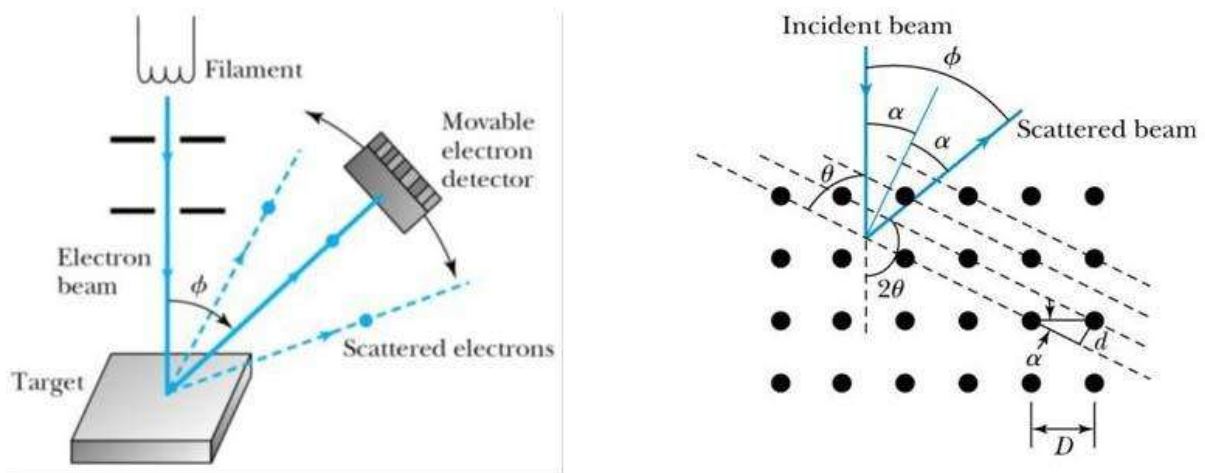


Figura 5 Difracción de rayos X en planos cristalinos

2.4.2 Estimación de tamaño de cristalito

Existe conexión entre la diferencia total de fase que puede ser tolerada y el tamaño de cristal. Se ha encontrado que cristales muy pequeños causan ensanchamiento (una pequeña divergencia angular) del rayo difractado, es decir, dispersión alrededor de ángulos cercanos, pero no iguales, al ángulo de Bragg, figura 6. El ancho de la curva de difracción se incrementa cuando el tamaño de cristal disminuye.

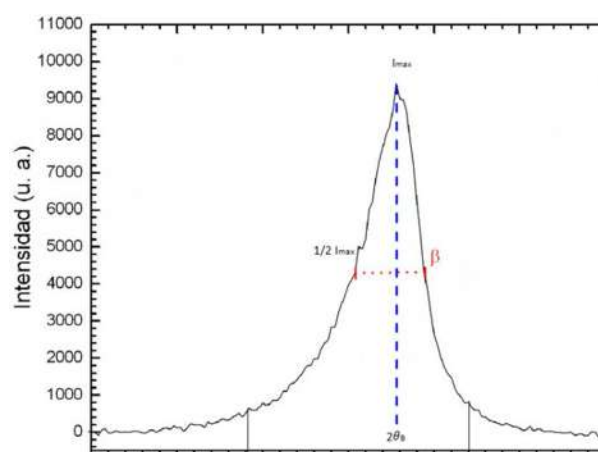


Figura 6 Determinación de la ecuación de Scherrer

El ancho β es usualmente medido en radianes, a una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima. Para una medida aproximada de β , se toma la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los que la intensidad es cero, entonces:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

De acuerdo a la ley de Bragg que para estos ángulos y considerando que el cristal está formado por $m+1$ planos (ancho total) que la relación entre el tamaño del cristal T y la dispersión β (Barbosa, 2005), está dado por:

$$T = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B}$$

T = tamaño del cristalito (nm).

K = factor de empaquetamiento (0.9).

β = ancho en la altura media del pico.

λ = longitud de la onda de rayos X (0.15418 nm).

2.4.3 Tamaño de partícula

Una de las propiedades físicas importante ya que se considera un parámetro crítico de medición para la fabricación de la película delgada. Este depende de la configuración y aplicación del sistema.

El tamaño de partícula (TP) es medido por la dispersión dinámica de la luz. Las partículas de la muestra en la célula experimentan movimiento Browniano. Se introduce una fuente de luz en la celda y la luz dispersa se recoge a 90° o 173° como se muestra en el diagrama. El sistema selecciona automáticamente el ángulo óptimo de dispersión y la posición de la célula dependiendo de la concentración e intensidad de la muestra.

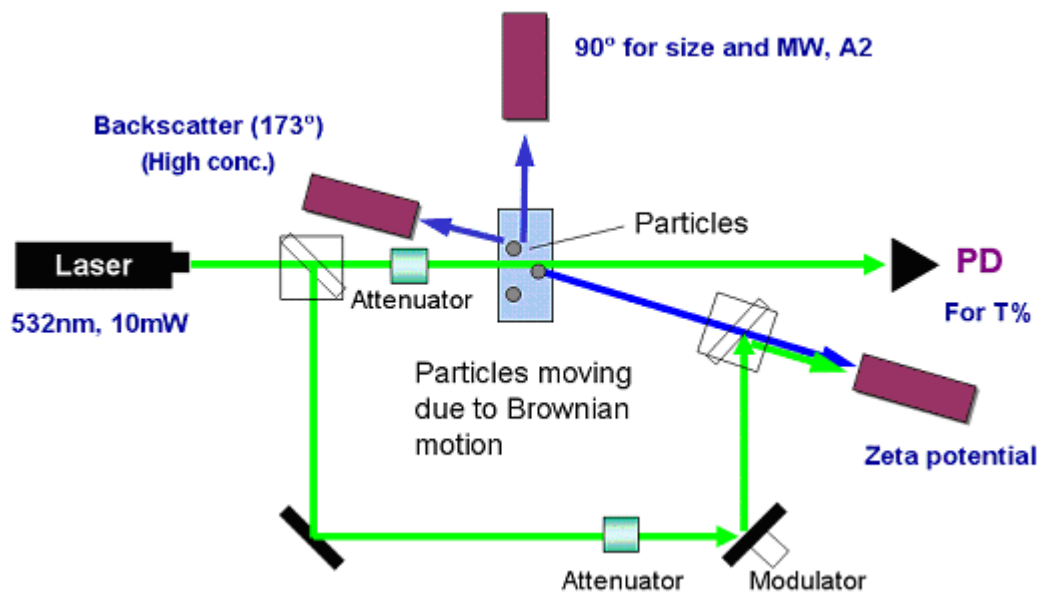


Figura 7 Diagrama de funcionamiento equipo tamaño de partícula

La señal obtenida de la luz difundida se alimenta a un correlador multicanal que genera una función utilizada para determinar el coeficiente de difusión traslacional de las partículas analizadas. La ecuación de Stokes-Einstein se utiliza entonces para calcular el tamaño de partícula. Se dispone de un rango de células de muestra dependiendo del volumen de la muestra y los objetivos de medición, como se muestra en la figura 7.

El análisis de TP se realiza mediante dispersión dinámica de la luz. Dependiendo de las propiedades físicas de la muestra, el rango dinámico es de 0.3 nm a 8 μm . El límite inferior está influenciado por la concentración de la muestra y la presencia de partículas grandes no deseadas. Mientras que el límite superior de la muestra está influenciado por la densidad de la muestra, ya que la dispersión

dinámica de la luz esta modelada en todo el movimiento procedente del movimiento browniano, y no del asentamiento gravitatorio.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica que surgió en la década de los 70's. Se hace a partir de un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución, la superficie de los materiales sólidos. El microscopio electrónico de barrido presenta ventajas ante el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos, que permiten obtener composición química, estructura magnética o potencial eléctrico en observación y permiten ver a la muestra con una impresión más real de la tridimensionalidad.

Este utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 1\text{nm}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (Pineda, s.f.).

En el MEB como se observa en la figura 8, tiene dos partes fundamentales, la columna y la cámara para colocar las muestras, el emisor de electrones es un filamento que se calienta de acuerdo a las necesidades de la muestra, el cual emite un haz de electrones que viajan a través de la columna en atmósfera de alto vacío, hasta incidir con la superficie de la muestra, ocasionando una interacción entre dichos electrones y los átomos de la muestra. Está equipado con diversos detectores, entre los

que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie.

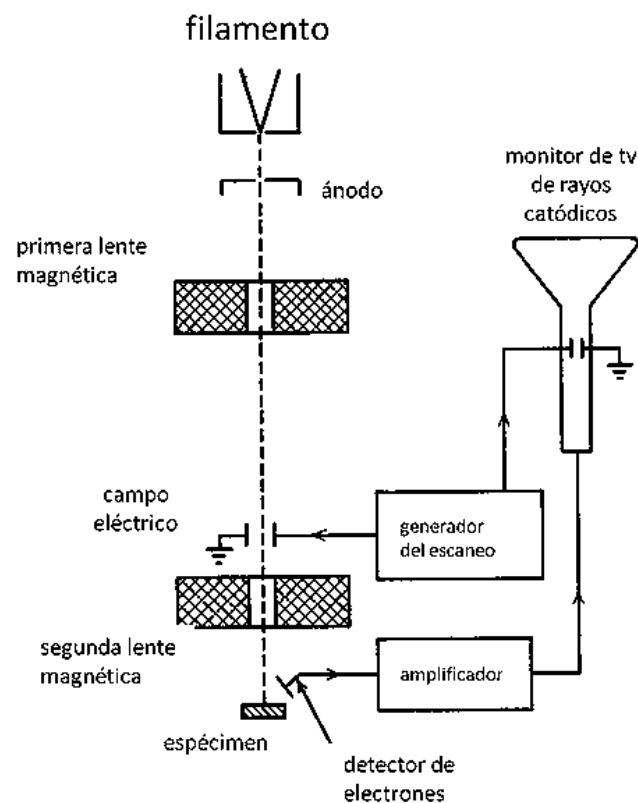


Figura 8 Componentes del microscopio electrónico de barrido

2.4.5 Espectroscopia de energía dispersiva

La espectroscopia de energía dispersiva (EED) proviene como una técnica analítica del microscopio electrónico de barrido a partir de la adaptación de un detector de rayos X característico. En esta técnica se bombardea con electrones de energía apropiada una muestra ocasionando una emisión de rayos X cuya energía y cantidad relativa dependen de la composición de la muestra. En la figura 9 se observa como los rayos X emitidos son captados por un detector de rayos X de silicio, que convierte la señal de energía kiloelectrovoltios. Cada pulso de energía es proporcional a la energía

del fotón de rayos X. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal son convertidos a un gráfico que indica concentración por voltaje, los valores de intensidad de concentración son adimensionales y no dan determinaciones cuantitativas.

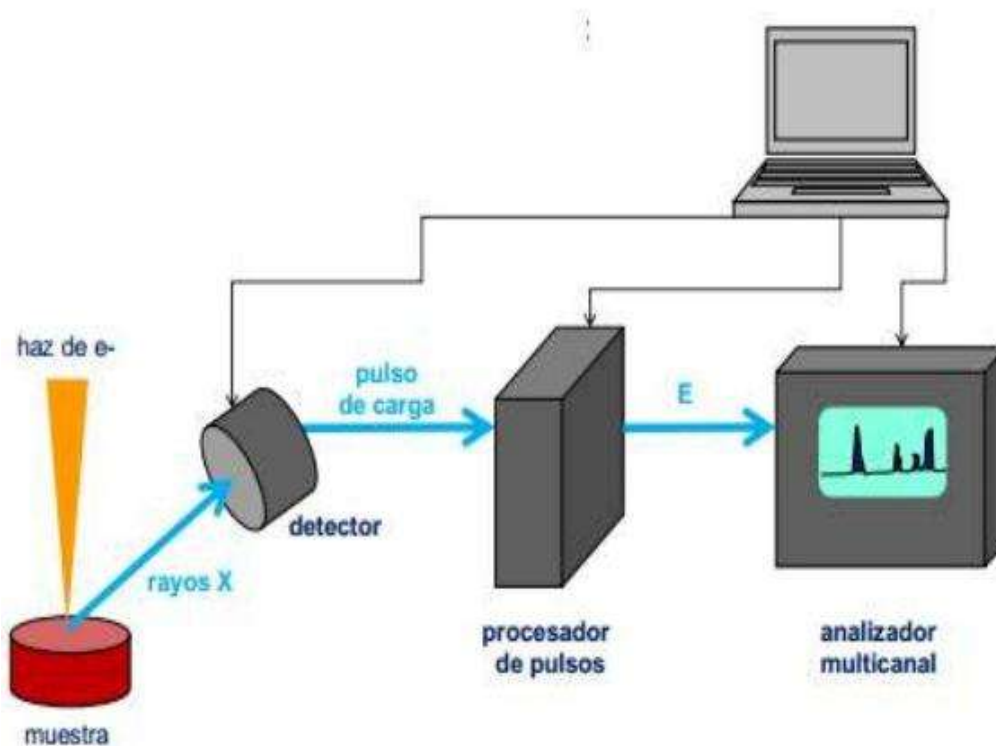


Figura 9 Microscopia de energía dispersiva

2.4.6 Absorción óptica

La absorción es la transformación de la energía asociada a la luz incidente en un material a otras formas tales como energía calorífica, luminosa, química, etc.

La energía asociada en la diferencia de intensidades ($I_0 - I$) se transforma en otro tipo de energía del material (figura 10).

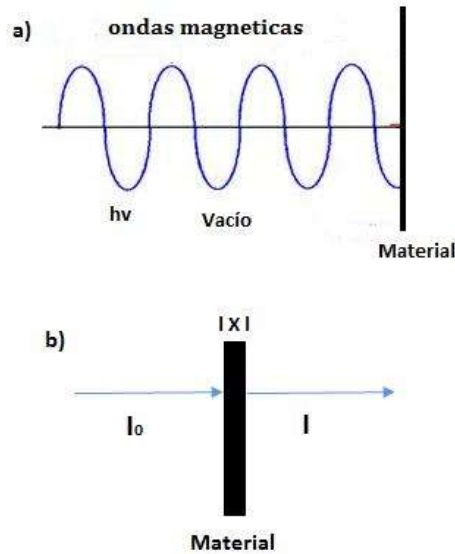


Figura 10 Proceso de absorción en un metal

Cuando la luz se propaga en un medio diferente al vacío su intensidad decrece con la distancia (figura 10), es decir:

$$dI = -\alpha dx$$

Donde $\alpha = \alpha(\lambda)$ se le conoce como *coeficiente de absorción óptica*. A partir de la expresión anterior es posible obtener una ecuación que nos relacione la intensidad de la luz absorbida por un material (I) al incidir en él un haz de luz de intensidad conocida (I_0) el cual pase a través de una distancia x dentro del material (figura 6).

$$dI = -\alpha dx$$

$$dI \alpha - I_0$$

$$dI = -\alpha I_0 dx$$

Integrando desde 0 hasta x queda:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^x \alpha dx$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = -\alpha x$$

Resolviendo para la intensidad final, obtenemos la ley de Lambert y Beer.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Con ella podemos determinar la intensidad de luz absorbida por un material con coeficiente de absorción óptica α sobre el cual incide un haz de intensidad I_0 y atraviesa una longitud x (Wooten, 1972).

2.4.7 Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS), se realizó en el espectrofotómetro es un instrumento que permite a partir de una fuente de radiación hacer pasar un haz de luz dirigido por un monocromador a una solución para comparar la radiación absorbida o transmitida por la solución o sustrato que contiene una cantidad desconocida de soluto y una cantidad conocida de la misma sustancia, para medir la diferencia en la emisión o absorción de la muestra, medir las transiciones electrónicas y cuantificarlas, como se observa en la figura 11.

La (UV-VIS) utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones ultravioleta (200-380 nm), visible (380-800 nm) y cercano infrarrojo (800-2500 nm). La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a su estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda comprende entre 190-700 nm.

La luz visible o ultravioleta absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible, así como en el ultravioleta.

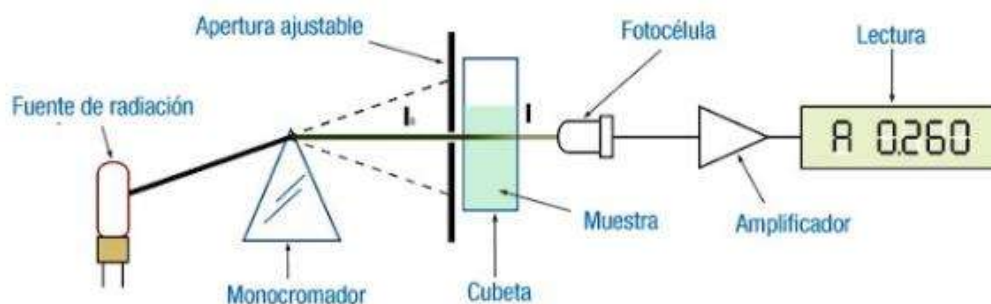


Figura 11 Funcionamiento del espectrofotómetro de (UV-VIS)

2.4.7.1 Determinación del espesor de la película

La caracterización óptica de los materiales utilizando medidas de transmitancia permite determinar propiedades como el espesor de la película y la brecha de energía prohibida o gap del material.

La posición específica de los máximos y los mínimos en un espectro de transmitancia permiten calcular el espesor de la muestra y el índice de refracción del material. Sin embargo, algunos materiales presentan bandas de absorción en la región espectral donde se supone que el material es transparente, estas bandas de absorción ocasionan desplazamientos en la posición horizontal y vertical de los máximos y mínimos lo que conduce a valores erróneos del espesor del índice de refracción (R. Cardenas J. E., 2003).

En la región de longitudes de onda larga se obtienen valores para el camino óptico de la luz al interior del material n (n es el índice de refracción y d el espesor de la película), de tal manera que la posición de los máximos y mínimos del espectro obtenido teóricamente estén muy cercanas a las correspondientes en el espectro experimental. Al suponer un material transparente y homogéneo es posible calcular el espesor de la película en la región de los máximos y mínimos utilizando la siguiente expresión:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_2 - \lambda_1)n}$$

n = índice de refracción del material.

λ_1 = longitud de onda en el máximo (nm).

λ_2 = longitud de onda en el mínimo (nm).

d = Espesor de la película (nm).

La banda de absorción desplaza en el eje de longitudes de onda máximos y mínimos lo que incide directamente en una dispersión mayor del valor de d , sin embargo, el corrimiento de un máximo es opuesto al del mínimo lo que produce una compensación en el valor medio del espesor (R. Cardenas J. E., 2003).

2.4.7.2 Bandas de energía prohibida

Es la energía mínima necesaria para romper los enlaces covalentes de los semiconductores (Shalinova, 1975). En otros términos, es la energía necesaria para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Hamaguchi, 2009).

Para determinar la banda de energía prohibida de los semiconductores se basa en el criterio del nivel de energía mínima necesaria de los fotones para romper el enlace covalente de la red cristalina y promover los electrones de este semiconductor de la banda de valencia hasta la banda de conducción. Indicando que, a partir de un punto correspondiente a una longitud de onda, la absorción de fotones ya no promueve electrones a la banda por el punto de inflexión de la curva de transmitancia del semiconductor. De este criterio, la absorción se da cuando $h\nu \geq E_c - E_v = E_g(\lambda_0)$. Por tanto, la mínima energía capaz de promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción está dada por:

$$E_g = E_g(\lambda_0) = \frac{hc}{\lambda_0}$$

El método de punto de inflexión, para el cálculo de la banda prohibida de energía de semiconductores resulta ser eficiente por su sencillez y sus valores concuerdan con los valores estándares de los semiconductores (Morales, 2012).

2.4.8 Espectroscopía infrarroja

En la espectroscopia infrarrojo (IR) se mide la absorción de las ondas caloríficas se debe a movimientos intramoleculares; ósea, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y la elasticidad de los enlaces químicos.

Un IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

La IR mide los cambios vibracionales que experimentan las moléculas al absorber la energía electromagnética, estos cambios o movimientos pueden clasificarse en modos de estiramiento, donde la longitud del enlace cambia de manera periódica durante la vibración; o modos de doblamiento, donde el ángulo entre los enlaces cambia de forma periódica durante las vibraciones. La figura 12, muestra los modos de tensión que se dividen en simétrica y antisimétrica, mientras que los modos de flexión se dividen en:

- ✓ Balanceo en plano: esto ocurre cuando la unidad estructural se balancea en el plano de simetría de la molécula.
- ✓ Tijereteo en plano: sucede cuando los átomos unidos a un átomo central se alejan y se acercan uno respecto de otro, deformando el ángulo de valencia.
- ✓ Aleteo fuera de plano: se presenta cuando la unidad estructural se balancea en el plano perpendicular al de simetría de la molécula.
- ✓ Torsión fuera de plano: se manifiesta cuando la unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que la une con el resto de la molécula.
- ✓ Acoplamiento vibracional: Algunas de las vibraciones mencionadas, se puede dar el caso de una interacción entre ellas, si los enlaces vibrantes están unidos a un átomo central.

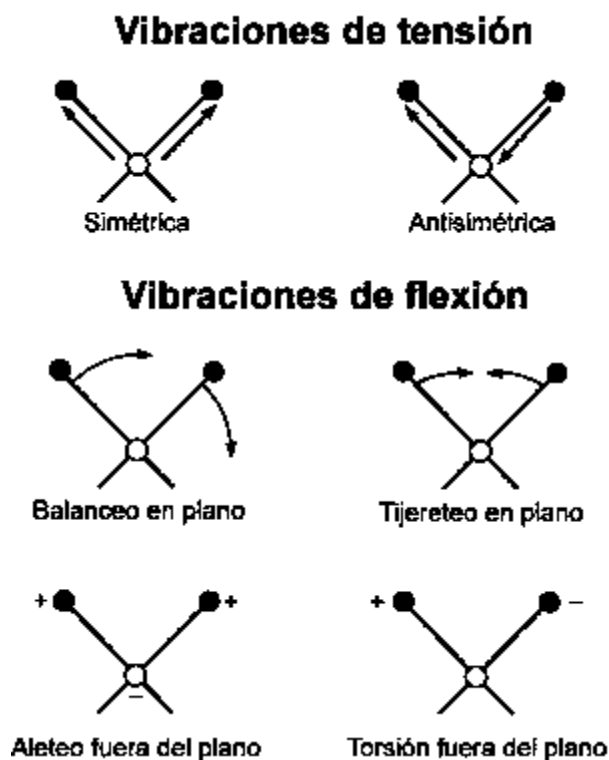


Figura 12 Modos de vibración por absorción infrarroja

Para la obtención de los espectros infrarrojos, se utilizan interferómetros y transformada de Fourier. La radiación de infrarrojo es analizada en este caso por medio de un interferómetro de Michelson como se observa en la figura 13, que consiste en un montaje óptico en el que se produce el fenómeno de interferencia de ondas electromagnéticas. El principio del IR es que la radiación policromática de la fuente infrarrojo, es colimada por un espejo semireflectante y el haz resultante es dividido y pasado a dos espejos uno fijo y otro móvil, después de reflejarse los dos haces se recombinan nuevamente en el espejo semireflectante. Cuando el espejo móvil está posicionado de tal manera que los dos caminos ópticos sean iguales, simultáneamente todas las longitudes de onda de la luz proporcionan una interferencia constructiva y si se encuentran en desfasados la interferencia es destructiva.

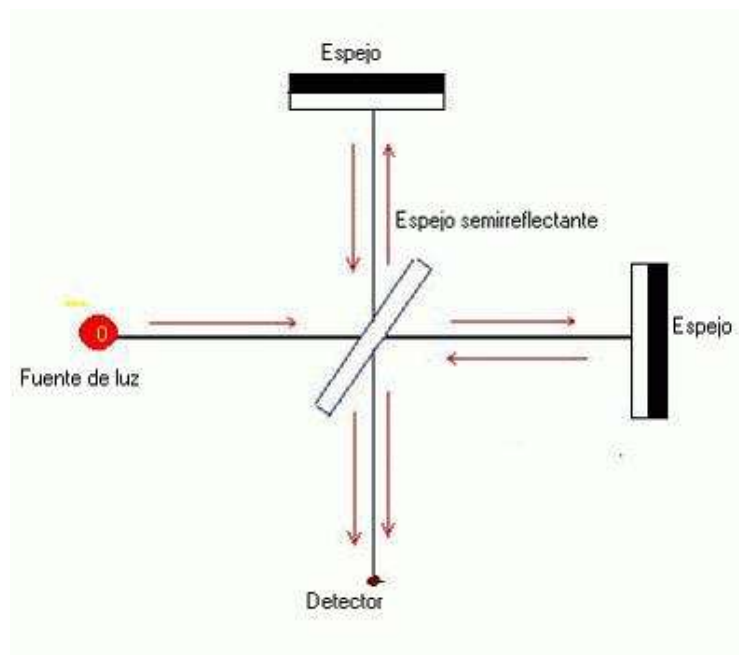


Figura 13 Interferómetro de Michelson

Las características más relevantes de esta espectroscopia son:

- ✓ Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- ✓ Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- ✓ Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- ✓ A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares.
- ✓ Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son por lo regular proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por ello, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
- ✓ La espectroscopia infrarroja es una técnica de análisis no destructiva y rápida ya que se pueden obtener y almacenar los espectros en cuestión de minutos.

2.4.9 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman (RAMAN) es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

El análisis mediante RAMAN se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta un cambio frecuencial y una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en funciones de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético se muestra en la figura 14, en el cual cada línea

horizontal representa distintos estados vibracionales y en él se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

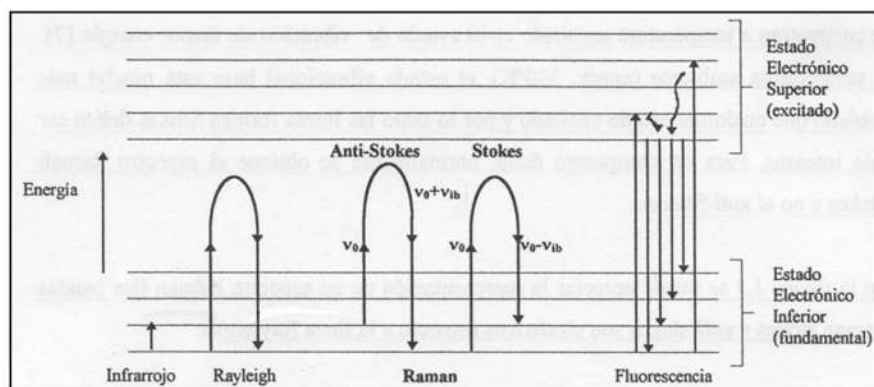


Figura 14 Diagrama energético de las transiciones para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (siendo h la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella la mayor parte la atraviesan, pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- ✓ Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión de Rayleigh;

- ✓ Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta del incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

1.- Si el fotón dispersado tiene frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar de estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.

2.- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}]$$

2.4.10 Espectroscopía de reflectancia difusa

Cuando una pelota bota en una pared y vuelve, lo hace con el mismo ángulo; de igual forma, la luz se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz a este fenómeno se le denomina

luz reflejada especularmente. Este componente especular se refleja como si se tratase de un espejo. La luz que no es reflejada especularmente, sino que es dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa. La suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa se llama reflectancia total. (Chang, 1971).

En la espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) se mide la cantidad de reflectancia especular y de reflectancia difusa que cambia dependiendo de la superficie del objeto. En objetos con superficies brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa más débil. En superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y la luz difusa es más fuerte. Sin embargo, la cantidad total de luz reflejada es siempre la misma si los materiales y el color son los mismos.

Cuando la luz incide sobre una muestra (I_i), una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra (I_t) y el resto es reflejado (I_r), o absorbido (I_a) por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con frecuencia (cm^{-1}) o longitud de onda (nm) exacta de la radiación lumínica. (Murray, 1993) (Shenk & Westerhaus, 1993)

La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión (I_t) sea igual a cero, calculándose la absorción de luz por diferencia: $I_a = I_i - I_t$

En el modo de transmisión, se define absorbancia (A), como $\log 1/I_t$, en tanto que, en el modo de reflexión, A corresponde al $\log 1/R$. Se asume que ambos casos obedecen a la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de moléculas absorbentes presentes en el camino recorrido por la radiación. (Murray, 1993).

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra figura 15, es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra.

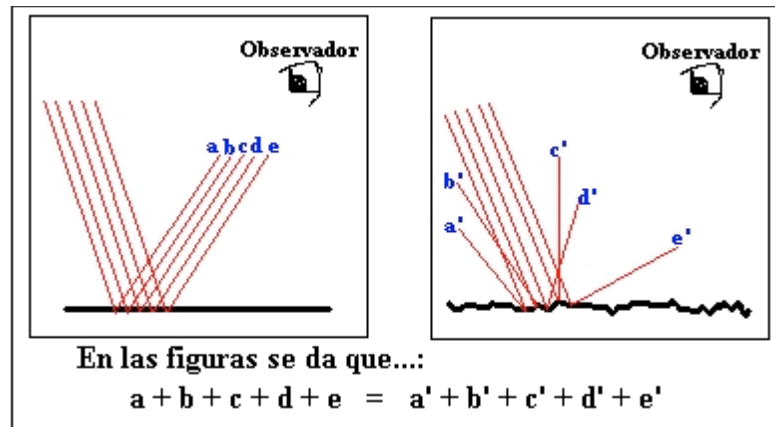


Figura 15 Reflectancia de las superficies

Solo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra. (Davies & Grant, 1987).

2.4.11 Microscopía de fuerza atómica

La técnica de microscopia de fuerza atómica (MFA) sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas. Obtiene la información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como los parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad) de las partículas en películas delgadas o pinturas, entre otras. También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, tales como fuerza de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza. Las muestras pueden ser de tipo: conductiva, no conductiva, material biológico (células, tejidos, etc.), alimentos, metales, cerámicos, películas delgadas, cristales, polvos, pinturas, nanopartículas, etc.

El MFA tiene una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible que recorre la superficie de una muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezoeléctrico, y la interacción de la muestra se monitorea reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo. El fotodiodo está dividido en 4 segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta.

El MFA de Tapping, figura 16, mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra con una punta oscilante. Se eliminan las fuerzas laterales y de presión que pueden dañar las muestras blandas y reducir la resolución de la imagen. Se puede realizar en aire y medio líquido. (servicio de microscopia electronica, s.f.)

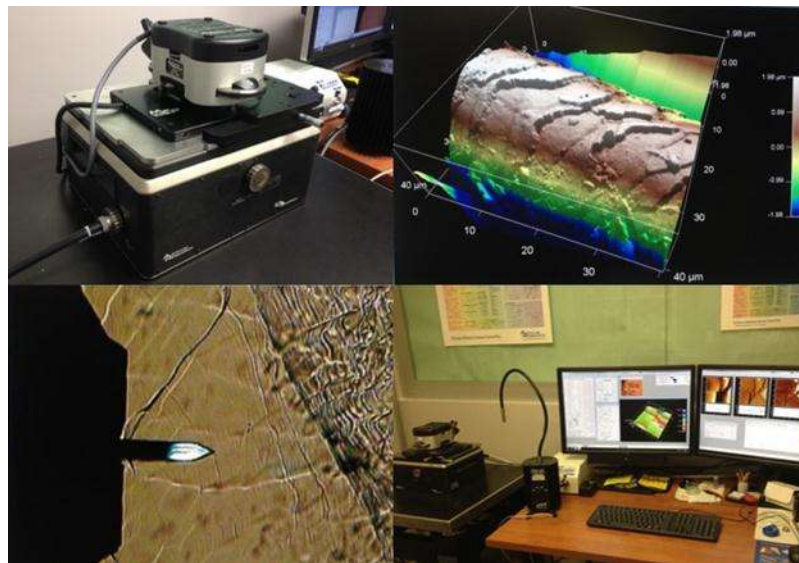


Figura 16 Microscopio de Fuerza Atómica de Tapping

Capítulo 3. Metodología

3.1 Metodología General

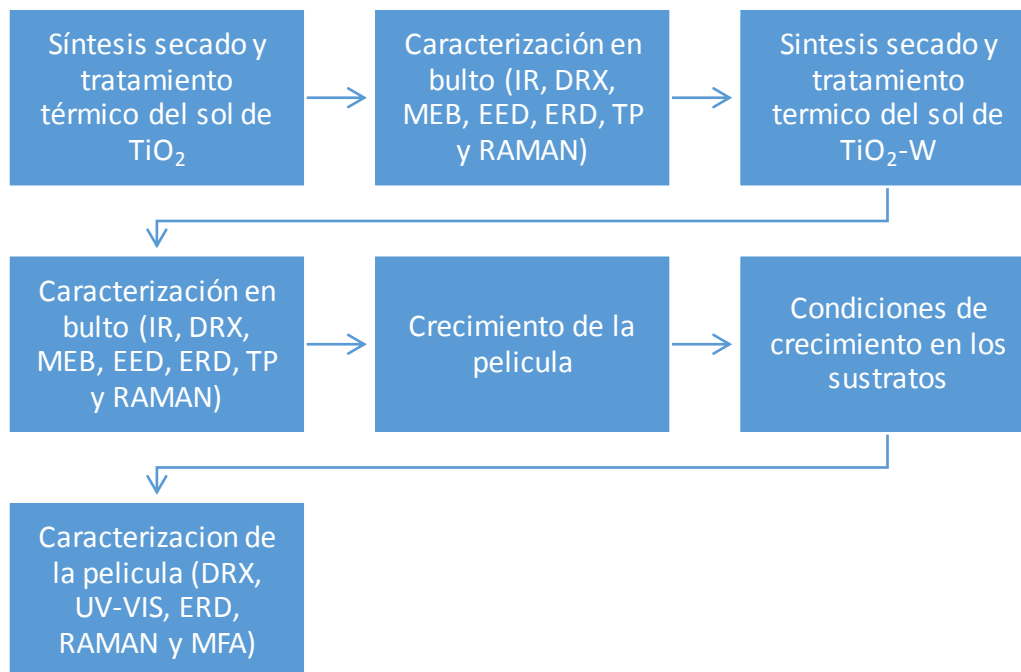


Figura 17 Metodología General

3.2 Reactivos y Materiales

Las especificaciones de los reactivos utilizados:

- ✓ Tetraisopropoxido de Titanio ($\text{Ti} [\text{OHC} (\text{CH}_3)_2]_4$), Sigma Aldrich.
- ✓ Ácido Túngstico (H_2WO_4), al 99.8%, Sigma Aldrich.
- ✓ Ácido acético (CH_3COOH), glacial JT Baker.
- ✓ 2-propanol ($\text{C}_2\text{H}_7\text{OH}$), al 99.7%, JT Baker.
- ✓ Ácido Nítrico (HNO_3) al 70%, JT Baker.
- ✓ Agua des-ionizada (H_2O).
- ✓ Sustratos de Vidrio Corning.
- ✓ Obleas de silicio.

3.3 Equipos de trabajo

Las especificaciones técnicas del equipo de trabajo empleado para la síntesis y el crecimiento en los sustratos:

- ✓ Magneto permanente
- ✓ Sonicador Branson 2800.
- ✓ Parrilla de agitación magnética, Barnstead International CIMAREC, 131325.
- ✓ Horno de secado Ecoshell 9023A.
- ✓ Mufla Felisa.
- ✓ Mortero de agata.
- ✓ Microprocessor PH meter, Hanna Instruments, pH 210.
- ✓ Spin-Coating Model WS-400BZ-6NPP/LITE, de LAURELL technologies corporation.

3.4 Procedimiento de obtención del sol-gel TiO_2 -W

La síntesis del sol- gel de TiO_2 se realiza siguiendo la ruta indicada por (A. Mayoufi, 2014).

En la síntesis del TiO_2 , se obtuvieron por el proceso vía sol-gel a partir de la hidrólisis y la condensación de tetraisopropóxido de titanio en un medio acuoso. Para este propósito se adiciono 0.220 ml de agua desionizada a 37 ml de 2-propanol y se acidifico con ácido acético y ácido nítrico; posteriormente se incorporó por goteo 0.02 mol de tetraisopropóxido de titanio. En la síntesis del TiO_2 dopados con tungsteno, contienen de 1-4% mol de tungsteno, a la matriz de TiO_2 se incorpora en habitación oscura una disolución de ácido túngstico en 2-propanol (20:1), por goteo en agitación vigorosa, es necesario controlar el pH de la solución, en rango de 3-4 de acidez ya que el aumento de acidez del sol-gel de TiO_2 - W puede favorecer una mayor afinidad para especies de electrones no apareados; el sol se dejó envejecer por 24 hrs para posteriormente ser secadas a 60°C por 30 minutos, sin tratamiento térmico (STT), los polvos fueron tratados térmicamente por 1 hr a 500°C, tratamiento térmico (TT).

3.5 Preparación de los sustratos

Antes de realizar los crecimientos de las películas, se aplica un pretratamiento de limpieza con el fin de eliminar impurezas y obtener una superficie limpia y reproducible, siguiendo el diagrama en la figura 18, para lo cual los sustratos de vidrio Corning y silicio utilizados para depositar las películas, se lavan con agua y jabón en proporción 10:90 en baño ultrasónico por 30 min, seguidos de enjuague en baño ultrasónico con agua desionizada, posteriormente con acetona y finalmente con etanol; mismos que fueron secados con aire caliente.

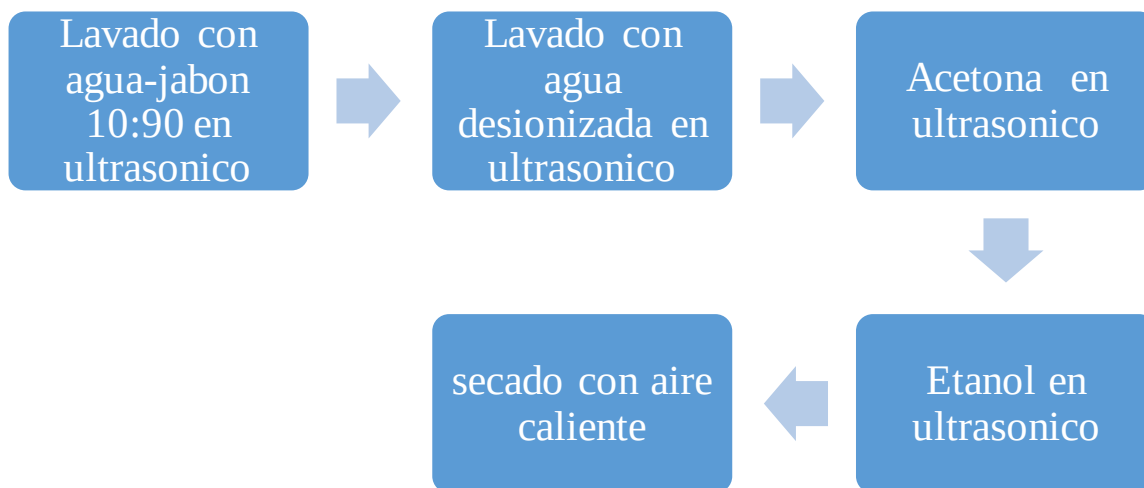


Figura 18 Pre limpieza del sustrato

3.6 Deposición de las películas delgadas sobre sustratos

La elaboración de los recubrimientos por medio de la técnica sol-gel, se hace a través de soles que se aplican sobre diversos sustratos y por medio de tratamientos térmicos se sintetiza el material dando lugar a películas delgadas como en figura 19 (Meritxell, 2012) .

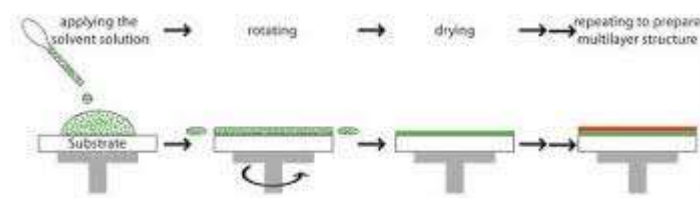


Figura 19 Proceso de deposición

Posterior a la preparación del sol-gel, se depositaron las películas usando el equipo Spin-coater; los cuales se depositaron en condiciones de atmosfera inerte, esto es, en atmósfera de nitrógeno a 70 psi de vacío, a la velocidad de 3000 revoluciones por minuto, en la deposición se agrega 1 ml del sol. Se realizaron crecimientos en dos, tres y cuatro capas.

Una vez depositada la película, son tratados en un horno de secado a 60°C por media hora, reposan a temperatura ambiente y finalmente se someten a tratamiento térmico en la mufla Felisa, figura 20, a 500°C durante una hora, con una rampa de temperatura de 9°C por minuto.



Figura 20 Mufla Felisa

3.7 Métodos de caracterización

3.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la caracterización del IR, se realizó en el equipo FTIR BRUKER VERTEX 70/70V; las condiciones de análisis son a 40 ciclos de barrido, 2 cm⁻¹ de resolución y en el rango de 350-2000cm⁻¹, ya que es la región donde se encuentran las bandas de mayor interés para el estudio de soles estables en forma de bulto.

3.7.2 Difracción de Rayos X

Se realizó el análisis de (DRX) con el difractómetro Bruker-D8 ADVANCE ECO equipado con ánodo de cobre con radiación K α y un monocromador de grafito. Las muestras fueron escaneadas en una escala de 2 θ con rango 20-70°, un paso de 0.02° y velocidad de 0.6 s/ punto. Se empleó esta técnica para caracterizar la síntesis en forma de bulto de TiO₂ y dopadas con tungsteno (1-4%) STT y TT; y los crecimientos en 5 capas de la película en vidrio Corning con el fin de identificar las estructuras cristalinas que lo conforman.

3.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Esta caracterización de MEB se realizó en el microscopio de emisión de campo JEOL, modelo JSM-7600F FEG-SEM, las muestras fueron preparadas con un baño de cobre (metalizado), usado como tratamiento de tal forma que se puedan hacer las observaciones sin dificultad. Las imágenes fueron tomadas a 10000X, en muestras en forma de bulto de TiO_2 y dopadas con tungsteno (1-4%).

3.7.4 Espectroscopia de energía dispersiva

La EED se realiza en el microscopio de emisión de campo JEOL, modelo JSM-7600F FEG-SEM, las muestras fueron preparadas con un baño de cobre (metalizado) y se realiza el microanálisis elemental mediante una sonda acoplada al microscopio que convierte la emisión de rayos X en energía y esta es medida por un detector multicanal en el equipo.

3.7.5 Espectroscopia de reflectancia difusa

La ERD se realizó en un espectrofotómetro marca OCEAN OPTICS, modelo QE65000. El modelo de la fuente es DT-mini-2, las mediciones se efectuaron en un rango de barrido que va de 200 a 1000 nm. Sobre muestras en forma de bulto y en películas con tratamiento térmico a 500°C por 1 hr.

3.7.6 Espectroscopia Raman

Para el análisis de las muestras mediante RAMAN se realizaron mediante el sistema de Alta Resolución Marca Horiba, Modelo Lab Ram HR Evolution, usando una Línea de excitación 632.8 nm (laser de He Ne 5mW), Objetivo de 50X donde el Spot es de 2 micras.

3.7.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La caracterización por UV-VIS, se realizó obteniendo los espectros de transmitancia dentro del rango ultravioleta cercano y el espectro electromagnético de luz visible comprendiendo el barrido de 250-750 nm, se realizaron en el espectroscopio LAMBDA 365 PERKIN ELMER; en películas de 5 capas crecidas en vidrios Corning.

3.7.8 Microscopia de fuerza atómica

Las mediciones de MFA, se llevaron a cabo en microscopio marca Quesant. En modo dinámico, en el que se hace vibrar la micropalanca de resonancia valiéndose para ello del actuador pizo eléctrico. Con selección de no contacto, esto es con frecuencia de resonancia constante.

Capítulo 4. RESULTADOS

Etapas I. Caracterización de la Síntesis sol-gel de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-W}$ (1-4%) en forma de bulto.

En la primera etapa de análisis se caracterizó el sol-gel por Espectroscopia Infrarrojo, para asegurar que se logra sintetizar el material deseado en este caso el TiO_2 que es la matriz y posteriormente dopar con tungsteno; para analizar los cambios estructurales, morfológicos y catalíticos del sistema en forma de bulto o polvo.

4.1 Espectroscopia infrarrojo

En la IR (Figura 21) se presenta el blanco que corresponde a la TiO_2 sin tratamiento térmico (STT), el cual presenta los modos de vibración de enlaces Ti-O-C a 1129 cm^{-1} (L. Tellez, 2004), la banda 1470 cm^{-1} (M. Kusabe, 2006) se puede asociar a los grupos orgánicos C-H, se asigna la banda 1550 cm^{-1} (Klein, 1988) (L. Tellez, 2004) a los modos C-O y 1712 cm^{-1} (O. Rodriguez, 2013) es el modo vibracional del grupo cetona C=O. El TiO_2 STT, presenta modos vibracionales de residuos como son los grupos carboxilos, los cuales desaparecerán cuando se aplique un tratamiento térmico.

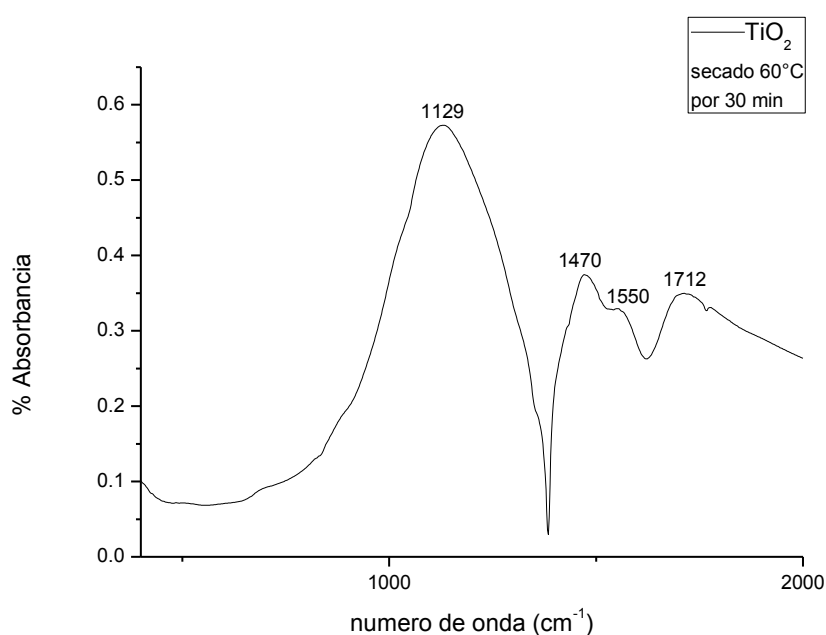


Figura 21 Espectro IR TiO_2 puro secado a 60°C por 30 min.

En la Figura 22, muestra el IR de la TiO_2 tratada térmicamente a 500°C , en el cual se puede apreciar el modo de vibración a 424 cm^{-1} el cual que es la banda asociada al Ti-O-Ti (M. Kusabe, 2006; Klein, 1988) y no existe los modos de vibración de grupos carboxilos los cuales desaparecen al ser tratada térmicamente.

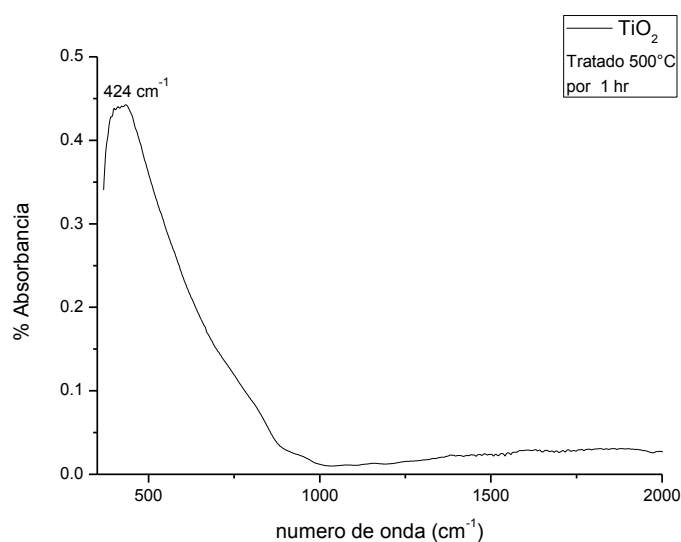


Figura 22 Espectro IR TiO_2 puro tratado a 500°C por 1 hr.

Para corroborar los resultados de midió el IR de la muestra de P-Degussa 25 comercial, que es un estándar de dióxido de titanio en fase anatasa, en el cual se localiza la misma banda que se asocia al modo de vibración Ti-O-Ti, en 419 cm^{-1} (J.M. Hernandez, 2008), figura 23.

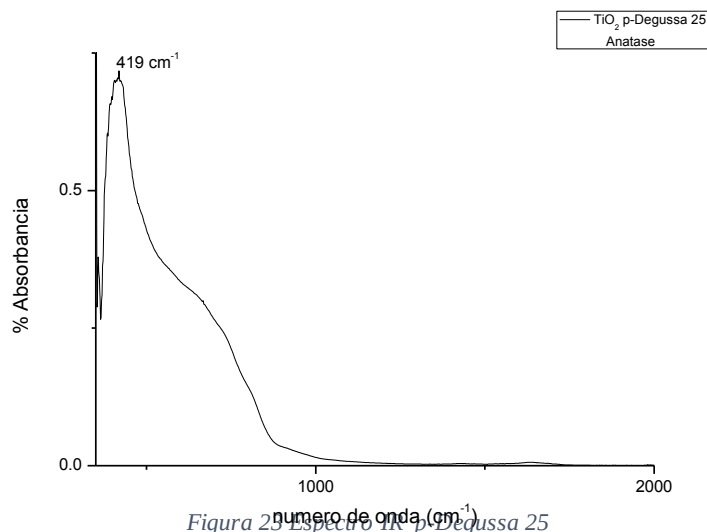


Figura 23 Espectro IR P-Degussa 25

4.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

Una vez caracterizada la síntesis por IR, se realizaron las pruebas de dopaje con tungsteno en concentraciones de 0.5-1% molar, para verificar por DRX la estructura cristalina del sol-gel de TiO_2 en este estudio asegurando la fase anatasa y la estructura del tungsteno. Además de las modificaciones presentadas a partir de tratamientos térmicos.

A continuación se muestran los espectros de DRX del sol-gel de TiO_2 y dopados con tungsteno a diferentes concentraciones, con muestras secadas o sin tratamiento térmico (STT) y muestras con tratamiento térmico (TT); para de esta manera corroborar que el sistema muestra la fase anatasa del dióxido de Titanio, que es la que fase de nuestro interés. El patrón de difracción de TiO_2 se muestra en la figura 24. Se pueden observar claramente los picos de difracción donde se muestra la estructura del TiO_2 en su fase anatasa en ángulos de 2θ : 25° , 48° , 53.9° , 55° , 37.8° , 62.69° , 36.94° , 38.57° y 75° , que corresponde al plano con índices de Miller (101), (200), (105), (211), (004), (204), (103) y (215) las cuales son marcados (α) en la figura, mismo que fueron analizado en Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25. Vol.7 pag.82; en el cual no se detectan las otras fases como son brookita y rutilo.

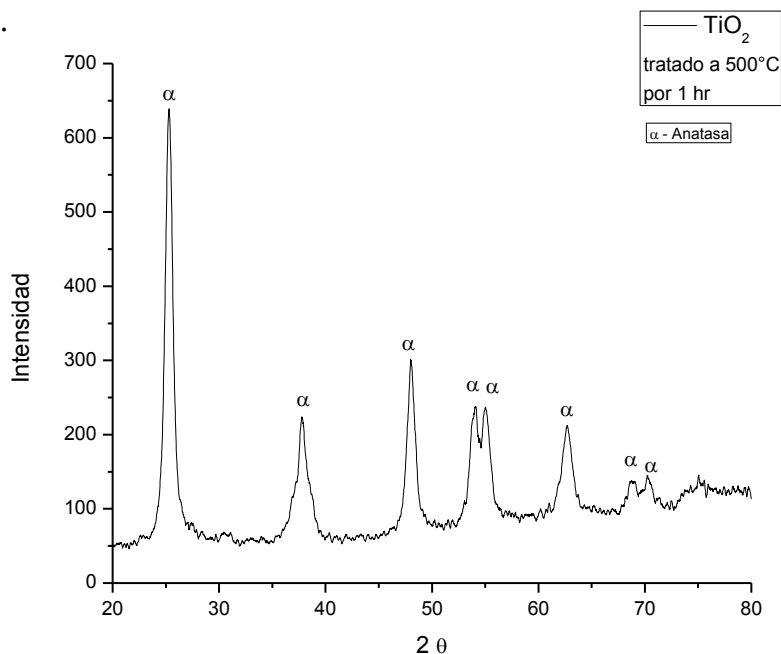


Figura 24 Difractograma TiO₂ puro Tratado a 500°C por 1 hr

El siguiente patrón de difracción es de TiO₂-W al 0.5% molar en la figura 25, que no fue sometida a tratamiento térmico solo se secó a 60°C por 30 min, en este patrón se puede observar que los picos no corresponden al patrón completo de difracción del TiO₂, pero aparecen picos que son característicos del β -tungsteno 39.88⁰, 43.88⁰, 79.60⁰ y 64.73⁰, que corresponden al plano en los índices de Miller (210), (211), (321) y (222), mismos que fueron analizados en J.Electrochem. Soc. vol.138, pag. 767. El β -W cristaliza en estructura cúbica, los picos a 25°, 48° y 54° se asocian a la fase anatasa de TiO₂, pero al no aparecer el patrón de difracción completo y ser menos intensos estos, se puede observar que solo el tungsteno sin tratamiento térmico y 0.5% molar, cristaliza mientras que por su parte el TiO₂ no cristaliza completamente se mantiene en comparación con el W en forma amorfa.

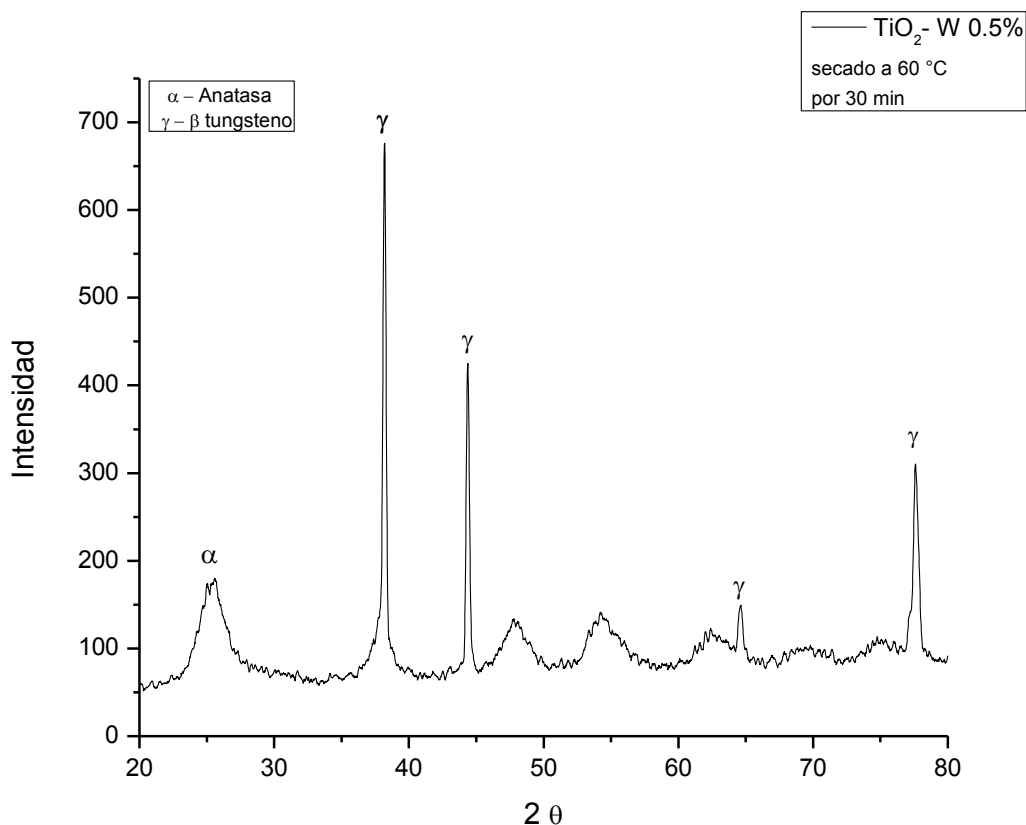


Figura 25 Difractograma TiO_2 -W 0.5% secado a 60°C por 30 min

La Figura 26, presenta el plano de difracción de TiO_2 -W 0.5% molar, dicha muestra fue calcinada a 500°C por 1 hr, en el difractograma se puede observar los principales picos del TiO_2 ya se encuentra en la estructura tetragonal, característica de la fase anatasa y que es la ideal para nuestro estudio. Notese que en el difractograma no se aprecian picos característicos asociados a la fase β -W; esto se debe a que fase anatasa se encuentra en mayor proporción en la muestra y debido al TT realizado a la muestra que cristaliza completamente y atrapa al W dentro de su estructura cristalina manteniéndolo de forma amorfa.

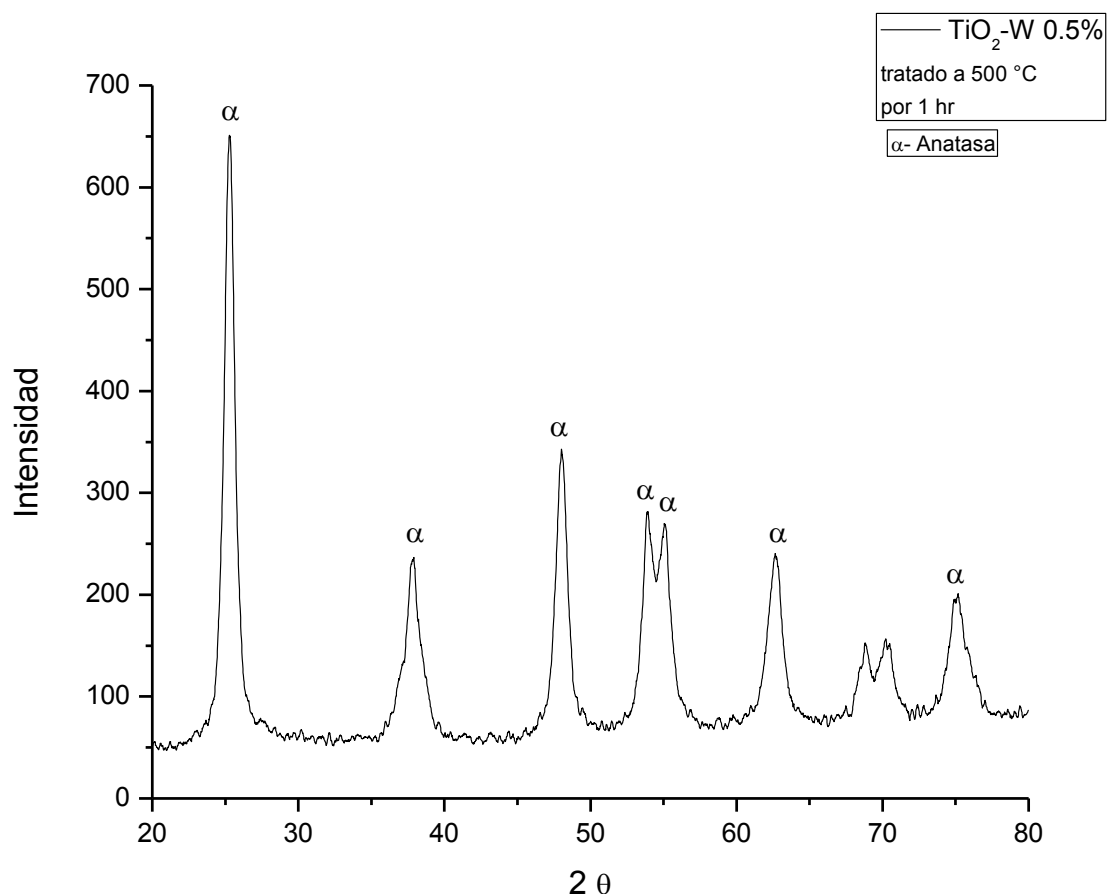


Figura 26 Difractograma TiO_2 -W 0.5% tratado a 500°C por 1hr

La figura 27, muestra el patrón de difracción de TiO_2 -W al 1.0% molar misma que fue secada a 60°C por 30 min, en dicho patrón solo se observa la estructura presenta picos asociados a la cristalización del β -W, en los ángulos 39.88° , 43.88° , 79.60° y 64.73° , entre otros. De la igual manera como en el dopaje del 0.5% molar, se observan algunos picos asociados a la estructura cristalina del TiO_2 pero no son los más intensos con ello se demuestra que en la concentración al 1% el W es el que cristaliza observándose en el difractograma el patrón de difracción del β -W con

mayor intensidad presentando la estructura cubica del mismo, mientras que el TiO_2 a estas condiciones se mantiene de manera amorfa.

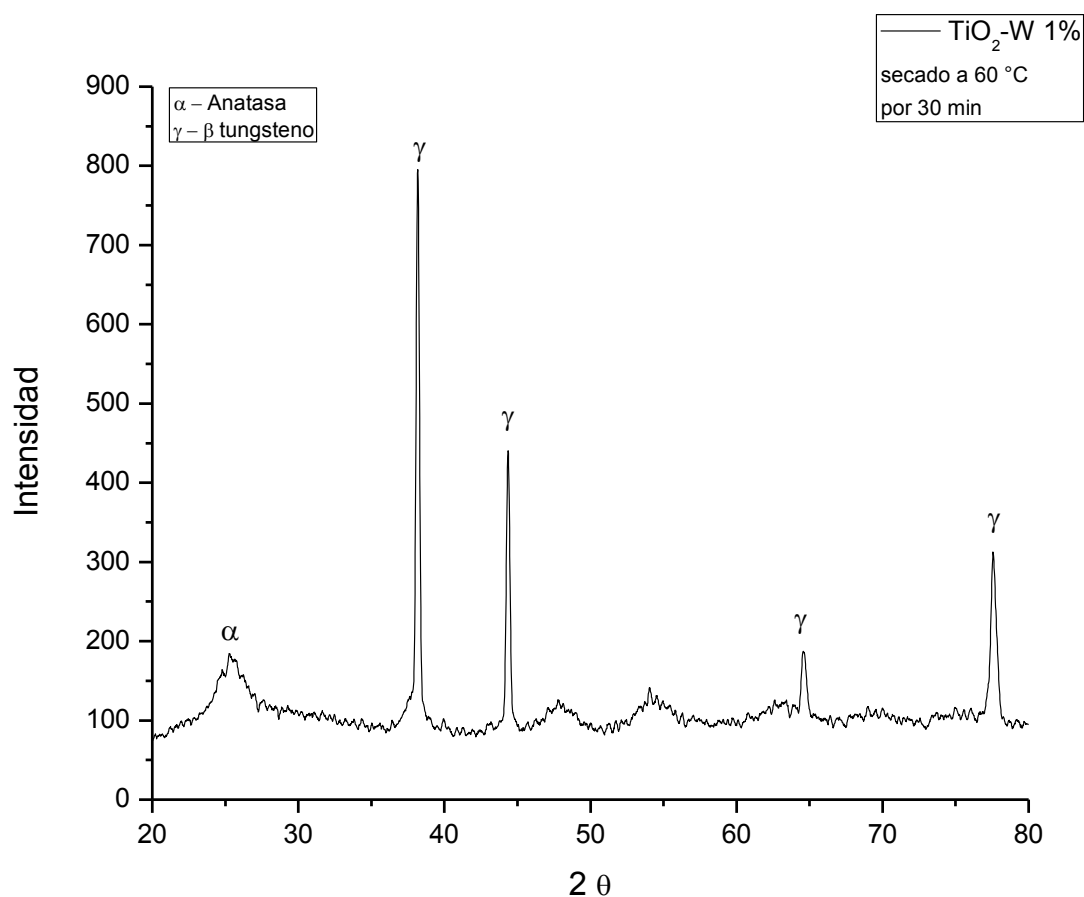


Figura 27 Difractograma TiO_2 -W 1% secado a 60°C por 30 min

La figura 28, es el patrón de difracción de TiO_2 -W al 1.0% molar calcinado a 500°C por 1hr. Note que en este patrón de difracción el TiO_2 cristaliza en la estructura tetragonal, característica de la fase anatasa y se asocia al TT aplicado a la muestra en la cual el TiO_2 atrapa en su estructura al W, manteniéndolo en forma amorfa. Con ello se corrobora que al aplicar el TT a las muestras el TiO_2 en 500°C por 1hr, se tiene en la fase anatasa que es la deseada en nuestro estudio.

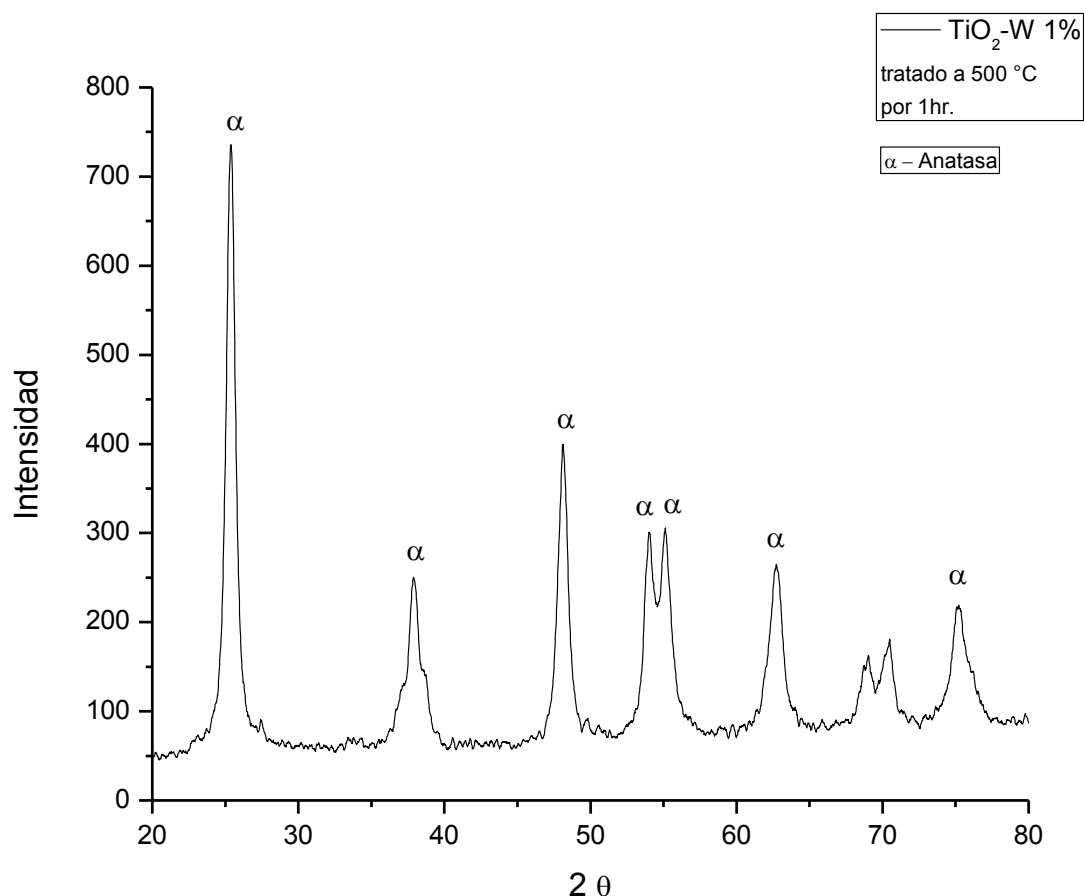


Figura 28 Difractograma TiO₂-W 1% tratado a 500°C por 1 hr

Posterior a la DRX, se analizó por MEB, los materiales sintetizados para analizar su morfología y los componentes químicos de la muestra.

4.3 Microscopia electrónica de barrido

La figura 29 presenta la micrografía de la síntesis sol-gel de TiO₂ en bulto secado a 60°C por 30min y la figura 30 con la micrografía de TiO₂ al cual se le aplicó tratamiento térmico a 500°C por 1 hr; con el finalidad de analizar la morfología del TiO₂, las imágenes arrojaron un tamaño de partícula

$\geq 1\mu m$, además de presentar aglomerados posterior al tratamiento térmico pero a su vez partículas de menor tamaño con respecto al TiO_2 STT.

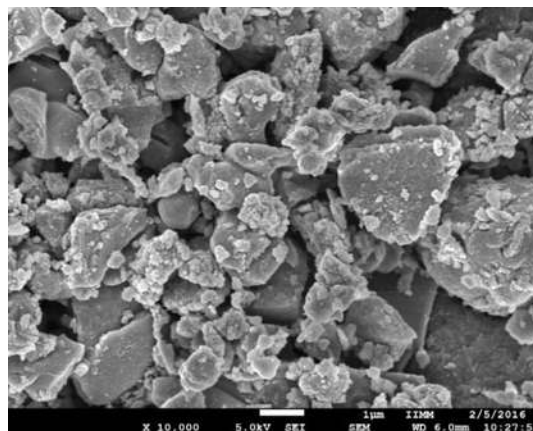
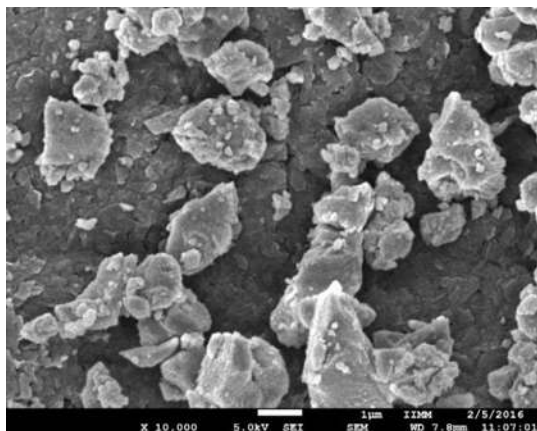


Figura 30 Microgr

Figura 29 Micrografía TiO_2 TT

Se analizó a su vez la micrografía de TiO_2 dopado con W al 5% secado a $60^\circ C$ por 30min (figura 31) y tratada a $500^\circ C$ por 1 hr (figura 32), presentando tamaños de partícula $\geq 1\mu m$, presencia en mayor medida de aglomerados en la muestra sometida a tratamiento térmico.

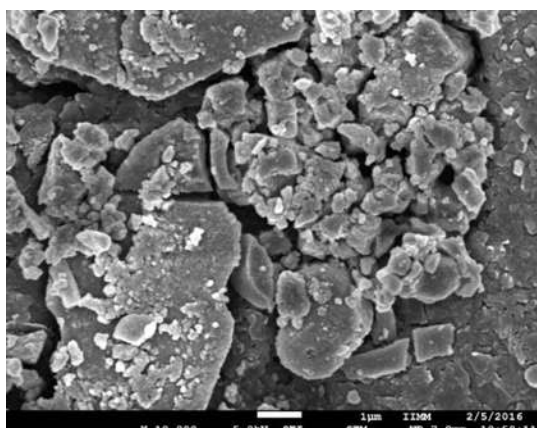


Figura 31 Micrografía TiO_2 -W 0.5% STT

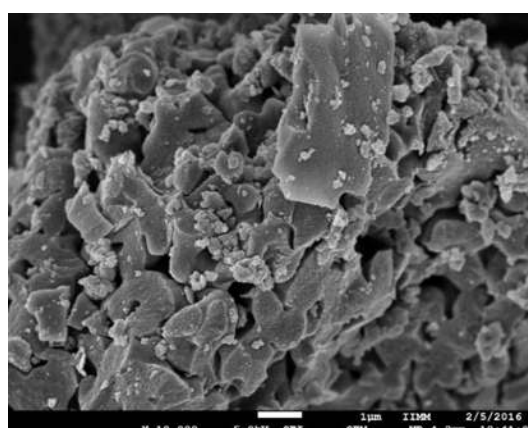


Figura 32 Micrografía TiO_2 -W 0.5% TT

Se verifico la morfología del sol-gel de TiO_2 dopado con W al 1% secado a $60^\circ C$ por 30 min (figura 33) y sometiendo a $500^\circ C$ por 1 hr de tratamiento térmico (figura 34), las micrografías fueron tomadas a 10000X, de las que se observa mejor uniformidad de tamaño de partícula en la muestra STT y la muestra sometida a tratamiento presento la formación de esferas porosas que mejoran el área superficial de la muestra (N.A. Ramos, 2013).

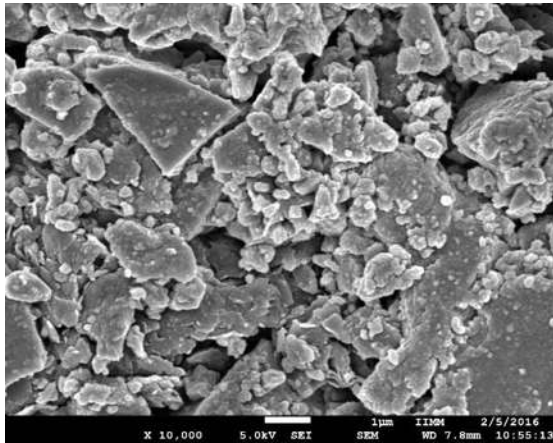


Figura 33 Micrografía TiO₂-W 1% STT

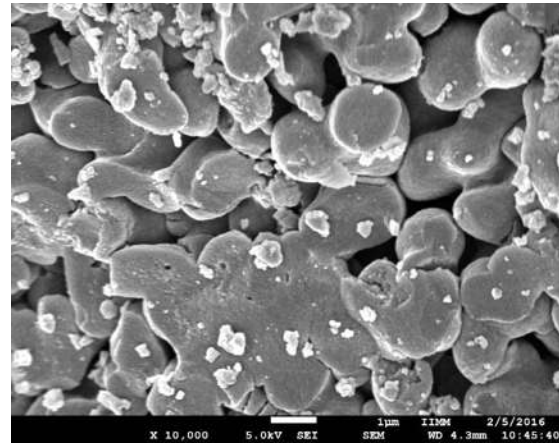


Figura 34 Micrografía TiO₂-W 1% TT

4.4 Espectroscopia de energía dispersiva

Los gráficos obtenidos a partir de la espectroscopia de energía dispersiva presentan, que la

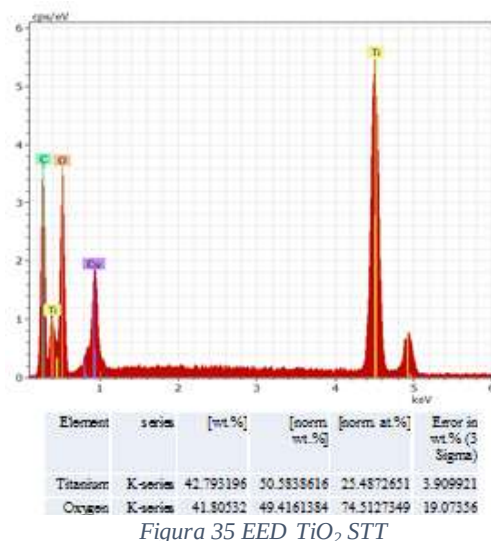


Figura 35 EED TiO₂ STT

micrografía del TiO₂ STT alcanza 42.79% en peso para

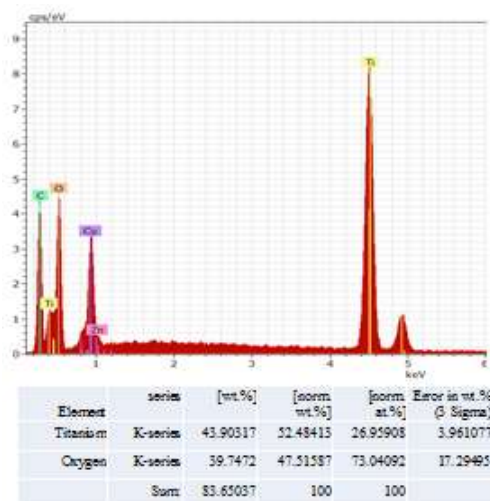
el Titanio

(figura 35);

mientras que

el sol con

tratamiento



térmico presenta 43.90% en peso de Titanio (figura 36). Esto para corroborar que en la muestra está presente del TiO_2 , los demás componentes en peso presentes en el grafico son resultado del porta muestras.

Figura 36 EED TiO_2 TT

Los gráficos siguientes son del sol TiO_2 dopado con W al 0.5% sin tratamiento térmico figura 37 y con tratamiento térmico figura 38, para corroborar la presencia del Titanio, Oxígeno y Tungsteno,

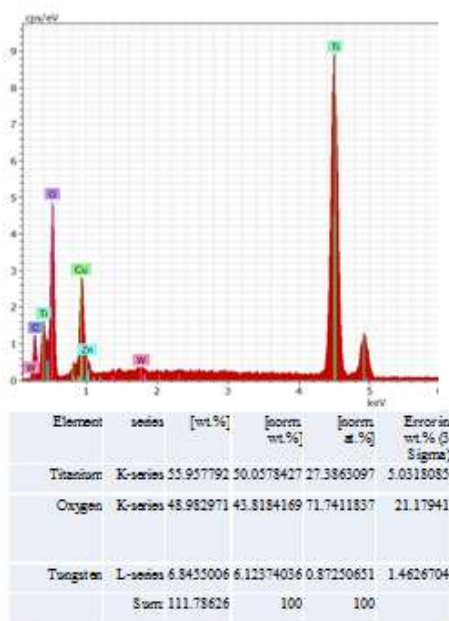


Figura 37 EED TiO_2 -W 0.5% STT

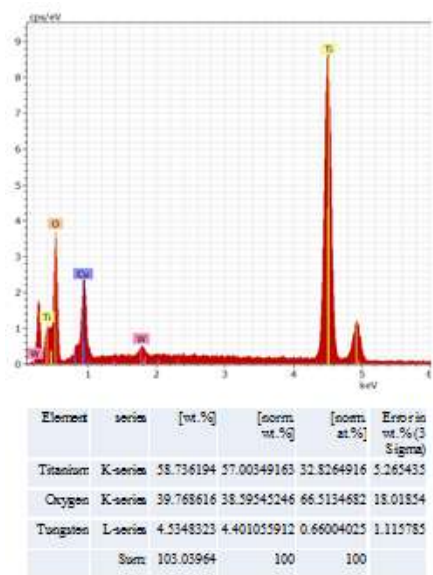


Figura 38 EED TiO_2 -W 0.5% TT

Los siguientes espectros de energía dispersiva son del sol TiO_2 dopado con W al 1%, sin tratamiento térmico figura 39 y con tratamiento térmico figura 40 los cuales, muestran el % W de titanio, oxígeno y tungsteno aproximado.

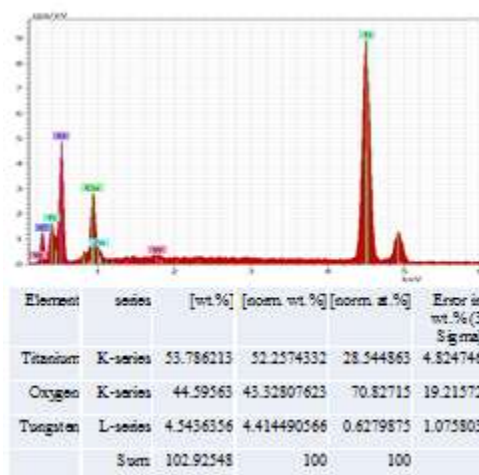


Figura 39 EED TiO_2 -W 1% STT

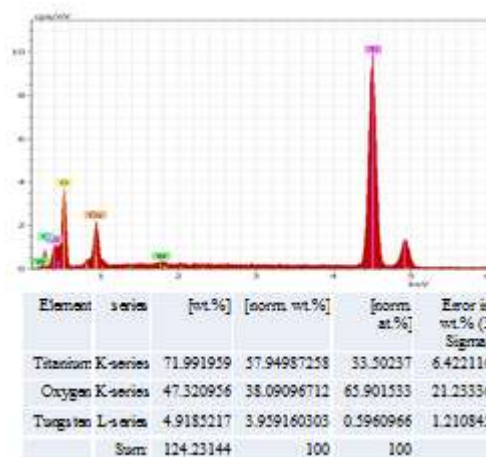


Figura 40 EED TiO_2 -W 1% TT

4.5 Espectroscopia infrarrojo

Una vez asegurada la ruta de síntesis del sol-gel, se dopó con mayores concentraciones de tungsteno y se hace el comparativo entre la muestra de dióxido de titanio puro y las diferentes concentraciones del dopante, para analizar la posibilidad de encontrar modos vibracionales de tensión de enlaces de tungsteno.

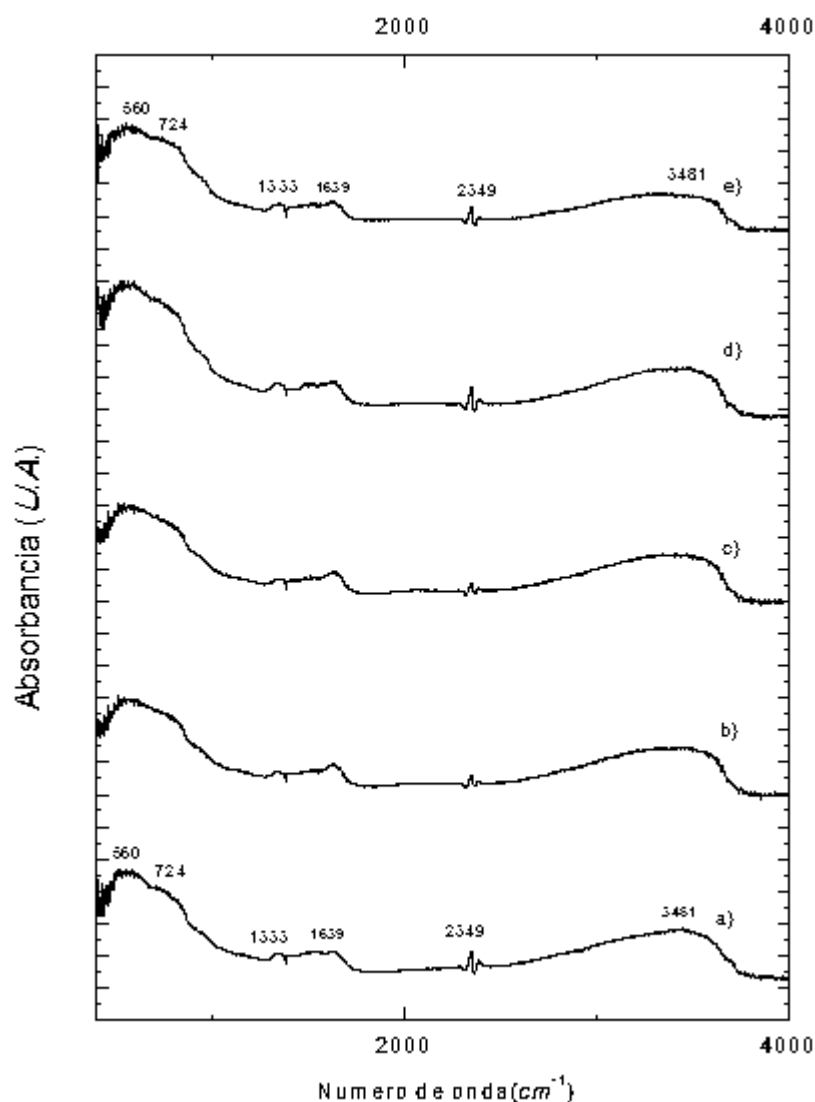


Figura 41 Espectro IR ,muestras de bulto con TT, a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-W}$ 1%, c) $\text{TiO}_2\text{-W}$ 2%, d) $\text{TiO}_2\text{-W}$ 3% y e) $\text{TiO}_2\text{-W}$ 4%

El análisis IR se realizó a las muestras en forma de bulto, figura 41, del cual el espectro a) nos muestra la banda más marcada a 560cm^{-1} y 724cm^{-1} las cuales se asocian al modo de vibración Ti-O-Ti de acuerdo a lo reportado por (J.M, Garcia, & H., 2008) y (Guzman, Fernandez, & Rodrigues, 2007). Las vibraciones de flexión atribuida a los grupos C=O es la banda localizada a 1639 cm^{-1} . (Guzman, Fernandez, & Rodrigues, 2007). La banda localizada a 2349 cm^{-1} intensa corresponde al grupo CN (Duran, determinacion de parametros optimos para la obtencion de peliculas delgadas de TiO_2 en fase anatasa mediante la tecnica mafnetron Sputtering d.c., 2009), mismas que se observan debido a los catalizadores de la reacción empleados HNO_3 y CH_3COOH . El modo de vibración asimétrico de estiramiento, del grupo hidroxilo H-OH a 3431cm^{-1} , es debida a humedad absorbida del ambiente. En estos espectros no hay indicios de alguna vibración atribuida al tungsteno como

las reportadas a 303cm^{-1} (W-O-W), 621cm^{-1} (W-O), 829cm^{-1} (O-W-O) (Selvani, Krishnamoorthy, & Ramadoss, 2016); con ello podemos corroborar que este se mantiene como partícula metálica y no forma enlaces con el titanio, ni con el oxígeno en ninguna de las concentraciones.

4.6 Espectroscopia de reflectancia difusa

La ERD es generalmente usada para detectar la presencia de los grupos moleculares involucrados y la incorporación de estructuras de especies metálicas en transición, así como para distinguir la coordinación de los estados de los metales y no metales, se analiza la interacción fotocatalítica del material con la energía del fotón

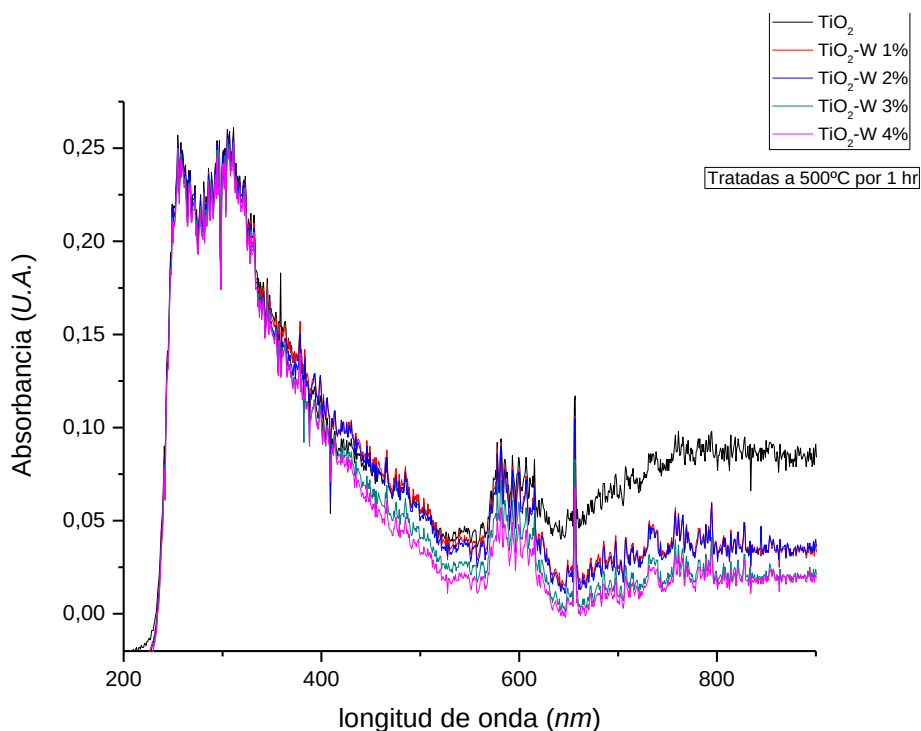


Figura 42 ERD muestras en forma de bulto tratadas térmicamente.

En la figura 42 se puede apreciar el espectro de reflectancia difusa realizado a las muestras en forma de bulto tratadas a 500°C por 1 hr, de TiO_2 y dopadas con tungsteno a diferentes concentraciones. El TiO_2 presenta una fuerte absorción de luz en longitudes de onda desde los 220nm hasta los 350nm, misma que se atribuye a la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Mayoufi, Nsib, Ahmed, & Houas, 2015). Sin embargo, se presentan ligeras diferencias

entre los espectros debido al dopaje y a la proporción de tungsteno en las diferentes muestras. Las muestras con tungsteno tienen una coloración amarillenta la cual aumenta de intensidad conforme al porcentaje del dopante en la muestra, causando una menor absorción de luz. (Hernandez, Garcia, & Zeifert) Debido a ello la muestra de TiO_2 puro presenta un ligero ensanchamiento en la banda absorción comparada con las muestras dopadas con tungsteno las cuales se hacen más angostas en proporción a su concentración.

4.7 Tamaño de partícula

A continuación, se muestran los gráficos de estimación para el tamaño de partícula de la síntesis en forma de bulto para el TiO_2 y dopadas a diferentes concentraciones de tungsteno (1-4%), en el figura 43, se muestran las curvas de frecuencia vs diámetro de partícula; aplicado a las muestras sin tratamiento térmico.

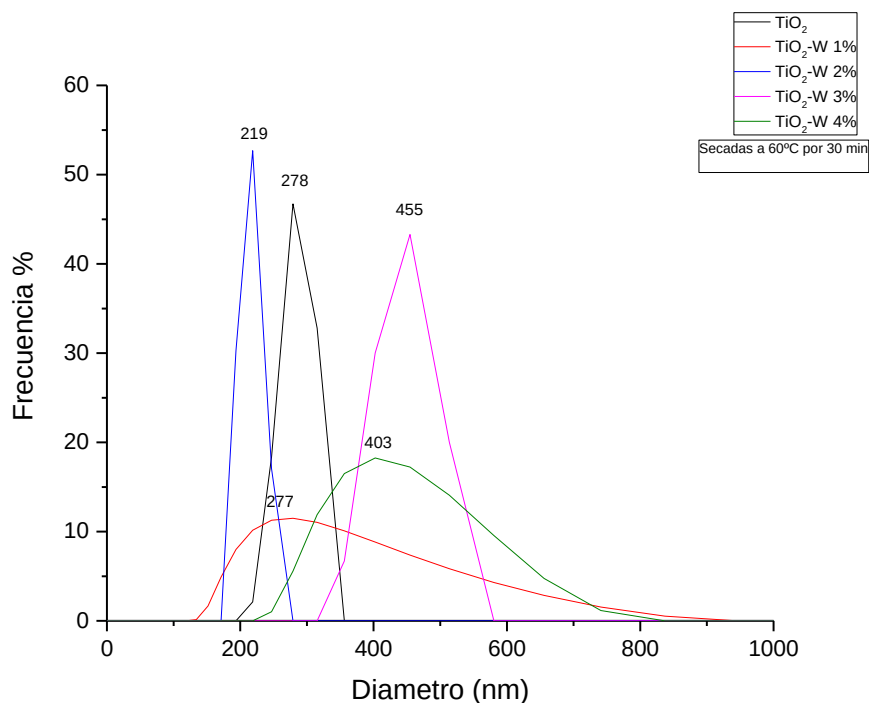


Figura 43 Determinación del tamaño de partícula de las muestras de TiO_2 y dopados de W, secadas a 60°C por 30 min

Se observa que la síntesis sin tratamiento térmico presenta tamaños de partícula que van de los 219-455 nm. Por su parte en el figura 44, se muestra el tamaño de partícula de las muestras sometidas a tratamiento térmico mismas que van de los 171-403 nm, en general es evidente una reducción del tamaño de partícula en la síntesis, misma que se asocia al tratamiento térmico aplicado a la muestra para asegurar estructuras cristalinas compactas.

A partir de estos resultados se puede verificar que las partículas presentan potencial para la fabricación de películas delgadas tanto de TiO_2 puro como para dopadas con tungsteno.

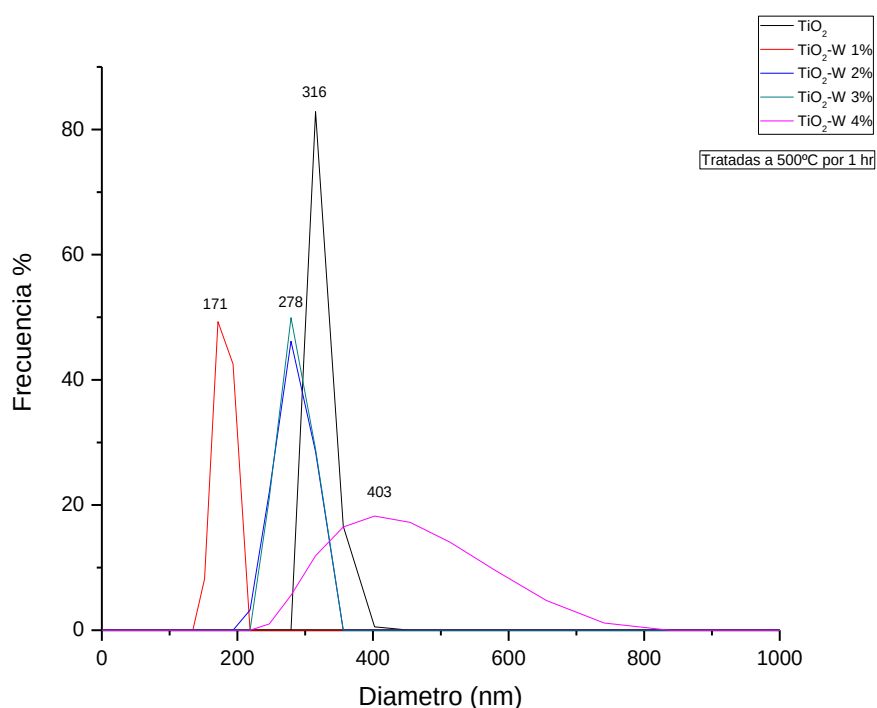


figura 44 Determinación del tamaño de partícula para TiO_2 y dopadas con W, tratadas a 500°C por 1 hr

4.8 Espectroscopia Raman

Es importante destacar que la RAMAN es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica debido a que está basada en las vibraciones moleculares y están tienen lugar en cualquier cuerpo.

Debido a la cual se realizó el análisis Raman a las muestras de TiO_2 y dopados con Tungsteno a diferentes concentraciones en la muestra en forma de bulto, el resultado del análisis presentado en el espectro (figura 45), del cual sobresalen las bandas a los 135, 188, 384, 499 y 624 cm^{-1} ; mismas que son atribuidas al TiO_2 en fase anatasa como las reportadas por (Pinter, y otros, 2000), con un margen de error de 20 cm^{-1} . En el RAMAN no se detectan bandas atribuidas a alguna vibración de tungsteno como las encontradas por (Epifani, y otros, 2015), mientras que por otra parte la variación en la intensidad es atribuida a la proporción en la concentración de W en la muestra. De acuerdo a el análisis de IR y Raman el tungsteno se mantiene como partícula metálica.

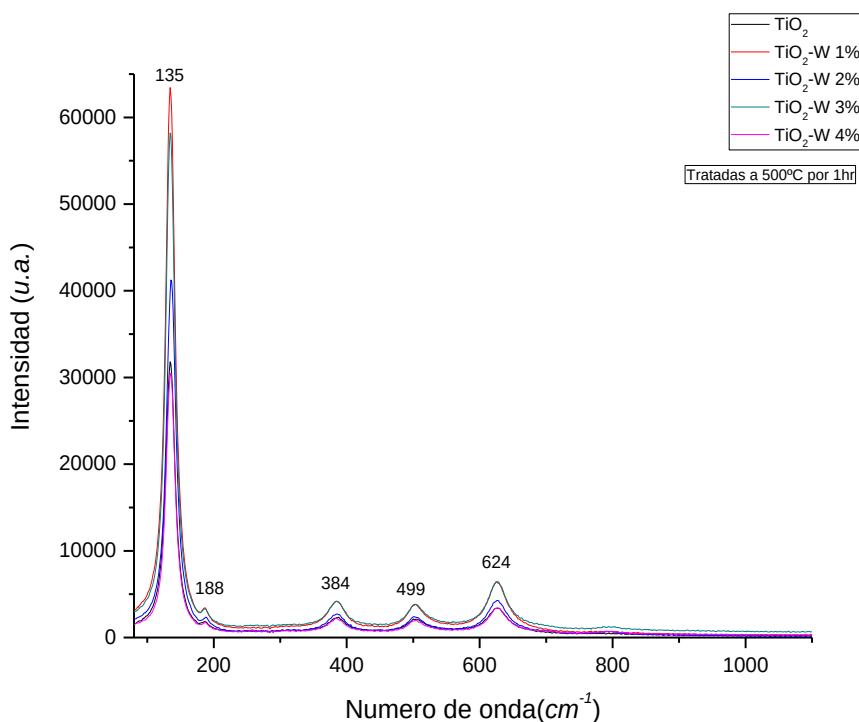


figura 45 Espectro Raman de TiO_2 y dopadas con W, tratadas a 500°C por 1hr

4.9 Caracterización de las películas delgadas

Una vez sintetizada y caracterizada la síntesis del TiO_2 y dopado con las diferentes concentraciones de W en forma de bulto, se determinaron las condiciones óptimas de crecimiento de las películas, así como el número de capas más propicio para realizar las caracterizaciones de las mismas.

4.9.1 Difracción de Rayos X

Se utiliza la técnica de caracterización de DRX para identificar la estructura cristalina que forma la película depositada sobre el vidrio corning, las cuales son de TiO_2 puro y dopadas con tungsteno a diferentes concentraciones. Para verificar que es lo que sucede con la estructura de TiO_2 al incorporar el tungsteno en la matriz, si esta sufre o no alteración estructural.

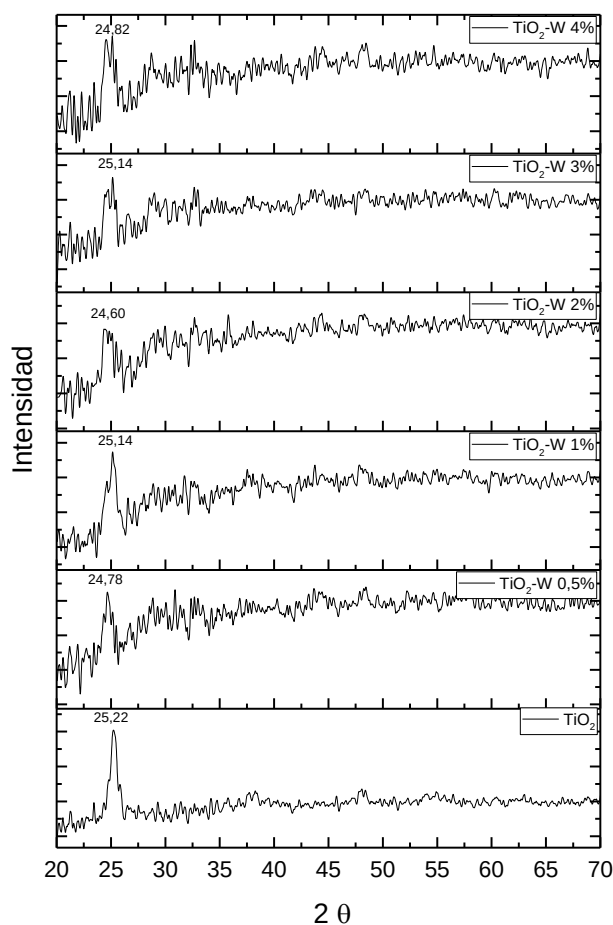


figura 46 Películas de TiO_2 y dopadas (0.5-4%) W, tratadas a 500°C por 1 hr

De acuerdo a la figura 39, en la película de TiO_2 puro se puede observar claramente el pico principal de la fase anatasa en la estructura del TiO_2 , mismo que fueron analizados en Natl. Bur. Stand (U.S.) Monogr. 25. Vol.7 pag.82. Note que en ninguno de los espectros aparece como pico principal alguno del tungsteno metálico o formando algún óxido, de acuerdo a los analizados en J.Electrochem. Soc. vol.138, pag. 767.; pero contrario a ello existe un corrimiento en el pico principal del TiO_2 , que se asocia a la inclusión del dopante, el cual se encuentra situado en ángulo de $2\theta=25.22^\circ$ para el TiO_2 puro y sufre ligeros corrimientos a la izquierda del plano en las diferentes concentraciones de W, las cuales tienden a moverse a un rango de los 24.60° - 25.14° pero aun considerados dentro de la estructura de la fase anatasa del TiO_2 ; con ayuda del programa jade 6.5 se puede determinar la distancia interplanar dentro de la estructura cristalina y se realizó en cada una de las películas, como se observa en la tabla 1, de las cuales se asocia una ligera expansión en la estructura cristalina de la película ya que la distancia interplanar aumenta al ser dopada la muestra de TiO_2 puro y a su vez esto se asocia al corrimiento de los picos en los planos de difracción.

Muestra:	TiO_2	TiO_2 -W 0,5%	TiO_2 -W 1%	TiO_2 -W 2%	TiO_2 -W 3%	TiO_2 -W 4%
202	24.94	24.22	24.55	24.09	24.34	24.12
201	25.49	25.13	25.46	25.18	25.43	25.39
θ_B	25.17	24.66	25.17	24.51	25.17	24.66
β (radianes)	0.0096	0.0159	0.0159	0.0190	0.0190	0.0222
T (nm)	14.4659	9.8146	8.7429	8.9816	7.2991	7.0314
d(Å)	3.5048	3.6002	3.5048	3.6079	3.5968	3.6248

Tabla 1 Determinación de tamaño de cristalito en películas TiO_2 y dopadas, por Scherrer

Se determinó el tamaño de cristalito de las películas, tabla 1, en las cuales se observa que conforme aumenta la concentración de tungsteno en el sistema de TiO_2 , el tamaño de cristalito se reduce de 14 nm a 7.03 nm.

4.9.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la UV-VIS se midió el siguiente espectro de transmitancia medida en las películas de TiO_2 y dopadas con tungsteno a las diferentes concentraciones crecidas en vidrios Corning. Se puede observar, en la figura 47, que la muestra de TiO_2 puro absorbe a los 348 nm (I. Ganesh, 2013), (Nosaka, 2014) y (Y. Ma, Titanium dioxide- based nanomaterial for photocatalytic fuel) y presenta un promedio de transmisión de la luz de 80%. Por otro lado, cuando se dopa el TiO_2 hay variación en la transmisión de la película se observa que el dopaje de 2% de tungsteno solo transmite el 60% de la luz y absorbe a los 330nm, por su parte cuando se tiene el 4% de tungsteno la película absorbe en los 400nm, esto es, que hay un corrimiento en la banda en la banda de absorción que es parte de lo esperado en el dopaje del TiO_2 , que es lo que permite a la película su activación dentro del espectro visible. El espesor de la película es de aproximadamente 99-100 nm este se determina a partir de la ecuación de máximos y mínimos para el espectro de transmitancia y el índice de refracción del TiO_2 .

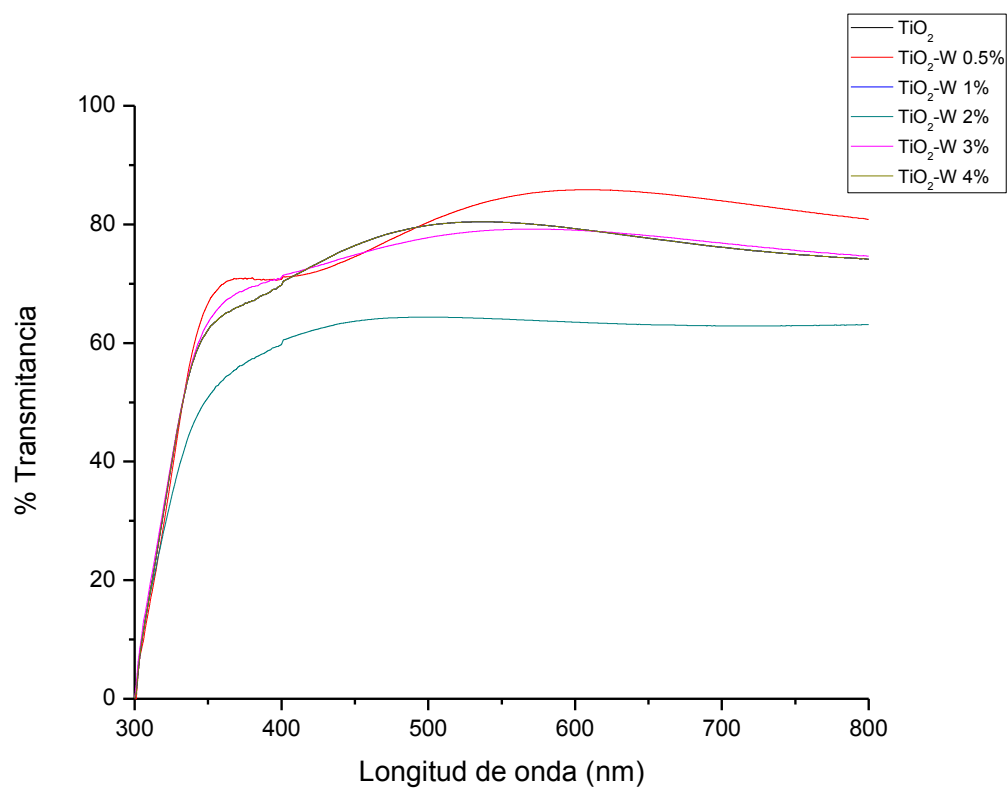


figura 47 Espectro UV-VIS películas de TiO_2 y dopadas con W (0.5-4)% W

4.9.3 Espectroscopia reflectancia difusa

A continuación, se presentan las mediciones de ERD de las películas de TiO_2 dopados con tungsteno (0.5-4%), además del cálculo de Energía prohibida en las películas para las diferentes concentraciones.

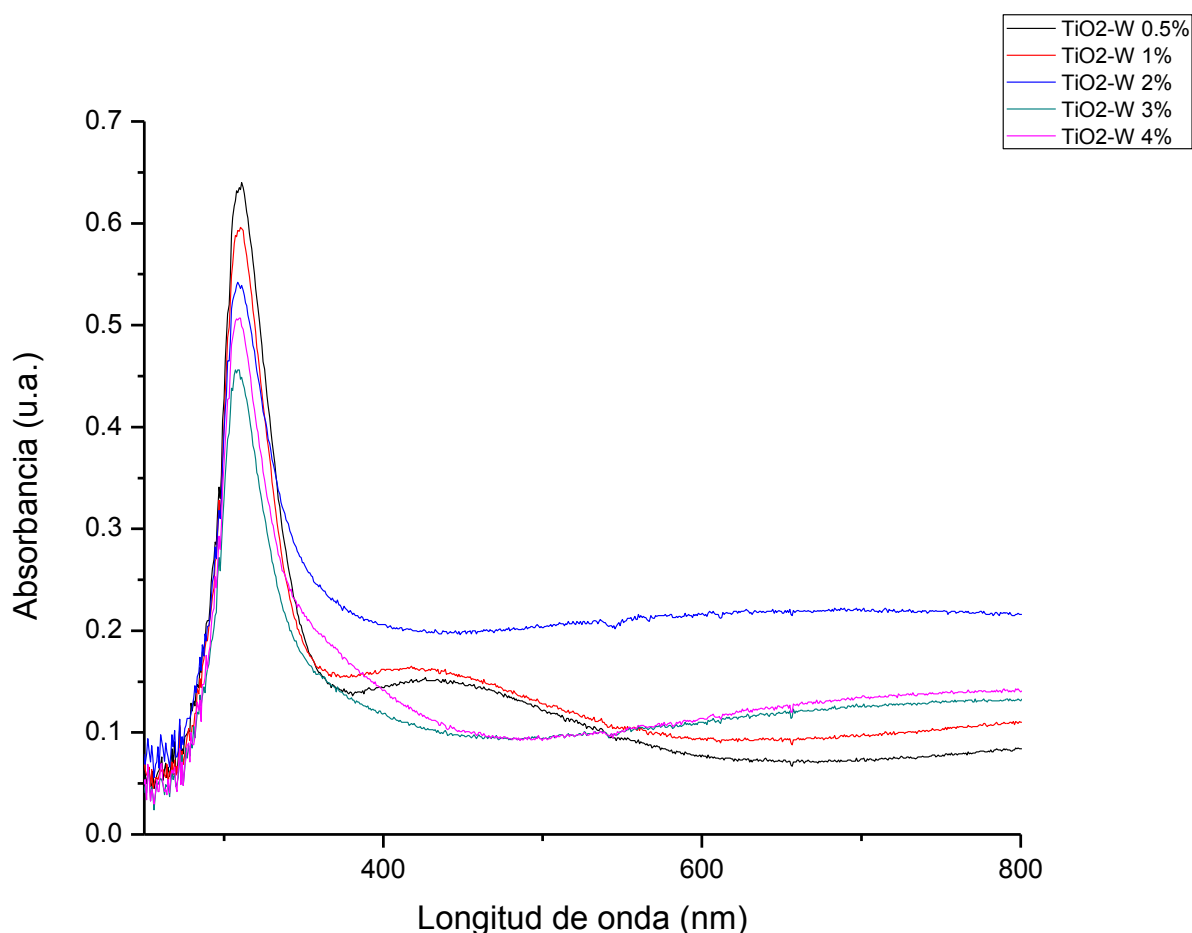


figura 48 Espectro de Reflectancia Difusa de las películas de $\text{TiO}_2\text{-W}$ (0.5-4%) con tratamiento térmico

En la figura 48, se observa que todas las concentraciones de tungsteno presentan la bandas que absorben de 290-370 nm, y a su vez se puede observar que las muestras con menor concentración de tungsteno (0.5-1%), presenta una segunda banda de absorción de los 390-530 nm; mientras que las películas $\text{TiO}_2\text{-W}$ (2-4%) presentan una sola banda aunque de menor intensidad, esto es que presentan menor reflectancia difusa debido a que la energía es temporalmente absorbida y luego re-emitida por la película, es de menor intensidad, y por tanto la luz reflejada especularmente es relativamente más fuerte, lo cual ocurre en superficies brillantes.

Por otra parte, se calculó la energía Gap de la película, figura 49, de las cuales la película que evidencia una banda más ancha de energía es la de $\text{TiO}_2\text{-W}$ 1% con 3.43 eV, las películas de $\text{TiO}_2\text{-W}$ (0.5 y 3 %), necesitan 3.41 eV de energía para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, la película de $\text{TiO}_2\text{-W}$ 3% mostro 3.37 eV necesarios para la promoción de

electrones y la película de TiO₂-W 2% fue la que mostro una banda de energía más estrecha con 3.24 eV, siendo esta la película que tiene un mejor intercambio electrón-hueco y que a su vez presenta una mejor promoción de electrones de la banda de conducción a la banda de valencia.

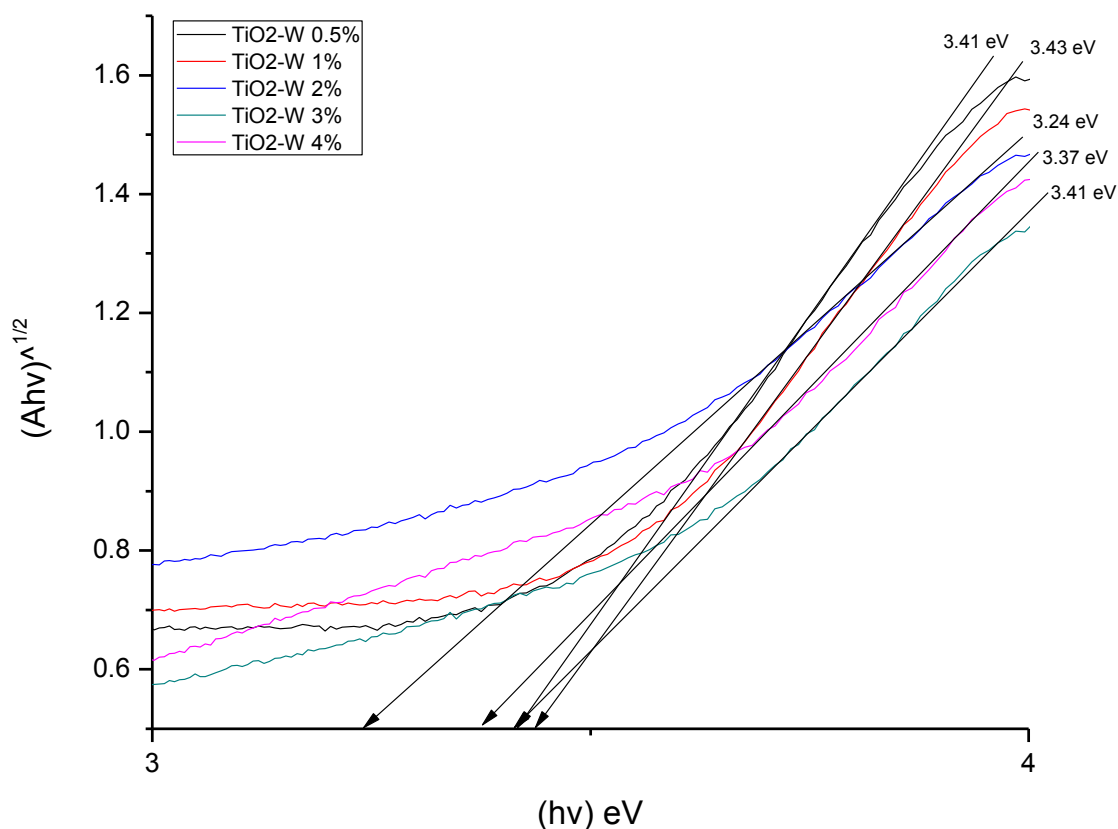


figura 49 Determinación del Band Gap de las películas TiO₂-W (0.5-4%)

4.9.4 Espectroscopia Raman

La RAMAN presentan efecto de fluorescencia, que es debido a la naturaleza química de la película, la cual unida al efecto Raman produce un efecto de fluorescencia, este se produce al incidir un fotón sobre una molécula y este es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para saltar a otro estado excitado pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente, mismo que enmascara las bandas

Raman, debido a esto se realizó la medición en el espectro anti-Stokes ya que a las frecuencias manejadas, aunque el efecto Raman es débil, a su vez el efecto de fluorescencia también lo es y pueden aparecer bandas Raman en la parte Anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

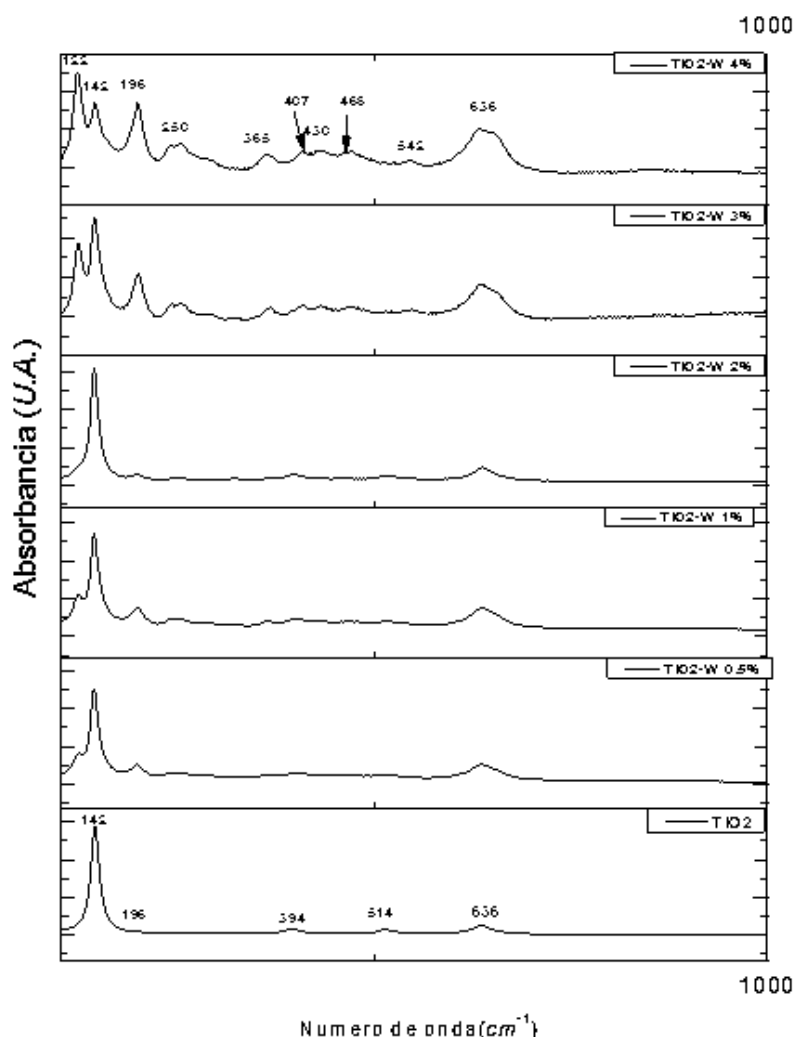


Figura 50 Espectroscopia Raman películas de TiO_2 y dopadas con W (0.5-4%) con tratamiento térmico

Los espectros Raman presentados, fueron analizados en los crecimientos de 5 capas, en película de titanio y titanio-tungsteno a diferentes concentraciones; en la figura 43, podemos apreciar las bandas características del TiO_2 las cuales se detectan a 142, 196, 394, 514 y 636 cm^{-1} , que son atribuidas al TiO_2 en fase anatasa, sin registro de bandas atribuidas a la fase rutilo, de acuerdo a lo reportado por (Pinter, y otros, 2000) y (Rampaul, y otros, 2003). La película de 0.5% de tungsteno, presenta unas pequeñas ondulaciones que a partir del 1% se intensifican formando las bandas a 122,

250 y 365cm^{-1} , atribuidas a $\delta(\text{O-W-O})$ reportador por (Epifani, y otros, 2015) y (Djaouded, Balaji, & Beaudoin, 2013).

4.9.5 Microscopia de Fuerza Atómica

Las siguientes fotografías son imágenes tridimensionales de la MFA en un área de $44 \times 44 \mu\text{m}^2$, para las películas de TiO_2 puro y dopadas con tungsteno (1-4%), mismas que fueron depositadas sobre obleas de silicio y tratados térmicamente.

Las figuras 51 y 52 tomadas presentan en su mayoría uniformidad de la película con pequeños gránulos que se asocian a un inadecuado manejo de la muestra ya que estos mismos se observan en fotografías tomadas a la oblea de silicio sin recubrimiento que se usó como comparativo.

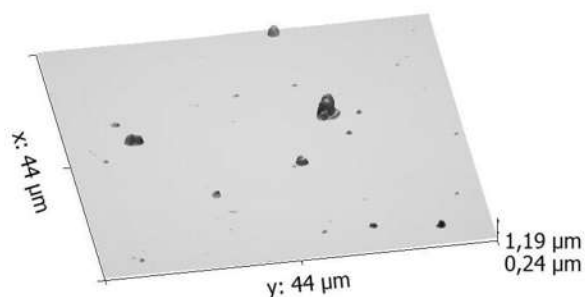


Figura 51 MFA TiO_2

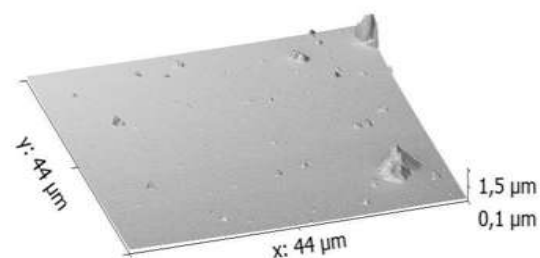


Figura 52 MFA $\text{TiO}_2\text{-W } 1\%$

La figura 53, muestra una rugosidad en la superficie de la oblea, que se representa en el corrimiento de la película, dado por un crecimiento no-uniforme de la muestra, de igual forma se presentan los granulos comentados anteriormente.

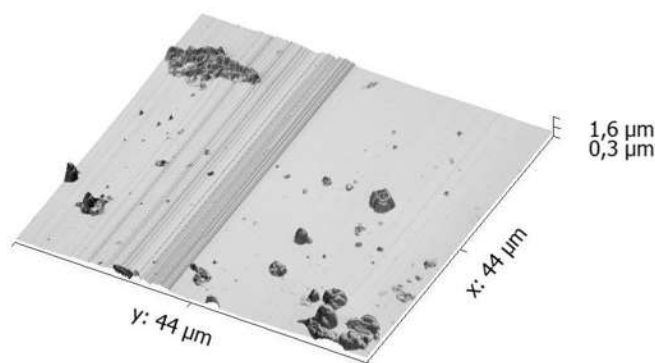


Figura 53 MFA $\text{TiO}_2\text{-W } 2\%$

La figura 54, muestra la película de $\text{TiO}_2\text{-W}$ 3%, con uniformidad en el crecimiento de la película, de la cual se realizó un zoom (10 x 10 μm), que presenta la figura 55, en el cual se puede verificar escamas que forman parte de la película, se observa que no se difuminan con los gránulos que presenta la oblea y estas a su vez son de tamaño contrastante a los gránulos en un orden menor de 0.01 μm .

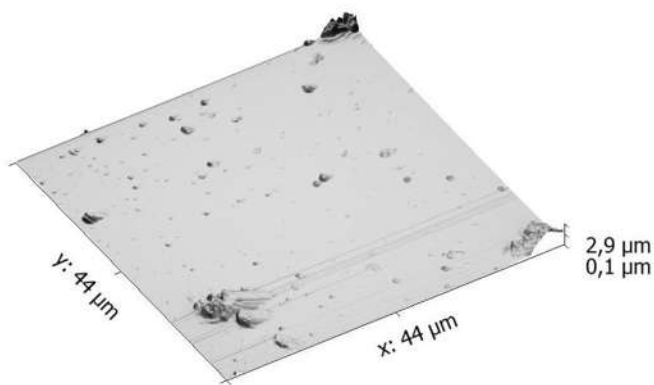


Figura 54 MFA $\text{TiO}_2\text{-W}$ 3%

La figura 56,
muestra la

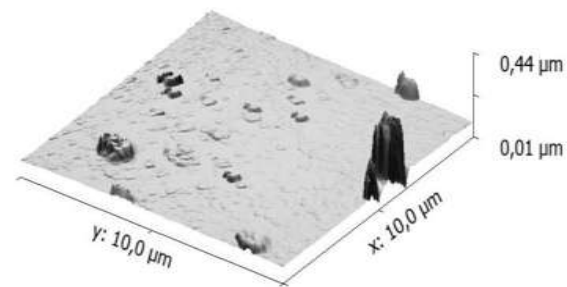


Figura 55 MFA $\text{TiO}_2\text{-W}$ 3% zoom

película de $\text{TiO}_2\text{-W}$ 4%, al igual que las anteriores presenta uniformidad en el crecimiento y como en el caso anterior el zoom realizado a la muestra figura 57, presenta escamas asociadas a la película de tamaño menor a 2 nm, como se puede corroborar en la imagen.

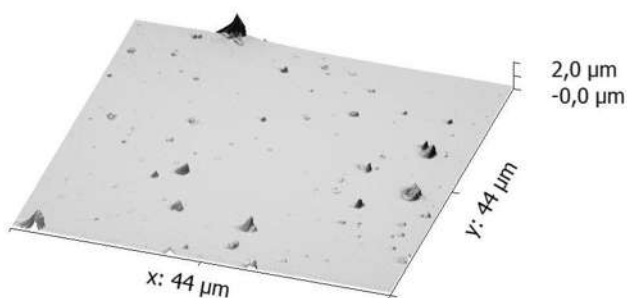


Figura 56 MFA $\text{TiO}_2\text{-W}$ 4%

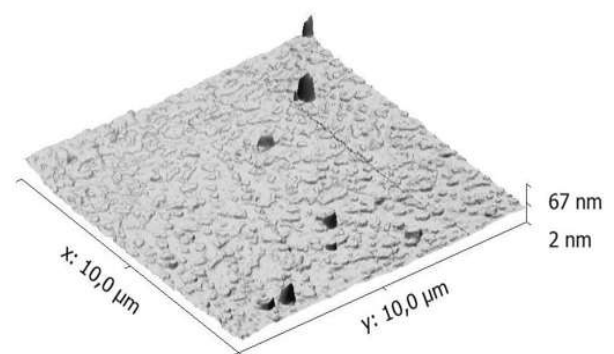


Figura 57 MFA $\text{TiO}_2\text{-W}$ 4% zoom

5. Conclusiones

- ✓ Se pudo obtener la síntesis de TiO_2 y TiO_2 dopado con tungsteno a diferentes concentraciones (0.5-4%), por ruta del proceso sol-gel.
- ✓ El método de crecimiento basado en el uso del *Spin-coating* con sus respectivas condiciones de operación fue viable para la deposición de las películas de TiO_2 y dopados con tungsteno sobre sustratos de vidrio Corning y obleas de silicio, mediante la técnica sol-gel.
- ✓ En la microscopia de fuerza atómica exhibe uniformidad en el crecimiento de la película.
- ✓ Analizando la caracterización por DRX, presenta los picos de difracción de la fase anatasa en la película de TiO_2 puro y dopados con tungsteno a los ($2\theta = 24.82-25.22$), se logra la fase deseada y se observa un corrimiento en el pico principal que se asocia de acuerdo a las mediciones de distancia interplanar un aumento en proporción al dopaje, los cuales muestran una expansión de la estructura en el plano (101), debida al agente dopante en los intersticios de la matriz de TiO_2 .

- ✓ En la IR se observan los modos de vibración características de TiO_2 en la fase anatasa en todas las muestras verificando lo observado también por DRX.
- ✓ De la misma manera la RAMAN presenta los modos de vibración características del TiO_2 en fase anatasa ($142, 196, 394\text{cm}^{-1}$, etc), corroborando lo observado en la IR y DRX; a su vez se observan los modos de vibración del $\alpha(\text{O-W-O})$ ($122, 250$ y 365cm^{-1}).
- ✓ En la UV-VIS, es notable el aumento en la absorción del TiO_2 de 348 nm con respecto al $\text{TiO}_2\text{-W } 4\%$ que absorbe a los 400 nm con 80% de transmisión de la luz lo cual nos ratifica la transparencia del material.
- ✓ La ERD para las películas de baja concentración de tungsteno muestran una segunda banda de absorción de los $390\text{-}530\text{ nm}$, con alta intensidad de reflectancia lo que nos indica que la superficie es brillante.
- ✓ Por otra parte la estimación del *band gap* de las películas, muestra que la película con menor ancho en la banda de energía es $\text{TiO}_2\text{-W } 2\%$, con 3.24 eV , con respecto a las otras concentraciones que van de $3.41\text{-}3.43\text{ eV}$.
- ✓ Como conclusión final, se pudo demostrar que el sistema de TiO_2 dopadas con tungsteno, presentan mejoras en la absorción de luz y con ello una reducción en el *band gap* con respecto a las películas de TiO_2 puro. Por otra parte el dopaje con tungsteno no modificó la fase del TiO_2 (anatasa); logrando obtener películas dopadas uniformes y transparentes.

6. Bibliografía

- A. Mayoufi, M. F. (2014). *Doping level effect on visible- light irradiation W-doped TiO_2 - anatase photocatalysts for Congo red photodegradation*. Arabia Saudita: Comptes Rendus Chimie.
- A. Sajjad, B. T. (2010). *Journal of hazardous materials*. (177), 781-791.
- Akpan, U., & Hameed, B. H. (2010). *Genetics. Applications Catalitycs*, 375.
- B. Yoldas, T. O. (1979). *appl Opt*.
- Barbosa, R. (2005). Síntese e caracterização do espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ dopado com terras raras. *Materia*, 10(2), 364.
- Brinker, J. (n.d.). *sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. academic press.
- Chang, R. (1971). *Basic principles of spectroscopy*. New York, U.S.A.: Mc- Graw-Hill.
- Chen, D., Chen, S., Quan, H., Z., H., & Lin, L. (2015). Synergetic effects of W^{6+} doping and Au modification on the photocatalytic performance on mesoporous TiO_2 clusters. 26(1590).
- Chen, X., & Mao, S. (2007). *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. 107(2891-2959).
- D. Liao, C. B. (2008). *journal photochemistry photobiology*.
- Davies, A., & Grant, A. (1987). Review: Near infrared analysis of food. *Journal Food Science technology*, 191-207.
- Di Paola, A., García, E., Ikeda, S., Marci, G., Ohtani, B., & Palmisano, L. (2002). *Catalysis*, 87-93.
- Djaoued, Y., Balaji, S., & Beaudoin, N. (2013). Sol-gel synthesis of mesoporous $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ composite thin films for photochromic devices. *Springer Science+Business Media New York*.

- Duran, A. A. (2009). *determinacion de parametros optimos para la obtencion de peliculas delgadas de TiO₂ en fase anatasa mediante la tecnica magnetron Sputtering d.c.* santiago de cali: universidad del valle.
- Duran, A. A. (2009). *Dterminacion de parametros optimos para la obtencion de peliculas delgadas de TiO₂ en fase anatasa mediante la tecnica magnetron Sputtering.* Santiago de cali: Universidad del Valle.
- Epifani, M., Diaz, R., Force, C., Comini, E., Manzanares, M., Andreu, T., & Genc, A. (2015, marzo 23). *Surface Modification of TiO₂ nanocrystals by WO_x coating or wrapping: Solvothermal syntesis and enhanced surface chemistry.* Retrieved noviembre 2016, from Applied materials & interfaces: <http://pubs.acs.org>
- F. Cheng, Z. p. (1998). *Solid State Commun.*
- F. Peng, L. C. (2008). *journal physics chemistry solids.*
- F. Wang, Z. S. (2007). *journal chemistry Eng.*
- Galceran, M., Pujol, M., & Aguiló, M. (2007). Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂(RE= Gd ang Yb). 42(79-88).
- Guzman, A., Fernandez, A., & Rodrigues, J. E. (2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilcetona. *Academia colombiana de ciencias*, 529-536.
- Hamaguchi, C. (2009). *Basic Semiconductor Physics.* Japon: Osaka.
- Harrison, A. W. (1979). *Solid State Theory.* New York. E.U.A.: Dover publications.
- He, Y., Wu, Z., Fu, L., & Li, C. (2003). *chem. mater.* 15(4039).
- Hernandez, J., Garcia, L., & Zeifert, B. (n.d.). *Sintesis y caracterizacion de nanoparticulas de N-TiO₂- Anatasa.* Mexico, D.F.: instituto politecnico nacional, escuela superior de ingenieria textil.
- I. Ganesh, R. D. (2013). *fabrication and photoelectrochemical caracterizacion o Cu-doped TiO₂ thin films.* Georgia, USA.
- Idriss, B., & Kamat, P. (1995). *journal physics chemistry*, 99.
- Iliev, V., Tomova, D., Rakovsky, S., Eliyas, A., & Li, G. (2010). Chemistry. *Journal molecular catalysis*, 327.
- J. Sun, R. S. (2006). *mol. catal.*
- J. Yu, W. H. (2002). *chem. mater.*
- J.M, H., Garcia, L. A., & H., Z. B. (2008). Sintesis y Caracterizacion de nanoparticulas de N-TiO₂. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnologia de Superficies y Materiales*, 1-5.
- J.M. Hernandez, L. G. (2008). *Sintesis y caracterizacion de Nanoparticuls d N- TiO₂-Anatasa.* Mexico, D.F.
- Jolivet, J. (2000). *Metal Oxide Chemistry and sintesis. From solution to solid state.* John Wiley R Sons, Ltd.
- K. Kim, H. k. (2002). *colloids surface. physicochemistry*(207), 263-.
- K. Patil, S. S. (2003). *matter lett.* (57), 1775-1780.
- klein, L. C. (1988). *Sol-gel technology for thin films, fiber, preforms, electronics and especility shapes.* Noyes publications.
- L. Fan, N. I. (2003). Applications catalysis : Genetics. (246), 87-95.
- L. Pastrana, S. M. (2013). *chemical enginiering journal.*
- L. Tellez, F. R.-A. (2004). *Seguimiento por espectroscopia infrarroja de la copolimerizacion de TEOS, PDMS en presencia de tetrabutoxido de titanio.*
- LeghariSajjada, A., & Shamaila, S. (2009). *Applications Catalitycs*, 39-46.
- Li, X. Z., Li, F., & Yang, C. (2001). *journal photochemistry and photobiology*, 141.
- M. Crisan, A. B. (2008). *journal non-cryst. solids.*
- M. Hoffman, S. M. (1995). *chemistry.*
- M. Kusabe, H. K. (2006). *Sol-gel preparation and properties of hidroxypopycellulose- titania hybrid thin films.* Japan.
- M. Stir, R. N. (2006). *journal Eur. Ceramics.*

- M. Zhou, J. Y. (2008). *mater* 152.
- Mackenzie, J. D., & Bescher, E. (2007). chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process. *40*(810-818).
- Mao, X. C. (2007). chemical *Reviem.* (107), 2891-2959.
- Martinez, T., Montes de Correa, C., Odriozola, J., & Centeno, M. (2006). *J. Mol. Catal. chemistry*, 252-260.
- Mayoufi, A., Nsib, M., Ahmed, O., & Houas, A. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of W, N, S-tri doped TiO₂ under visible light irradiation. *comptes Rendus Chimie*, 875-882.
- Meritxell, A. (2012). Evolucionando con el sol. *Nanotecnologia, innovacion tecnologica y transformacion social en I/Europa*.
- Morales, O. (2012). *Calculo de banda de energia prohibida de CdTe por el metodo de punto de inflexion*. puno.
- Murray, I. (1993). Forage Analysis by near infra-red reflectance Spectroscopy. In B. G. Davies, *Sward Measurement Handbook* (pp. 285-312.). British Grassland.
- N. Arimitsu, A. N. (2007). *matter lett.*
- N.A. Ramos, L. H. (2013). *Synthesis by sol-gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide*. N.L. México: Catalysis today.
- Nosaka, Y. N. (2014). *Spectroscopic investigation of the mechanism of photocatalysis*. Japan: molecules.
- O. Rodriguez, V. G. (2013). *Estudio espectroscopico de la formacion de analogos de resina fósiles*. Madrid.
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodriguez, J. (2009). Síntesis de TiO₂, en fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. (29-40).
- P. Kluson, H. L. (2006). *thin sold films*.
- Pichat, P. (2003). *chemical degradatin methods for wastes and pollutants: enviromental and industrial applications*. new york: marcel dekker.
- Pineda, N. (n.d.). *Centro de investigacion en materiales vanzados, S.C.* Retrieved junio 29, 2016, from www.mty.cimav.edu.mx
- Pinter, Z., Sassi, Z., Kornely, S., Pion, C., Prezel, I., Kovacs, K., . . . Reti, F. (2000). *Thin Solid Films*. 243.
- R. Asahi, T. M. (2001). *Science*.
- R. Cardenas, J. E. (2003). metodo para determinar las constantes opticas de peliculas delgadas que presentan bandas de absorcion. *revista colombiana de fisica*, 35(1).
- R. Cardenas, J. E. (2003). Metodo para determinar las constantes opticas de peliculas delgadas que presentan bandas de absorcion. *revista colombiana de fisica* , 35(1).
- R. J. CANDAL, S. A. (n.d.). *Semiconductores con actividad fotocatalitica* . Buenos Aires: 79-101.
- R. J. CANDAL, S. A. (n.d.). SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALITICA. BUENOS AIRES.
- Rampaul, A., Parkin, I., O'Neill, S. A., DeSouza, J., Mills, A., & Elliott, N. (2003). Titania and Tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts. *Polyhedron*, 35-44.
- Ranjbar, M., Tahmasebi, N., Mahdavi, G., & Irajizad, A. (2010). *Electroless plating of palladium WO₃ films for gasochromic applications, solar Energy Materials and solar cells*, 201.
- S. Inoue, A. m. (2004). Applications Catalysis. *Genetics*(269), 7-12.
- S. Karupuchamy, N. S. (2009). *Curr. Applications physics*. (9), 243-248.
- S. Prasad, A. V. (1998). *Anal Calorim*.
- S. R. Chowdhury, R. C. (2004). *Journal of sol-gel sciencie and technology*. (31), 249.
- Selvani, M., Krishnamoorthy, G., & Ramadoss, M. (2016). Ag@Ag₈W₄O₁₆ nanoroasted rice beads with photocatalytic, antibacterial and anticancer activity. *Materials Science and Engineering*, 109-118.
- servicio de microscopia electronica*. (n.d.). (Universidad Politecnica de Valencia) Retrieved 11 30, 2016, from <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753337normalc.html>

- Shalinova, K. V. (1975). *Fisica de los semiconductores*. moscu: MIR.
- Shenk, J., & Westerhaus, M. (1993). Analysis of agriculture and food products by near infrared reflectance spectroscopy. *Monograph. Dept. of Agronomy*, 116.
- Stevenson, K., & Hupp, J. (1999). Microvisualization of structural features and ion electroinsertion behavior of patterned WO₃ thin films via integrated optical and atomic force microscopies. 497.
- Subramanian, M., Vijayalshmi, S., Venkataraj, S., & R., J. (2008). Thin solid films. 27-37.
- Sung, H., & Seen, Y. (n.d.). Desing of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. 211(157-165).
- T. Ghorai, D. D. (2007). *Journal mol. catal. A: chem.*
- T. Horikawa, M. K. (2008). *micropor. mesopor. mater.*
- T. Kwon, K. S. (200). Journal of catalysis. (191), 192-199.
- Takahashi, M., Mita, K., Toyoki, H., Kume, M., & Idriss, B. (1995). *journal physics chemistry*, 599.
- Tiana, H., Maa, J., Li, J., & Li, K. (2008). *chemistry and physics*, 112.
- V. Iliev, D. T. (2010). chemical. *Journal of molecular catalysis*(327), 51-57.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., & Arabindoo, B. (2007). J. Mol. Catal. Chemistry, 158-165, 266.
- W. song, W. X. (2007). Electrochemistry. (53), 1883-1889.
- W. Xu, Y. G. (2002). *journal catalysis*.
- W. Zhiu, C. H. (2006). *Colloids surface*.
- W.F. Meggers, C. C. (1975). *Natl. Bur. Stand.* U.S.A.
- White. (1991). *Fisica Moderna*. México, D.F.: Mc Graw Hill.
- Wooten, F. (1972). *Optical properties of solids*. Academic press: New york.
- www.nanoriantech.com/v2/laurell. (n.d.). Retrieved junio 2016
- X. Li, F. L. (2001). Journal of photochemistry and photobiology. *Chemistry*(327), 209-217.
- X. Lin, C. S. (1998). *Langmuir*.
- X. Wu, Z. Jiang, H. Liu. (2003). *mater chemistry physics*(80), 39-43.
- X. Zhang, M. Z. (2005). *appl. catal.*
- X. Zhang, Q. L. (2008). *mater lett.*
- Y. Anjaneyulu, N. S. (2005). *Environ. Sci. Biotechnol.*
- Y. Ma, X. W. (n.d.). *titanium dioxide- based nanomaterials for photocatalytic fuel*. china, US: chemical reviews.
- Y. Ma, X. W. (n.d.). *Titanium dioxide- based nanomaterial for photocatalytic fuel*. china: chemical reviews.
- Y. Shiroto, T. O. (n.d.). *USP*.