



*"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"*

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA
Ingeniería en Tecnología Electrónica

Síntesis y Caracterización de Nanocerámicos de Titania (TiO₂) Puros y Dopados con Europio para Aplicaciones Optoelectrónicas

Tesis que presenta:

José Rafael Espinoza Salomón

Para obtener el Título de

Ingeniero en Tecnología Electrónica

Directoras de tesis

**Dra. Ana Lilia Leal Cruz
Dra. Alicia Vera Marquina**



Hermosillo, Sonora

Febrero 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTO

A mi familia especialmente a mi padre Martin Espinoza, mi madre Patricia Salomón y mi hermano Martin Espinoza, ellos fueron quienes me apoyaron y me animaban para trabajar duro y con dedicación para terminar la carrera y lograr ser un excelente y honesto profesionalista.

Al amor de mi vida, mi querida novia Alondra Pineda por tenerme paciencia y compartirme para lograr este trabajo, gracias por hacer de mí una mejor persona y estar a mi lado en uno de los momentos más difíciles de mi vida. Te doy gracias a ti y toda tu familia al abrirme las puertas de sus corazones.

Agradezco a la Dra. Ana Lilia Leal Cruz y a la Dra. Alicia Vera Marquina por darme la oportunidad de realizar esta tesis, por su dirección y asesorarme para realizar este trabajo.

Agradezco a la Universidad de Sonora por mostrarme el camino del conocimiento al cobijarme en sus instalaciones y formar de mí un profesionalista.

Al Dr. Thomas M. Pipers Droog por permitirme hacer uso del equipo del laboratorio ubicado en el Departamento de Investigación en Física.

Agradezco al Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar la caracterización de las muestras de este trabajo.

A todos los profesores que me impartieron clases en el transcurso de la carrera Ingeniería en Tecnología Electrónica en la UNISON, llevo en mí un poco de cada profesor que me impartió clases, en especial al Dr. Alejandro García Juárez por ser mi tutor, aconsejarme y guiarme durante toda la trayectoria de mi carrera y también al Dr. Roberto Gómez Fuentes por ver en mí a un profesionalista y darme la oportunidad de estar trabajando con él.

Agradezco el apoyo recibido como becario del proyecto PRODEP de la Convocatoria 2016 de "Apoyo a Profesores de Tiempo Completo", bajo el Convenio DSA/103.5/16/10231.

DEDICATORIA

Guiado por Dios y mi familia por compartirme y darme tiempo para terminar este trabajo en especial a mis padres Patricia Salomón y Martin Espinoza, a mi hermano Martin Eduardo, a mi novia Alondra Pineda y a mi “Mama grande” María Edita. En memoria de mis abuelos, a mi “Nana” Consuelo Brockman, a mi “Tata” Rafael Espinoza y mi abuelo Jose Salomón, quienes me cuidan desde el cielo y sé que están muy orgullosos de mí.

INDICE

AGRADECIMIENTO	2
DEDICATORIA	3
INDICE.....	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS.....	8
RESUMEN.....	9
1 INTRODUCCIÓN	10
2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN	14
2.1 Semiconductores	14
2.2 Tipos de Semiconductores.....	14
2.3 Semiconductores Comunes y Alternativos	15
2.4 Oxido de Titanio.....	16
2.4.1 Propiedades del óxido de titanio	16
2.4.2 Aplicaciones del óxido de titanio	16
2.5 Métodos de Síntesis del Óxido de Titanio Puro y Dopado.....	17
2.5.1 Síntesis por láser pulsado.....	17
2.5.2 Síntesis por sol-gel	17
2.5.3 Síntesis por combustión.....	18
2.5.4 Síntesis por depósito químico de vapores	18
2.6 Justificación	18
3 OBJETIVOS.....	20
3.1 Objetivo General	20
3.2 Objetivos Particulares	20
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
4.1 Síntesis vía DVQSIH pura y dopada	21
4.1.1 Ciclos térmicos empleados para la síntesis por DVQSIH.....	21
4.1.2 Preparación de precursores para la síntesis por DVQSIH	23

4.2 Técnicas de caracterización.....	24
4.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	25
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (FESEM/EDS).....	26
4.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	28
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	31
5.2 Microscopía electrónica de barrido FESEM / EDS	33
5.2.1 Precursor de titanio.....	33
5.2.2 TiO ₂ puro obtenidas por DVQSIH	34
5.2.3 TiO ₂ dopadas con 0.5 % europio obtenidas por DVQSIH	34
5.2.4 TiO ₂ dopadas con 1.0 % europio obtenidas por DVQSIH	35
5.2.5 TiO ₂ dopadas con 2.5 % europio obtenidas por DVQSIH	36
5.2.6 TiO ₂ dopadas con 5.0 % europio obtenidas por DVQSIH	37
5.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	38
CONCLUSIONES	42
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	43
REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de DVQSIH y mecanismos de descomposición del K_2TiF_6 y formación de TiO_2	21
Figura 2. Ciclos térmicos para el procesamiento de titania pura y dopada por calentamiento de 3 (A) y 10 (B) °C/minuto.	22
Figura 3. Difracción de rayos X.	25
Figura 4. Estructura de un microscopio electrónico de barrido.	27
Figura 5. Instrumento utilizado para el estudio FEI modelo SCIOS.	28
Figura 6. Esquema de un espectrofotómetro.	29
Figura 7. Fotografía del espectrómetro Perkin Elmer, modelo lambda 19.	30
Figura 8. Difracción de rayos X. □ TiO_2 Anatasa ○ K_3TiOF_5 ❖ Eu_2TiO_5	31
Figura 9. Precursor K_2TiF_6 , 9A ampliación a 2000 X, 9B ampliación a 5000 X.	33
Figura 10. TiO_2 puro, 10A ampliación a 2000 X, 10B ampliación a 5000 X.	34
Figura 11. TiO_2 con 0.5 % de dopante, 11A ampliación a 2000 X, 11B ampliación a 5000 X.	35
Figura 12. TiO_2 con 1.0 % de dopante, 12A ampliación a 2000 X, 12B ampliación a 5000 X.	36
Figura 13. TiO_2 con 2.5 % de dopante, 13A ampliación a 2000 X, 13B ampliación a 5000 X.	37
Figura 14. TiO_2 con 5.0 % de dopante, 14A ampliación a 2000 X, 14B ampliación a 5000 X.	38
Figura 15. Espectros de transmitancia para titania obtenida por DVQSIH con distintos porcentajes de dopante.	39
Figura 16. Curvas de la absorbancia contra la longitud de onda para los distintos porcentajes de dopante.	40
Figura 17. Grafica de $Tauc$	41
Figura 18. Estructura propuesta para la celda solar sensibilizada por colorante. .	43

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Composición de nanocerámicos base titania puros y dopados.	23
Tabla II. Composición de mezclas para la síntesis de nanocerámicos base titania puros y dopados partiendo de los precursores de titanio y europio.	24
Tabla III. Valores del tamaño promedio de cristalita.	32
Tabla IV. Valores de ancho de Banda prohibida respecto al dopante.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

Eu	Europio
TiO ₂	Dióxido de titanio
Titania	Dióxido de titanio
DVQSIH	Depósito a partir de vapores químicos en sistemas híbridos
HYSYCVD	Hybrid Systems Chemical Vapor Deposition
FESEM	Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
eV	Electron-volts
% at.	Porcentaje atómico
LED	Diodo Emisor de luz
SiO ₂	Dióxido de silicio
Si ₂ N ₂ O	Oxinitruro de silicio
Si ₃ N ₄	Nitruro de silicio
AlF ₃	Fluoruro de aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio o Alúmina
Ω-cm	Resistividad
Si	Silicio
Ge	Germanio
In	Indio
Cd	Cadmio
Ga	Galio
ZnO	Óxido de zinc
CdTe	Telururo de cadmio
DRX	Difracción por rayos X
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
K ₂ TiF ₆	Hexafluoro titanato de potasio
C°	Grados celcius
C°/min	Grados celcius por minute
g	Gramos
nm	Nanómetros
EuCl ₃ -6H ₂ O	Cloruro de europio hexahidratado
mm	Milímetros
um	Micrómetros
UV	ultravioleta
VIS	Visible
NIR	Infrarojo cercano

RESUMEN

El estudio empleado en este trabajo se basa en la síntesis para obtención de dióxido de Titanio (TiO_2) puro y dopado con el lantánido Europio (Eu) en porcentajes atómicos de 0.5, 1, 2.5 y 5, mediante el método depósito a partir de vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH), se caracterizaron las propiedades físicas y químicas para la aplicación en celdas solares sensibilizada por colorante del TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$. Las nanopartículas de TiO_2 presentaron polimorfismo, de las diferentes fases del TiO_2 (rutilo, anatasa y brookita) los resultados arrojan que se obtuvo la fase de Anatasa. En las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) se muestran cilindros que al aumentar el porcentaje atómico de Eu hace crecer la cantidad de cristales, pero disminuye el grosor hasta parecer a unas "agujas". Las nanopartículas puras presentan un ancho de banda prohibida alrededor de 3 eV mientras que la tendencia que se encuentra con las nanopartículas dopadas con Eu comienza a decremента el valor del ancho de banda prohibida al aumento del dopante de Eu y por último en los espectros de transmitancia y absorbancia se tiene una buena transmitancia a partir de 400 nm entre un 72 y 75 %.

1 INTRODUCCIÓN

La electrónica moderna cubre grandes áreas de estudio y aplicación, como lo son la medicina, la industrial, la aeronáutica y las telecomunicaciones. En las áreas mencionadas, se implementan distintos dispositivos optoelectrónicos, tales como: diodos emisores de luz (mejor conocidos como LEDs, por sus siglas en inglés), receptores ópticos, fibras ópticas y celdas solares, entre otros. Dichos dispositivos están fabricados con materiales cuyas características eléctricas y ópticas son favorables para su implementación, pero actualmente, presentan algunos problemas al querer exigirles mayor trabajo del cual pueden soportar.

Específicamente, en el campo de las telecomunicaciones se tiene un problema con los receptores ópticos, los cuales no han podido alcanzar la misma frecuencia del emisor, limitando la velocidad de recepción de los datos. Por otra parte, está el área de las energías renovables, en la cual tomando en cuenta la baja eficiencia de la celda solar y sus altos costos de producción plantean una posible solución que se enfoca al desarrollo y optimización de los materiales empleados en su fabricación con el propósito de aumentar la eficiencia a un menor precio de producción masivo.

Actualmente, existe una gama muy amplia de materiales micro y nano estructurados novedosos con potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, tales como: sulfuros, nitruros y óxidos. Los materiales óxidos nanoestructurados (partículas, reforzamientos cortos discontinuos, fibras y películas) como el óxido de titanio (TiO_2) o también llamado Titania, han atraído el interés no sólo por sus aplicaciones, sino también desde la perspectiva de la ciencia e ingeniería de materiales, debido a la relación que existe entre el procesamiento, la estructura, las propiedades y el desempeño de estos. Lo cual, permite manipularlos para optimizar su desempeño según la aplicación y sintetizarlos con morfologías específicas y en forma nanoestructurada. Además, es posible reducir su tamaño a niveles lo suficientemente pequeños y lograr un confinamiento cuántico, donde las propiedades eléctricas y ópticas son superiores a las que presentan los materiales monolíticos y microestructurados. Los nanocristales son nanopartículas semiconductoras con alto grado de cristalinidad, están formados de 100 a 100 000 átomos y sus dimensiones

típicas van desde unos cuantos nanómetros hasta unos pocos micrómetros. Actualmente, los nanocristales son investigados por las interesantes propiedades fotoquímicas y fotofísicas que presentan y que se derivan del efecto de la reducción en el tamaño de partícula. Aunado a ello, los nanocristales tienen energía electrónica discreta, característica que les permite alcanzar propiedades eléctricas y ópticas únicas que les permiten ser utilizados en aplicaciones electrónicas y fotónicas, tales como: sensores de DNA, etiquetado molecular, sensores de radiación ionizante, fotosensores y celdas solares. Para aplicaciones electrónicas y fotónicas descritas previamente, se requiere en los nanomateriales utilizados un alto control en su estructura (tamaño, distribución de tamaño de partícula, composición, distribución de fases, impurezas, defectos y grado de cristalinidad) y en sus propiedades eléctricas y ópticas (Kortov 2010). Por lo tanto, es determinante para este tipo de aplicaciones, contar con un buen control de los parámetros de procesamiento durante su síntesis para producir materiales robustos de alta eficiencia y desempeño.

En la actualidad para lograr las características como las mencionadas anteriormente existen diversas técnicas de síntesis para producir materiales nanoestructurados base titania puros y dopados, tales como: sol-gel, precipitación, coprecipitación, síntesis por combustión y depósito químico de vapores partiendo de precursores metalorgánicos y gaseosos. Otros métodos más recientes, son: la síntesis solvotérmica y proceso de crecimiento en solución asistido por microondas, los cuales requieren de condiciones especiales y equipo sofisticados y costoso para su producción. Un método alternativo para la síntesis de materiales base titania es la técnica de depósito a partir vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH) (Leal-Cruz 2004). La técnica de DVQSIH es un proceso que se desarrolló en CINVESTAV-Unidad Saltillo para la producción de cerámicos avanzados estructurales y funcionales (ópticos y electrónicos) a partir de sistemas en fase gas, utilizando sistemas de precursores híbridos sólidos-gas. Mediante la técnica propuesta se han obtenido materiales como SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si_3N_4 , AlF_3 y Al_2O_3 (Leal-Cruz 2004); (A.L. Leal-Cruz 2006); (S. A. Gallardo-Heredia 2011). Convirtiendo el método en una opción viable para la síntesis de otros cerámicos, como los materiales oxicerámicos nanoestructurados base titania (Rutilo, Anatasa y Brookita) puros y dopados.

Aunque los estudios preliminares permiten asegurar la formación de materiales nanoestructurado base titania mediante la técnica propuesta por dos rutas, (I) la descomposición térmica del precursor sólido (Rodríguez et al, 2014) y (II) la reacción en fase gas entre las especies generadas de la descomposición del precursor sólido y gas alimentado (fuente de oxígeno), es importante realizar un estudio sistemático para la síntesis y caracterización de TiO₂ puro y dopado obtenido mediante la técnica de DVQSIH. Además, se desea conocer las condiciones de procesamiento para su obtención y conocer sus características morfológicas, estructurales y optoelectrónicas.

Un óxido metálico muy utilizado es el óxido de titanio tiene un amplio campo de aplicaciones, como ser utilizado como blanqueador de papeles e incluso de la leche, se encuentra en algunos plásticos, medicamentos, pastas dentales. En otras aplicaciones como la electrónica es considerado interesante al poseer comportamientos de semiconductor, visto como parte de una celda de tinte-sensibilizado fotovoltaico (Wang et al., 2014) o aplicado como antirreflejante en celdas solares, además ópticamente el dióxido de titanio es transparente a la luz visible, tiene una excelente transmitancia óptica y un alto índice de refracción. Además de tener buenas propiedades ópticas mencionadas, también contiene propiedades eléctricas favorables para el área de la electrónica, tal como una banda prohibida alrededor del 3.2 eV (Rajendran 2012), convirtiéndolo en un semiconductor versátil que facilita su modulación al grado de bajar la banda prohibida si queremos mayor conducción o subir esta misma para que se comporte más a un aislante. Por otro lado, el dióxido de titanio no es dañino al medio ambiente, tampoco es tóxico, volviéndolo un candidato para sustituir a compuestos contaminantes y tóxicos. El dióxido de titanio puede ser dopados con una gran parte de elementos metálicos, metaloides y no metálicos, así como elementos del grupo de los actínidos y lantánidos. El grupo de los lantánidos está conformado por 15 elementos de la tabla periódica, entre éstos el europio (*Eu*). El europio es el más reactivo de todos los elementos de tierras raras, también es uno de los elementos químicos que forman compuestos fluorescentes usados en dispositivos electrónicos como televisiones a color, lámparas fluorescentes, láseres y algunos cristales.

Considerando lo anterior, el presente trabajo de tesis se enfoca a la síntesis de TiO_2 pura y dopada con Eu mediante la técnica depósito por vapor químico en sistemas híbridos, así como la caracterización morfológica y estructural. También, se pretende determinar su comportamiento óptico y semiconductor. Una vez que se tengan dichas caracterizaciones, se procederá con el análisis de resultados para identificar y sugerir posibles aplicaciones optoelectrónicas del dióxido de titanio puro y dopado con europio.

2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

2.1 Semiconductores

Un semiconductor es un material, usualmente un elemento o compuesto sólido, que puede conducir electricidad bajo ciertas condiciones que hacen de éste un excelente medio para controlar la corriente eléctrica. Los materiales semiconductores poseen un nivel de conductividad localizado entre los límites de un dieléctrico y de un conductor, delimitando así su resistividad a valores mayores al de un conductor con $10^{-6} \Omega\text{-cm}$, pero no mayor a la de un dieléctrico de $10^{12} \Omega\text{-cm}$ (Nashelsky, 2003).

Dado que un semiconductor está entre un conductor y un aislante, la banda prohibida de un semiconductor también está entre el conductor y el aislante, con la energía mayor a 0.5 eV de ancho de banda, pero por lo general menor a 5 eV, aunque existen algunas excepciones a esto, como el diamante semiconductor que tiene 6 eV (Nashelsky 2009).

La aplicación de los materiales semiconductores utilizados en la electrónica se basa en la capacidad de contar con un control en el flujo de electrones que pasa a través de un material, existiendo muchos dispositivos donde pueden encontrar una aplicación específica, tales como: circuitos integrados, transistores de efecto de campo y transistores de unión bipolar. Dichos transistores están formados de distintos materiales semiconductores puros o dopados. Por ejemplo, los dispositivos fabricados con silicio, germanio o arseniuro de galio (Jaeger, 2005).

2.2 Tipos de Semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar como semiconductores intrínsecos y extrínsecos según su grado de impurezas presentes en el mismo. A su vez, los semiconductores extrínsecos se clasifican en tipo P y tipo N según el tipo de elementos dopantes que contengan.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos materiales que han sido cuidadosamente refinados para reducir las impurezas a un nivel muy bajo, esencialmente tan puro como se puede obtener a través de la tecnología moderna. De tal manera que sus propiedades no están controladas por las impurezas que presenta.

El silicio y el germanio son los dos semiconductores más utilizados en aplicaciones electrónicas, se pueden fabricar en un orden de 1:10 000 000 000 de pureza.

Los semiconductores extrínsecos están compuestos de un material intrínseco y otro elemento de la tabla periódica, el cual se usa para dopar a dicho material. Este dopaje consiste en agregar elementos puros como impurezas al semiconductor, que de acuerdo con las características del elemento dopante se divide en semiconductores tipo P o tipo N.

El material semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopaje, en el cual se añade al semiconductor un tipo de átomo que permite aumentar su número de portadores de carga libres, dicho en otras palabras, aumentar sus electrones libres, volviendo al material un semiconductor con carga negativa. Mientras que el material tipo P se obtiene añadiendo átomos que aumentan su número de huecos volviendo al material con carga positiva al poseer ausencia de electrones (Nashelsky, 2003).

2.3 Semiconductores Comunes y Alternativos

Actualmente los semiconductores más utilizados y comunes en dispositivos electrónicos son silicio (Si), germanio (Ge), indio (In), cadmio (Cd), galio (Ga), entre otros (Jaeger 2005). Estos semiconductores son utilizados en dispositivos tales como fotodetectores, láseres, en tipo de transistor, dispositivos fotovoltaicos, entre otros.

Últimamente se han estado investigando semiconductores alternos, como son semiconductores compuestos (binarios, ternarios o cuaternarios), para las mismas aplicaciones mencionadas anteriormente. Algunos ejemplos son el óxido de zinc (ZnO) que tiene propiedades y aplicaciones en transistores en películas delgadas (Elvira M. C. Fortunato 2004), y fotovoltaicas en celda solar con el 11% de eficiencia (Dae-Yong Son 2014). Otro semiconductor es el CdTe, que se ha empleado en el desarrollo y fabricación de celdas solares que alcanzan eficiencias del 15.8 % (R. Mendoza-Perez 2012).

Considerando lo anterior, es importante seguir con el estudio de nuevos semiconductores para la aplicación de los mismos en el área de dispositivos electrónicos y resolver problemas tecnológicos que existen actualmente, por ejemplo:

sería conveniente aumentar la eficiencia de las celdas solares o mejorar la velocidad de procesamiento de los circuitos integrados mediante la sustitución de los semiconductores más eficientes y aquellos que son contaminantes, reemplazarlos por otros que sean amigables, tanto para el ser humano, como para el medio ambiente.

2.4 Oxido de Titanio

El TiO_2 pertenece al grupo de los óxidos cerámicos (oxicerámicos), el cual presentan características químicas y físicas que lo vuelve atractivo principalmente por su estabilidad térmica, muy buenas propiedades eléctricas y ópticas. Propiedades que lo convierten en un semiconductor apto para desarrollar dispositivos electrónicos activos, como celdas solares (Vinod Kumar 2016) y/o transistores de efecto de campo (Yen 2014). El óxido de titanio (TiO_2) es considerado un material cerámico que puede presentar polimorfismo. Esto es, compuestos que presentan diferente estructura cristalina y la misma composición química (fórmula química). Siendo anatasa, rutilo y brookita, las tres fases más conocidas del dióxido de titanio. De estas fases, la anatasa y el rutilo presentan propiedades semiconductoras (J. C. Azorín Vega 2007) y que son de interés para el presente trabajo (D. Mendoza-Amaya 2004).

2.4.1 Propiedades del óxido de titanio

El TiO_2 es un semiconductor que posee un alto ancho de banda prohibida en el rango de 3.2 eV (Rajendran 2012), es transparente a la luz visible, por eso su color tan peculiar blanco. Además, tiene una excelente transmitancia óptica, que aunado a las características mencionadas previamente le permite ser empleado en campos de aplicación muy variados que van de medio ambiente, medicina y electrónica como se describe en el siguiente párrafo.

2.4.2 Aplicaciones del óxido de titanio

El TiO_2 visto como un material semiconductor puede ser implementado en celdas solares sensibilizadas por colorante, también llamado celda solar Graetzel (Jacob Tse-Wei Wang 2013), en este tipo de celda se generan electrones el TiO_2 mediante un proceso fotoelectroquímico convirtiendo la energía lumínica en energía

eléctrica, en el cual los electrones son pasados a la banda de conducción del TiO_2 , debido a dicho efecto.

2.5 Métodos de Síntesis del Óxido de Titanio Puro y Dopado

En la actualidad existen diversas técnicas de síntesis para producir materiales nanoestructurados base titania puros y dopados, tales como: laser pulsado (Mohamed S. Ahmed a 1995) tiene como ventaja que permite crecer materiales para diferentes grupos de parámetros de crecimiento (temperatura del sustrato, presión de crecimiento, y tasa de repetición del láser, etc.), sol-gel (Q. G. Zeng 2006), síntesis por combustión y depósito químico de vapores partiendo de precursores metalorgánicos y gaseosos.

2.5.1 Síntesis por láser pulsado

En este tipo de síntesis consiste en un láser, un sustrato y un blanco. El láser es de alta intensidad con una emisión en una longitud de onda específica dependiendo del modelo. El láser es incidido al blanco, donde se encuentra el material a depositar como dopante, que será vaporizado y depositado como una capa delgada sobre el sustrato con una tasa de repetición específica a la cual se quiera estudiar (Ponce Cabrera 2015) (Champeaux 1999)

2.5.2 Síntesis por sol-gel

El término sol-gel se usa para describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos por medio de las reacciones químicas de hidrólisis (V. 2001). Consiste en implementar precursores que evolucionarán hasta formar un sistema difásico parecido a un gel, Los solventes más utilizados son agua y alcoholes (Livage J. s.f.). La etapa de gelificación (gel) es caracterizada por la formación de una fase líquida y una fase sólida en su interior continua por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares, después es necesario aplicar tratamiento de secado y uno térmico a bajas temperaturas (500 a 900 °C) para mayor policondensación y estabilidad estructural, y de manera general este proceso de síntesis genera películas delgadas en distintos sustratos generalmente de vidrio.

2.5.3 Síntesis por combustión

Una síntesis por combustión es el proceso que utiliza la reacción de combustión para producir materiales sólidos en una reacción oxidación-reducción (redox). La reacción de combustión libera calor que será utilizada para producir diversos tipos de materiales avanzados, como algún cuerpo metálico o cerámico (Maximilian 2009). La combustión puede definirse como un proceso de transferencia de electrones, en el que el combustible se oxida y el oxidante se reduce en una reacción exotérmica. (Arvind Varma 2016)

2.5.4 Síntesis por depósito químico de vapores

En un proceso de síntesis por depósito químico de vapor (CVD) consiste que en una cámara a una determinada presión e incluso en vacío a un sustrato se expone a precursores volátiles, que estos precursores reaccionan en la superficie del sustrato para depositarse en dicho sustrato. Por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción son extraídos algunos subproductos también generados en la reacción (Choy 2003).

2.6 Justificación

En los últimos años, el óxido de titanio que se utilizaba ampliamente en aplicaciones biológicas y fotocatalisis se ha convertido en un material atractivo en el campo de la electrónica. Lo anterior, se deriva de su capacidad semiconductora que le permite su aplicación en el desarrollo de dispositivos activos, tales como: celdas solares. Actualmente, existe poca información respecto al uso en electrónica de dicho semiconductor en forma pura y se encuentran menos información del dióxido de titanio dopado con europio para dicho propósito. De los pocos documentos encontrados en la literatura, se extrae que se ha estudiado la influencia del europio sobre las propiedades luminiscentes del TiO_2 (E. Zaleta Alexandre 2009). Además, se ha estudiado la estructura y la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio dopado con europio (ZILI XU 2005). Autores como Yen (Yen 2014) consideran la aplicación de dióxido de titanio en MOSFET, mientras que Tse-Wei Wang (Jacob Tse-Wei Wang

2013) y Kumar (Vinod Kumar 2016) consideran el uso de dióxido de titanio en el desarrollo de celdas solares sensibilizadas con colorantes. Dichas investigaciones se encuentran en etapas de investigación temprana y aun se requiere de estudios detallados que permitan su implementación en el desarrollo de dispositivos robustos que se desempeñen apropiada y eficientemente en condiciones de operación. Parte de estos estudios incluyen el desarrollo de materiales que permitan el desempeño óptimo en los dispositivos aplicados mediante el uso de técnicas de síntesis versátiles y sencillas. Además, es importante estudiar el efecto de la incorporación de impurezas al material base (TiO_2) para modular su desempeño óptico y ancho de banda prohibida para poder contar con un amplio rango de posibilidades en cuanto a propiedades, desempeño y aplicaciones para el campo de la electrónica de un mismo material base con diferentes tipos y concentraciones de impurezas, tales como el europio. El interés en el uso de europio en este trabajo de investigación se basa en estudios realizados con otros óxidos, en los cuales se ha demostrado que es un excelente modulador del comportamiento eléctrico, óptico y en algunos casos magnético (Telimselvan 2012). Considerando lo anterior y las ventajas que presenta la técnica de DVQSIH para el desarrollo de materiales semiconductores óxidos puros y dopados, el presente trabajo de tesis se enfoca al desarrollo de un estudio sistemático para la síntesis y caracterización de semiconductores óxidos base titania puros y dopados con europio (Eu) mediante la técnica de DVQSIH para potenciales aplicaciones en celdas solares sensibilizadas con colorantes.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar semiconductores óxidos base TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ mediante la técnica de DVQSIH para potenciales aplicaciones en optoelectrónica.

3.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar semiconductores base TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ mediante la técnica de DVQSIH.
- Realizar la caracterización química, morfológica y estructural del TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ obtenidos por la técnica DVQSIH mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia UV-visible.
- Estudiar el comportamiento óptico y el efecto de la concentración de dopante sobre la respuesta óptica y el ancho de banda prohibida de la TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ para modular su comportamiento y establecer posibles aplicaciones en optoelectrónica.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis vía DVQSIH pura y dopada

En el presente trabajo, se implementó la técnica depósito a partir de vapores químicos en sistemas híbridos (sólido-gas) o DVQSIH, mostrado en la Figura 1, para la formación de TiO₂ pura y dopada con europio partiendo de hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆).

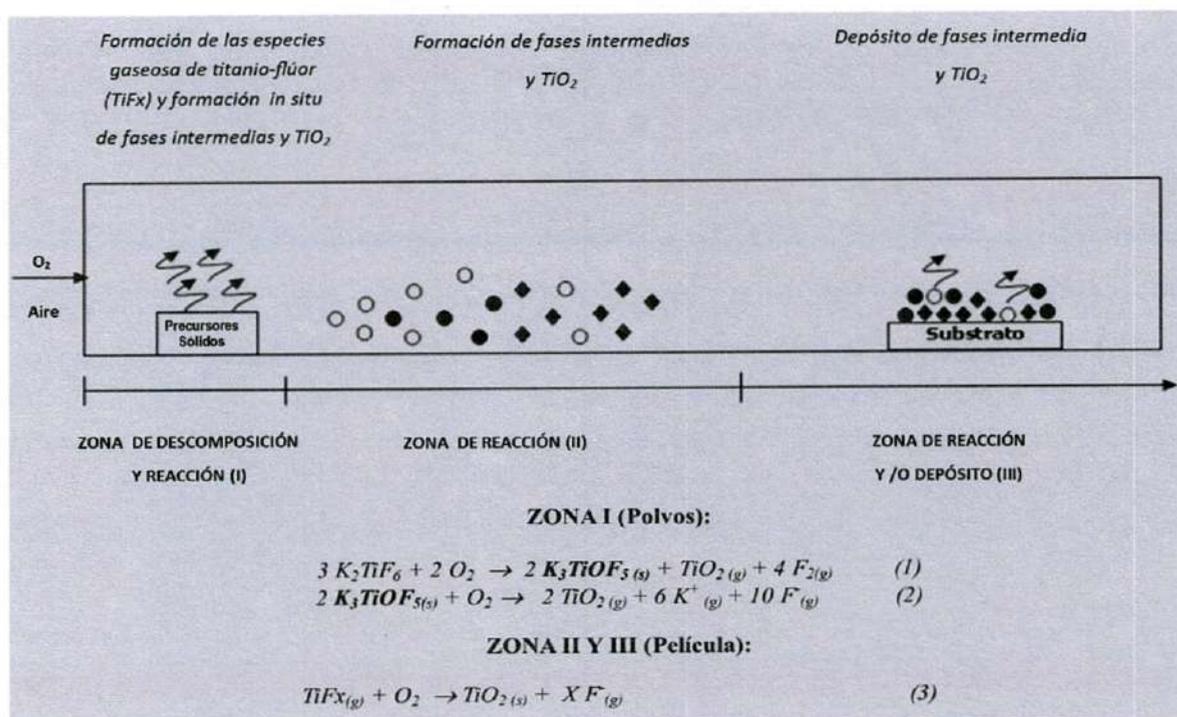


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de DVQSIH y mecanismos de descomposición del K₂TiF₆ y formación de TiO₂

La técnica de DVQSIH o HYSYCVD (*hybrid systems chemical vapor deposition*, por sus siglas en inglés) consiste en la obtención materiales sólidos cristalinos a partir de sistemas de precursores híbridos sólido-gas mediante una técnica modificada de depósito a partir de vapores químicos (*chemical vapor deposition* o CVD por sus siglas en inglés). Los precursores sólidos empleados en la técnica de DVQSIH tienen la capacidad de descomponerse a temperatura relativamente baja para formar las especies gaseosas ionizadas con alta reactividad. Las cuales, al estar en contacto con

el precursor gaseoso adecuado permiten la formación de sólidos cristalinos estables en forma de partículas, películas o bien infiltrarlos en preformas porosas para la formación de materiales compuestos.

4.1.1 Ciclos térmicos empleados para la síntesis por DVQSIH

La síntesis de TiO_2 puro y dopado con europio inició con el estudio del comportamiento térmico de precursor mediante análisis térmico para determinar la temperatura de descomposición de precursor. Además, se llevaron a cabo pruebas preliminares para definir los ciclos térmicos más adecuados para la síntesis por DVQSIH. Para este trabajo, se procesaron materiales de TiO_2 con el precursor de titanio (K_2TiF_6) únicamente y probando dos ciclos térmicos con una velocidad de calentamiento de 3 y 10 $^\circ\text{C}/\text{minuto}$, hasta llegar a la temperatura de 650 $^\circ\text{C}$ donde se mantendrá por un tiempo de 150 minutos y finalmente se dejará enfriar hasta disminuir a una temperatura ambiente para sacar las muestras procesadas. En las Figura 2A y 2B, se ilustran los ciclos térmicos probados para definir las condiciones de síntesis de titania pura y dopada.

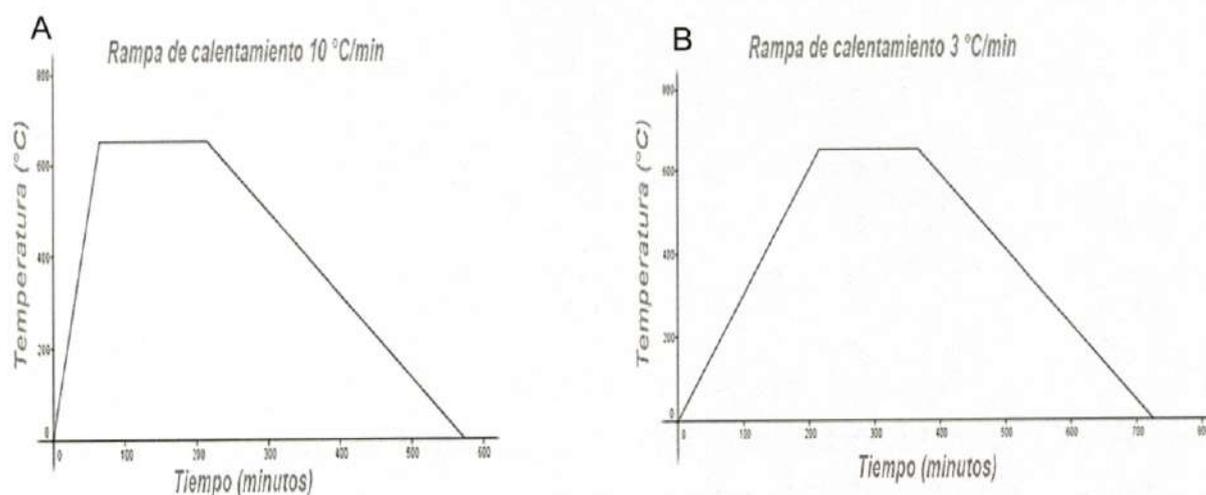


Figura 2. Ciclos térmicos para el procesamiento de titania pura y dopada por calentamiento de 3 (A) y 10 (B) $^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

De acuerdo con los resultados de las pruebas preliminares, el ciclo térmico más adecuado para la síntesis de titanía son: temperatura de 650 °C con duración de 150 minutos y una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Lo anterior, se debe a que dichas condiciones permiten una mayor eficiencia en la formación de fase deseada, en este caso, titanía. Por lo que se procedió a la preparación de las mezclas de precursores de titanio y de europio con las composiciones adecuadas, de acuerdo con el nivel de dopaje requerido mediante cálculos estequiométricos.

4.1.2 Preparación de precursores para la síntesis por DVQSIH

La composición de las mezclas de precursores con europio para la síntesis de nanocerámicos base titanía puros y dopados empleando la técnica de DVQSIH se prepararon con variaciones en el porcentaje atómico de europio de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0. En la Tabla I, se muestran las composiciones de los materiales propuestos puros y dopados en porcentaje atómico y en porcentaje en peso.

Tabla I. Composición de nanocerámicos base titanía puros y dopados.

Porcentaje atómico (% at.)		Porcentaje en peso (% g)	
TiO ₂	Eu	TiO ₂	Eu
99,50	0,50	99,053	0,947
99,00	1,00	98,114	1,886
97,50	2,50	95,348	4,652
95,00	5,00	90,898	9,102

Para síntesis de nanocerámicos base titanía los precursores sólidos de titanio y europio utilizados son de grado reactivo de la marca Sigma-Aldrich®. Siendo el hexafluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) y el cloruro de europio hexahidratado ($EuCl_3 - 6H_2O$), los precursores de titanio y europio empleados para la obtención de titanía pura y dopada, respectivamente.

La síntesis de titanía pura y dopada inició con la preparación de las mezclas de precursores sólidos de titanio y europio para obtener las proporciones atómicas preestablecidas. En la Tabla II se muestra la composición de cada una de las mezclas procesadas partiendo de los precursores de titanio y europio.

Tabla II. Composición de mezclas para la síntesis de nanocerámicos base titanio puros y dopados partiendo de los precursores de titanio y europio.

Porcentaje atómico (% at.)	K_2TiF_6 (g)	$EuCl_3 - 6H_2O$ (g)
0.0	3	0
0.5	2.9850	0.0229
1.0	2.9552	0.0458
2.5	2.8813	0.1145
5.0	2.7372	0.2290

Teniendo la composición adecuada de precursores para cada una de las mezclas y de acuerdo con la composición final deseada, se procedió a la obtención pastillas cilíndricas conteniendo 0.2 g de precursores, las cuales contaban con dimensiones definidas de 0.7 mm de diámetro y 0.4 mm de alto. Para compactar los polvos y formar las pastillas, se requirió de la preparación de los precursores con agua desionizada y alcohol isopropílico, posteriormente se homogeneizó la mezcla con la ayuda de un sonicador por lotes de acuerdo con la composición, asegurándose de obtener 3 pastillas para cada concentración de dopante. Posteriormente, las pastillas fueron procesadas para la obtención de TiO_2 puro y dopado mediante la técnica de DVQSIH a una temperatura de 650 °C, tiempo de síntesis de 150 minutos y velocidades de calentamiento de 10 °C/minuto, previamente establecidas en pruebas preliminares. Después del proceso de síntesis las muestras fueron removidas y preparadas para su caracterización química, estructural y óptica empleando técnicas de difracción de rayos X, microscópicas y espectroscópicas.

4.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas empleadas para la caracterización del TiO_2 puro y dopado fueron: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopia ultravioleta-visible. En los siguientes párrafos se describen los métodos de caracterización y los fundamentos de las técnicas empleadas en el presente trabajo de tesis.

4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos producido por la interacción de un haz de rayos X con una sustancia cristalina en una determinada longitud de onda. El Diagrama esquemático típico de un equipo de difracción de rayos X, se presenta en la Figura 3.

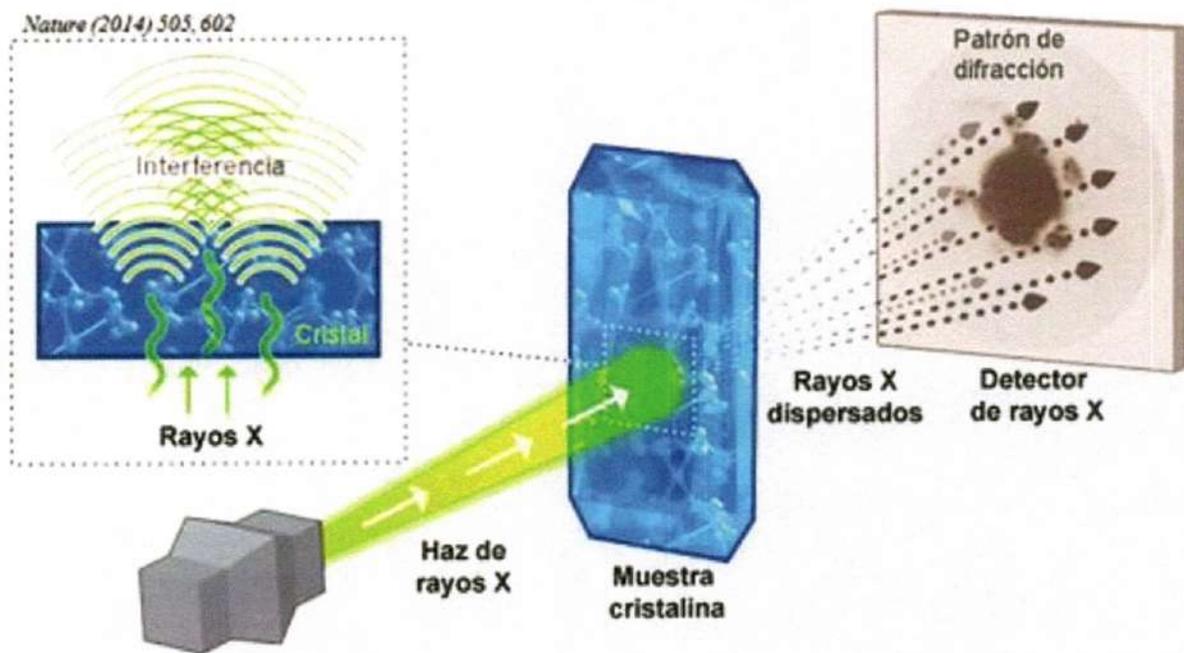


Figura 3. Difracción de rayos X (Jones 2014).

La técnica de difracción de rayos X se basa en la dispersión del haz por interacción de la materia en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Esteve 2014).

El fenómeno de la difracción es descrito por la Ley de Bragg que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (J. Manuel Vilardy 2006) y se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

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

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Basado en los fundamentos antes descritos, mediante la técnica de caracterización de DRX es posible determinar el tipo y cantidad de fases presentes en una muestra, así como su grado de cristalinidad, distinguiendo con ello el carácter amorfo y/o cristalino del material analizado. También se puede determinar la presencia de fases y polimorfos de los materiales estudiados, la composición y sus parámetros estructurales principales. Para ello, se prepararon los polvos obtenidos de la síntesis y se colocaron en un portamuestras para la obtención de los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de TiO₂ puras y dopadas. Para la obtención de los patrones se hizo un barrido en el rango de 15 a 85°, empleando un voltaje de aceleración de 30kV y una corriente emitida de 97000 nA. Una vez obtenidos los patrones de difracción de rayos X experimentales, se identificaron las fases presentes mediante la comparación del patrón experimental con patrones de referencia utilizando un programa de computadora denominado X'pert High Score Plus Software and Database.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (FESEM/EDS)

Microscopía electrónica de barrido es el instrumento que realiza un estudio de la caracterización estructural y morfológica realizada a un cierto material (P. F.ÁlvarezMonsalvea 2011), en general este tipo de instrumento consta de una unidad óptica-electrónica, un portamuestra, una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado, un sistema complejo de lentes, un cañón de electrones, un sistema de registro fotográfico y un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional, mostradas en Figura 4.

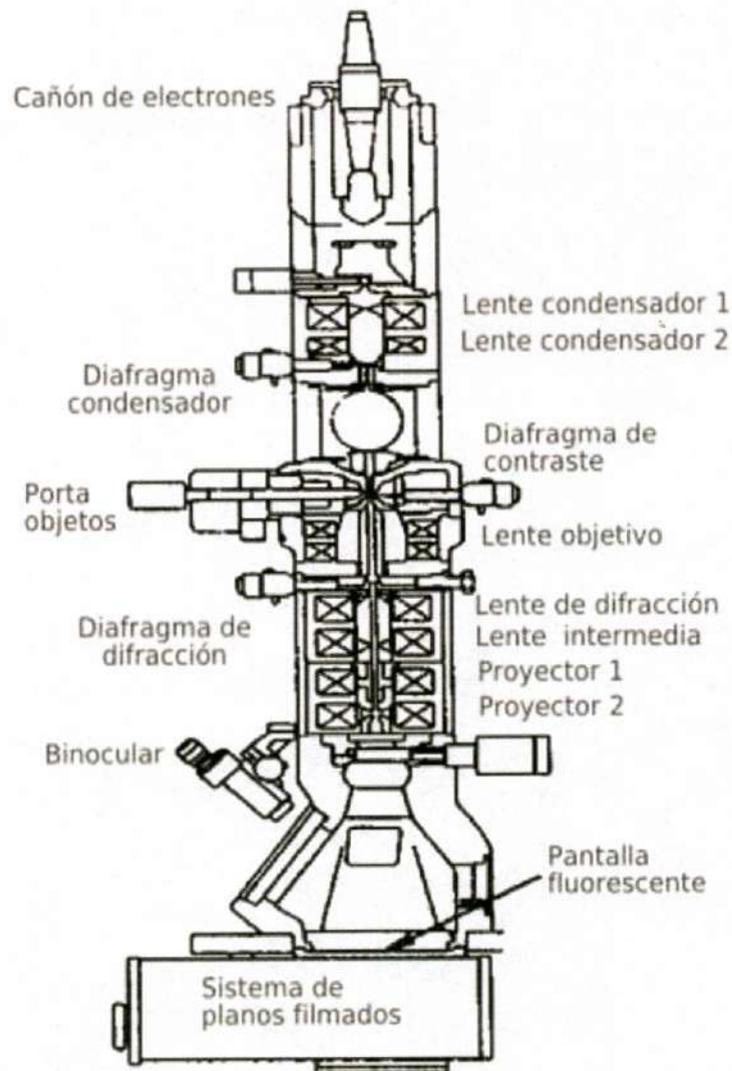


Figura 4. Estructura de un microscopio electrónico de barrido.

Este microscopio electrónico es una de las principales herramientas para la caracterización microestructural de materiales utilizando un haz de electrones, su funcionamiento consiste al enfocar dicho haz para incidirlo sobre la muestra. Los patrones de difracción se pueden medir desde regiones microscópicas con la posibilidad de seleccionar un microcristal para una medición de difracción.

La óptica de los microscopios electrónicos puede usarse para hacer que las imágenes de la intensidad del electrón emergentes de la muestra (Howe 2008).

Se realizaron los estudios en un microscopio electrónico de barrido de la marca FEI modelo SCIOS (Figura 5), que sirve para analizar dispositivos y nanomateriales a

una resolución menor a un nanómetro. Este microscopio está provisto de un dispositivo para realizar microanálisis mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).



Figura 5. Instrumento utilizado para el estudio FEI modelo SCIOS.

4.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-VIS o también conocido como espectrofotometría de absorción molecular trabaja en función de la longitud de onda el instrumento llamado espectrofotómetro y se utiliza para medir la absorción o la transmisión de luz en una muestra específica.

Un espectrofotómetro (Figura 6) está conformado por las siguientes partes: una fuente de luz, un sistema óptico de transmisión (compuesto por lentes, redes de difracción y filtros), un portamuestra, un sistema óptico receptor y el fotodetector. (SKOOG y Leary J.J. 1998).

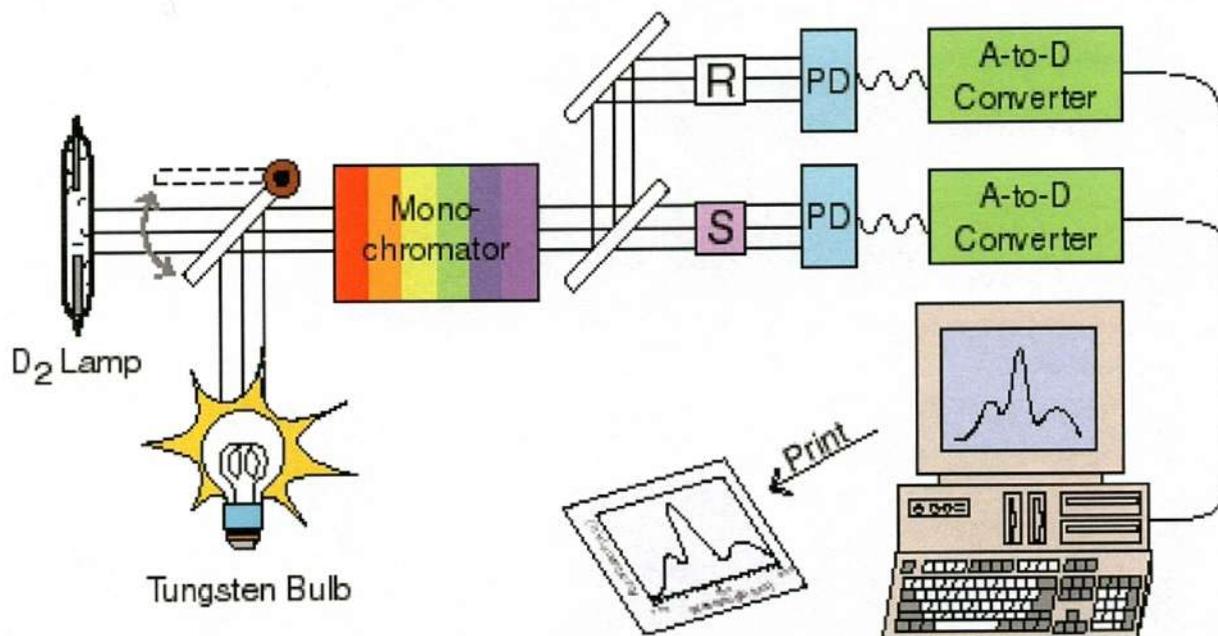


Figura 6. Esquema de un espectrofotómetro.

Para su funcionamiento la fuente de luz emite un haz en distintas longitudes de onda a diferentes intensidades. La luz transmitida por la muestra es recibida por el sistema óptico receptor, que la focaliza y la selecciona por longitudes de onda. Finalmente, en el fotodetector se recibe la luz a una determinada intensidad del haz transmitido a cada longitud de onda y es transformada en una señal eléctrica (SKOOG y Leary J.J. 1998).

El espectrofotómetro UV-visible mide la absorbancia o la transmitancia de una muestra. La absorbancia corresponde al porcentaje de la luz absorbida por una muestra específica: Mientras que, la transmitancia es el porcentaje de la luz recibida que atraviesa a la muestra (Skoog 2014).

Para la obtener resultados de la caracterización óptica de los materiales de titania pura y dopada, se empleó un espectrómetro UV/VIS/NIR de marca comercial Perkin Elmer, modelo lambda 19 (Figura 7). El cual, cuenta con un rango espectral de 185 a 3200 nm.

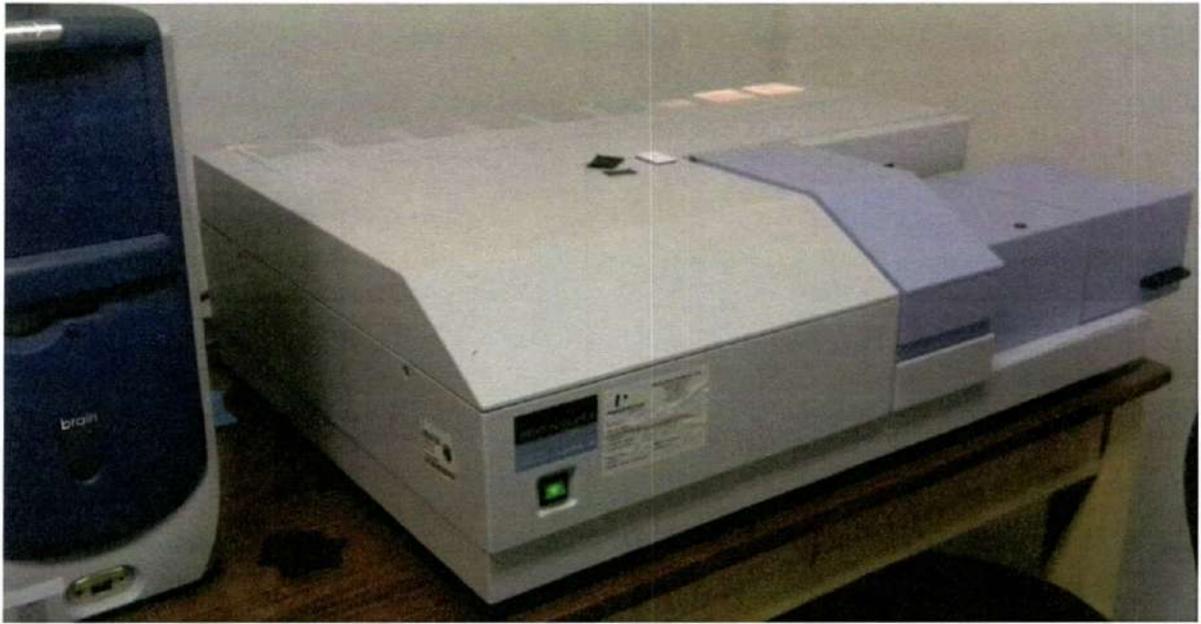


Figura 7. Fotografía del espectrómetro Perkin Elmer, modelo lambda 19.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 8 se muestran los resultados de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de TiO_2 puras y dopadas con europio al correspondiente porcentaje de dopado.

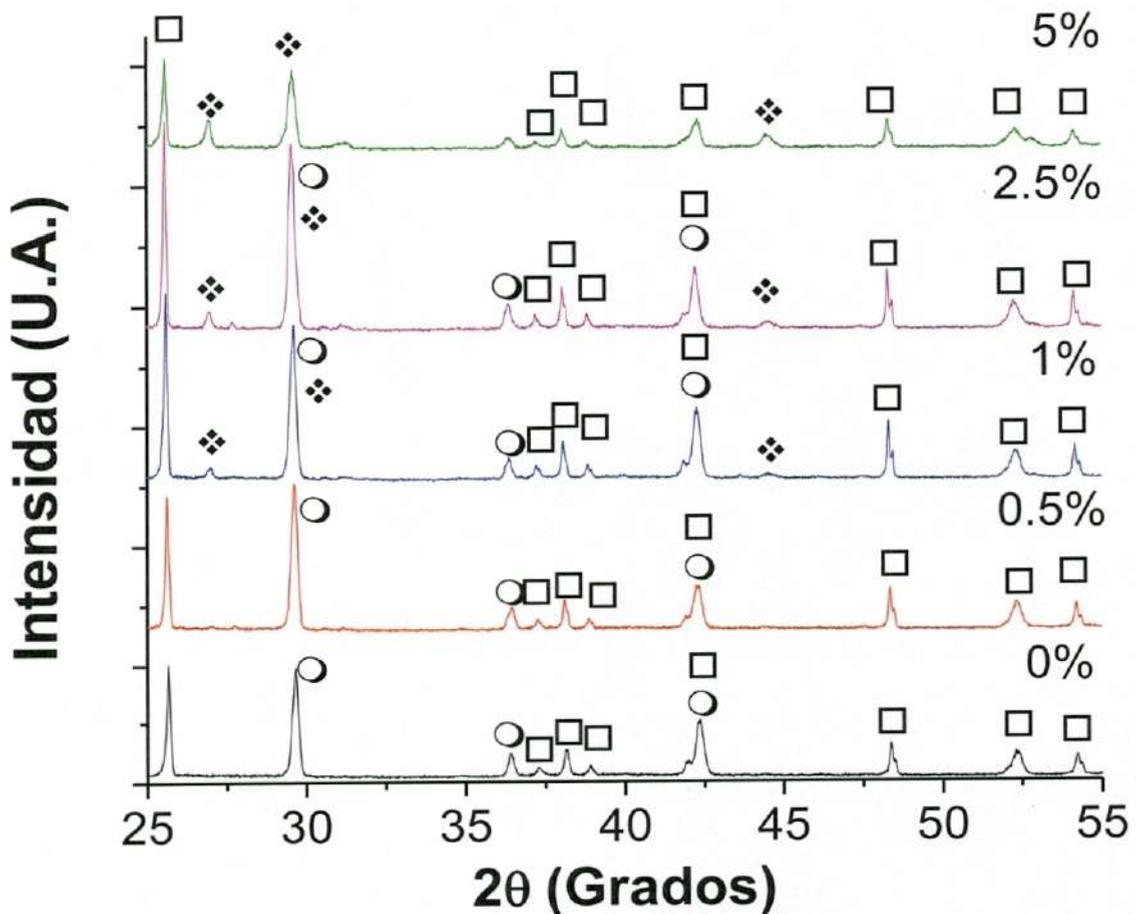


Figura 8. Difracción de rayos X. \square TiO_2 Anatasa \circ K_3TiOF_5 \blacklozenge Eu_2TiO_5 .

De acuerdo con el análisis de los resultados de difracción de rayos X, se corroboró la formación del TiO_2 en forma de anatasa (JCPDS 01-071-1168). Además, se identificaron una fase intermedia con el nombre de oxifluoruro de titanio y potasio (K_3TiOF_5) (JCPDS 00-023-0506) y europio titanio oxígeno (Eu_2TiO_5) (JCPDS 01-082-1009).

En los patrones de difracción de rayos X de la Figura 13 se pudo observar que se formó TiO_2 en fase de anatasa alrededor de los picos marcados con un cuadrado (\square), se observa cómo va desapareciendo los intermediarios de fase marcados con un círculo (\circ), se observa que disminuyen con respecto al aumento del porcentaje de dopante, por otro lado el $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ marcado con el símbolo \diamond apenas se alcanza a distinguir en el 2.5 % de dopante, porque en la gráfica puede considerarse como ruido al ser tan pequeña su intensidad. Cabe aclarar que en los picos alrededor de 29 y 42.5 hay empalme o suma de un pico de Europio y fase intermedia (en 29) y existe otro empalme o suma de un pico de fase intermedia y del TiO_2 en fase de anatasa (en 42.5), porque en dichos picos se logra notar un pequeño desfase terminando en el pico correspondiente al Europio y al pico correspondiente a la anatasa.

Para determinar el tamaño del cristal de las muestras es implementada la ecuación de Scherrer, la cual nos permite obtener el diámetro promedio de las esferas cristalinas de Titania pura y dopada. La ecuación de Scherrer se muestra a continuación:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo X incidente, B es la diferencia de los ángulos, estos ángulos son los que están a la mitad del valor del pico con mayor intensidad y θ es el ángulo donde se encuentra el pico con mayor intensidad (García 2007). Los tamaños promedios de los diámetros de los cristales se muestran en la Tabla III que se muestra a continuación.

Tabla III. Valores del tamaño promedio de cristalita.

Concentración de dopante (% at.)	Tamaño (nm)
0.0	10.75
0.5	11.84
1.0	13.14
2.5	12.92
5.0	11.93

5.2 Microscopía electrónica de barrido FESEM / EDS

En las siguientes imágenes de FESEM, donde se muestran las características morfológicas de las muestras de precursor de titanio, TiO_2 puro y dopado obtenidas por DVQSIH.

5.2.1 Precursor de titanio

Las imágenes fueron separadas en dos grupos marcadas con una letra A y una B, las que tienen una A están ampliadas a 2000x y las que tienen una B de referencia son ampliadas a 5000x.

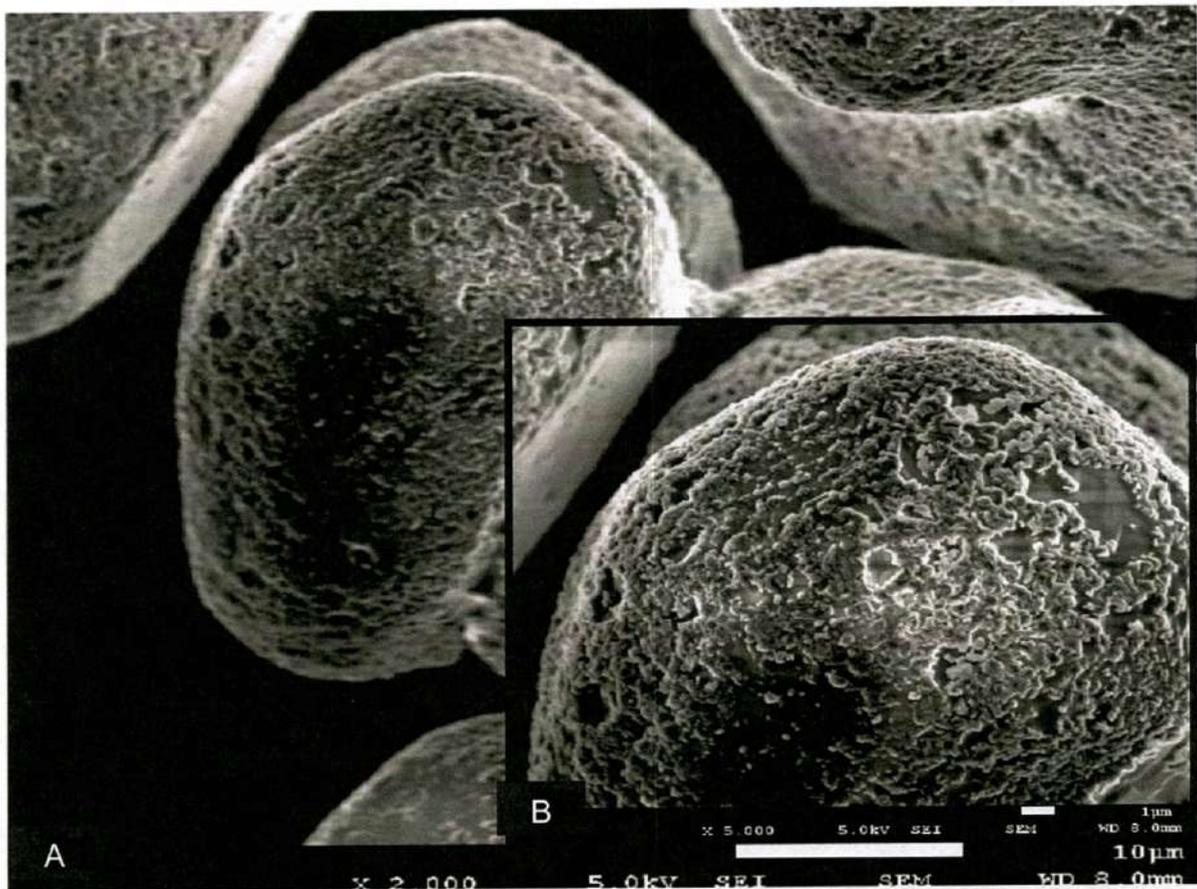


Figura 9. Precursor K_2TiF_6 , 9A ampliación a 2000 X, 9B ampliación a 5000 X.

En las Figuras 9A y 9B se observa el precursor K_2TiF_6 sin tratamiento, donde se puede ver que solo está compuesto por partículas en forma de granos redondeados de diámetro de $34.4\mu\text{m}$.

5.2.2 TiO₂ puro obtenidas por DVQSIH

En las Figuras 10A y 10B se muestra la primera muestra procesada que corresponde a TiO₂ puro con 0.0 % de dopante, como resultados se tiene la formación de unos cristales de una longitud promedio de 1.85 μm y un grosor promedio de 0.189 μm.

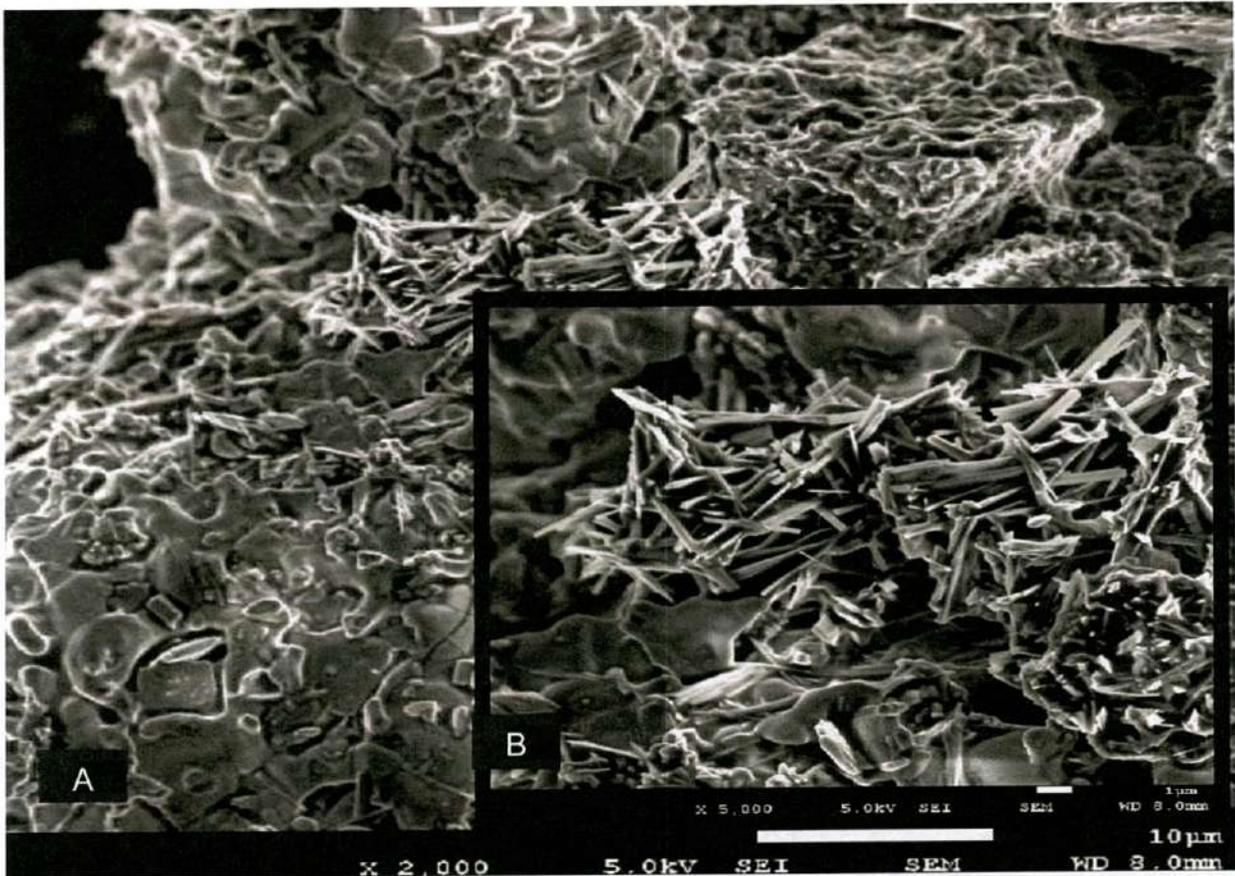


Figura 10. TiO₂ puro, 10A ampliación a 2000 X, 10B ampliación a 5000 X.

5.2.3 TiO₂ dopadas con 0.5 % europio obtenidas por DVQSIH

En las Figuras 11A y 11B es ilustrada la segunda muestra procesada de TiO₂ con el 0.5 % de dopante, se muestra que la cantidad de cristales aumento y también la longitud promedio a 4.38 μm se logra notar que aumento su grosor promedio a 0.515 μm.

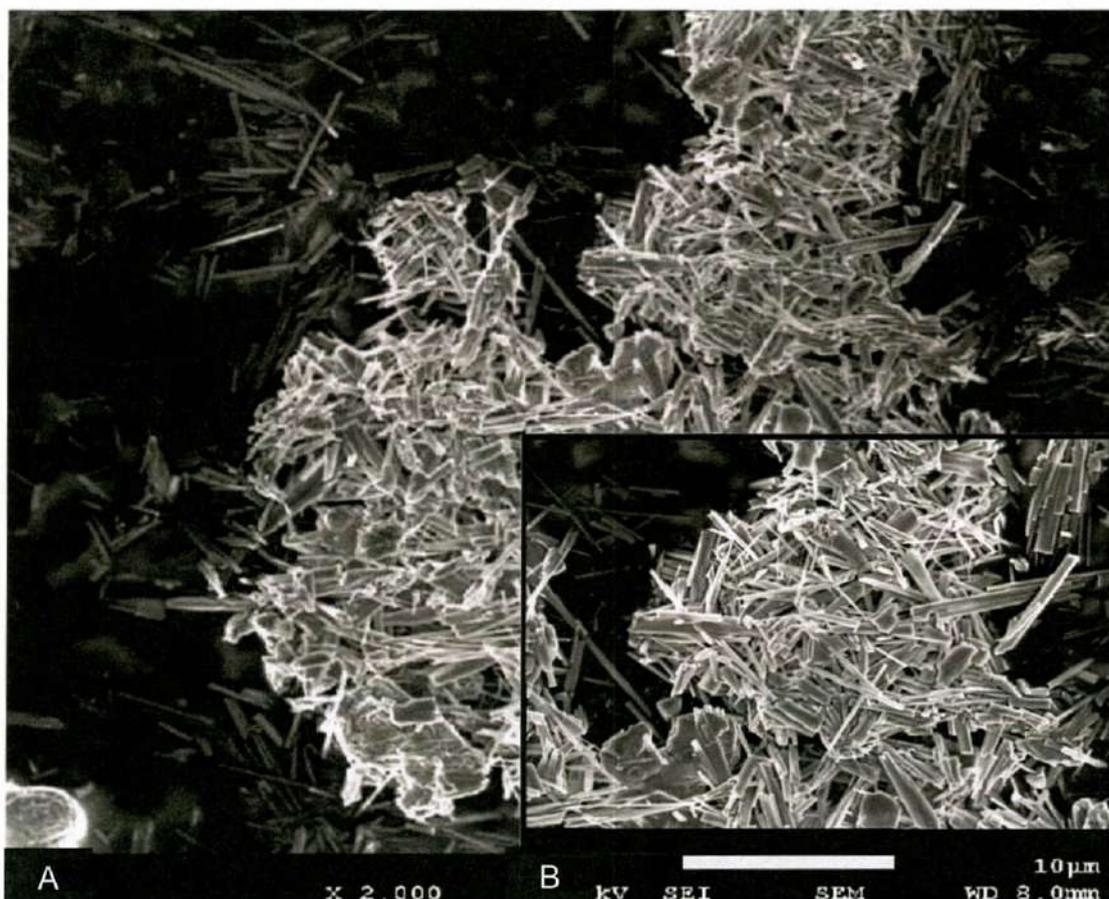


Figura 11. TiO_2 con 0.5 % de dopante, 11A ampliación a 2000 X, 11B ampliación a 5000 X.

5.2.4 TiO_2 dopadas con 1.0 % europio obtenidas por DVQSIH

En las Figuras 12A y 12B Se observa la tercera muestra procesada de TiO_2 con el 1% de dopante, en este caso sucede un aumento de cristales, también de aumento la longitud promedio de los mismos cristales a $6.36 \mu\text{m}$ y una disminución del grosor promedio del cristal a $0.16 \mu\text{m}$.

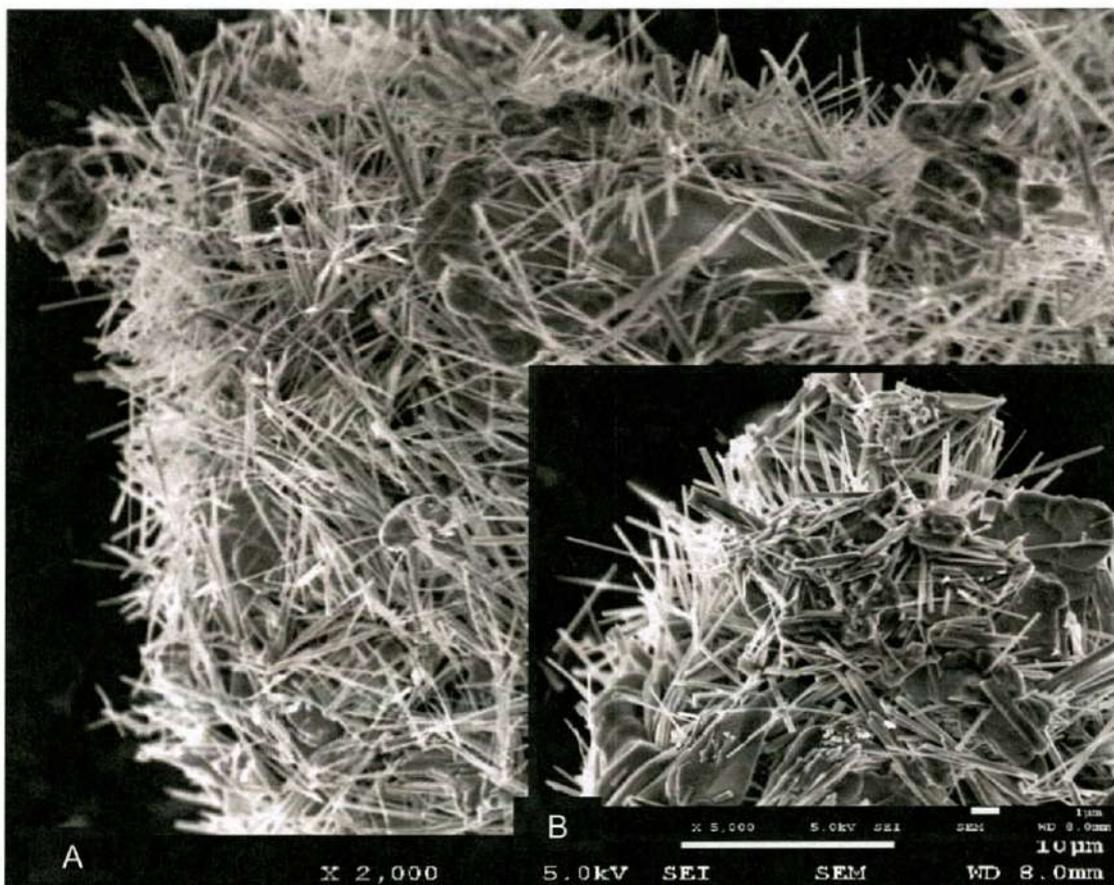


Figura 12. TiO_2 con 1.0 % de dopante, 12A ampliación a 2000 X, 12B ampliación a 5000 X.

5.2.5 TiO_2 dopadas con 2.5 % europio obtenidas por DVQSIH

En las figuras 13A y 13B corresponden a la muestra procesada de TiO_2 con el 2.5% de dopante, en este caso sucede lo mismo de un aumento en la cantidad de cristales, también un aumento en la longitud promedio de 6.12 μm de los mismos cristales y una disminución del grosor promedio a 0.134 μm del cristal.

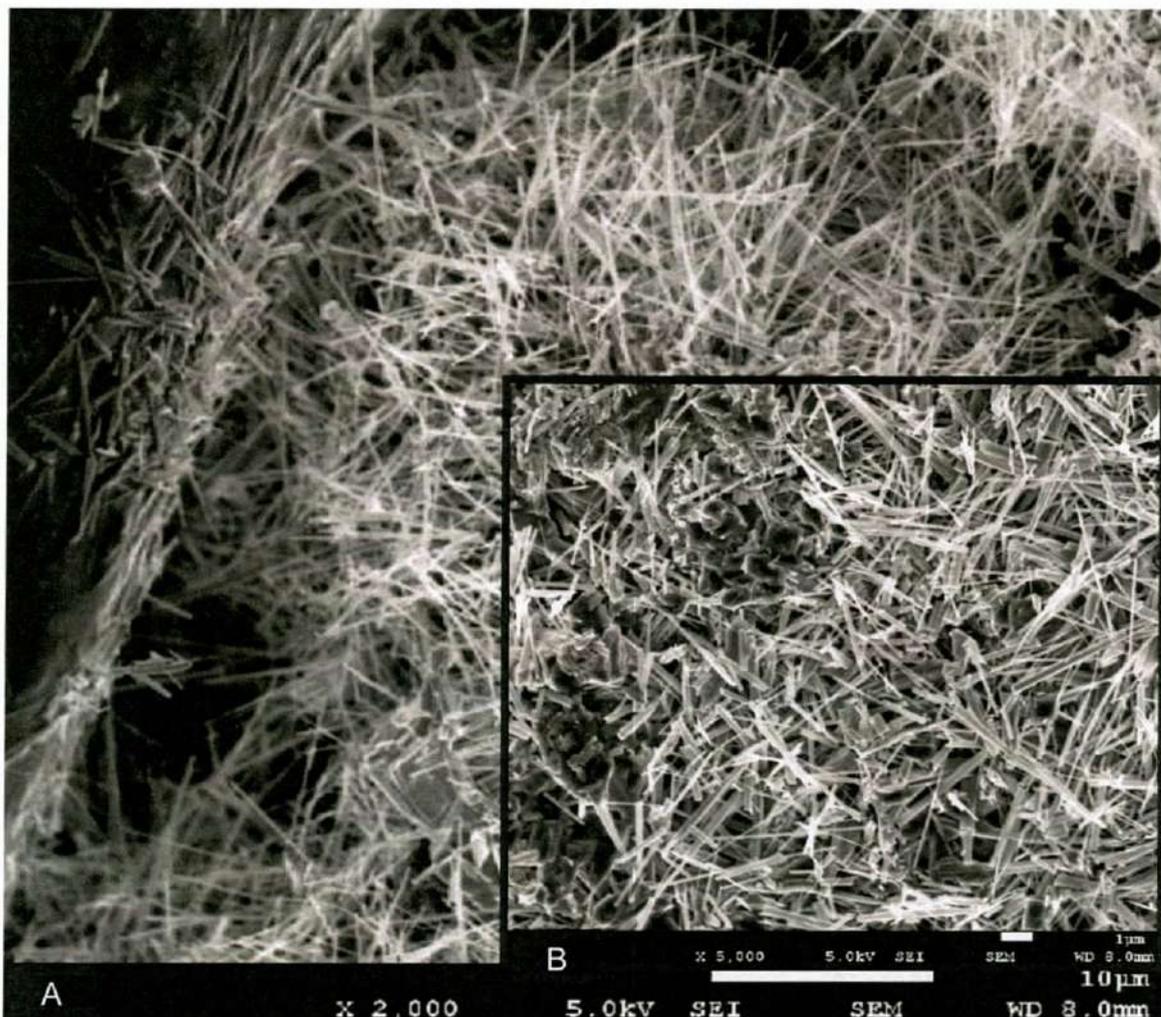


Figura 13. TiO_2 con 2.5 % de dopante, 13A ampliación a 2000 X, 13B ampliación a 5000 X.

5.2.6 TiO_2 dopadas con 5.0 % europio obtenidas por DVQSIH

Por último, están las Figuras 14A y 14B que corresponde a la muestra procesada de TiO_2 con el 5.0 % de dopante, se nota que hay mayor cantidad de cristales con una mayor longitud promedio de $7.72 \mu\text{m}$ y un menor grosor promedio de $0.128 \mu\text{m}$ que todas las pruebas anteriores.

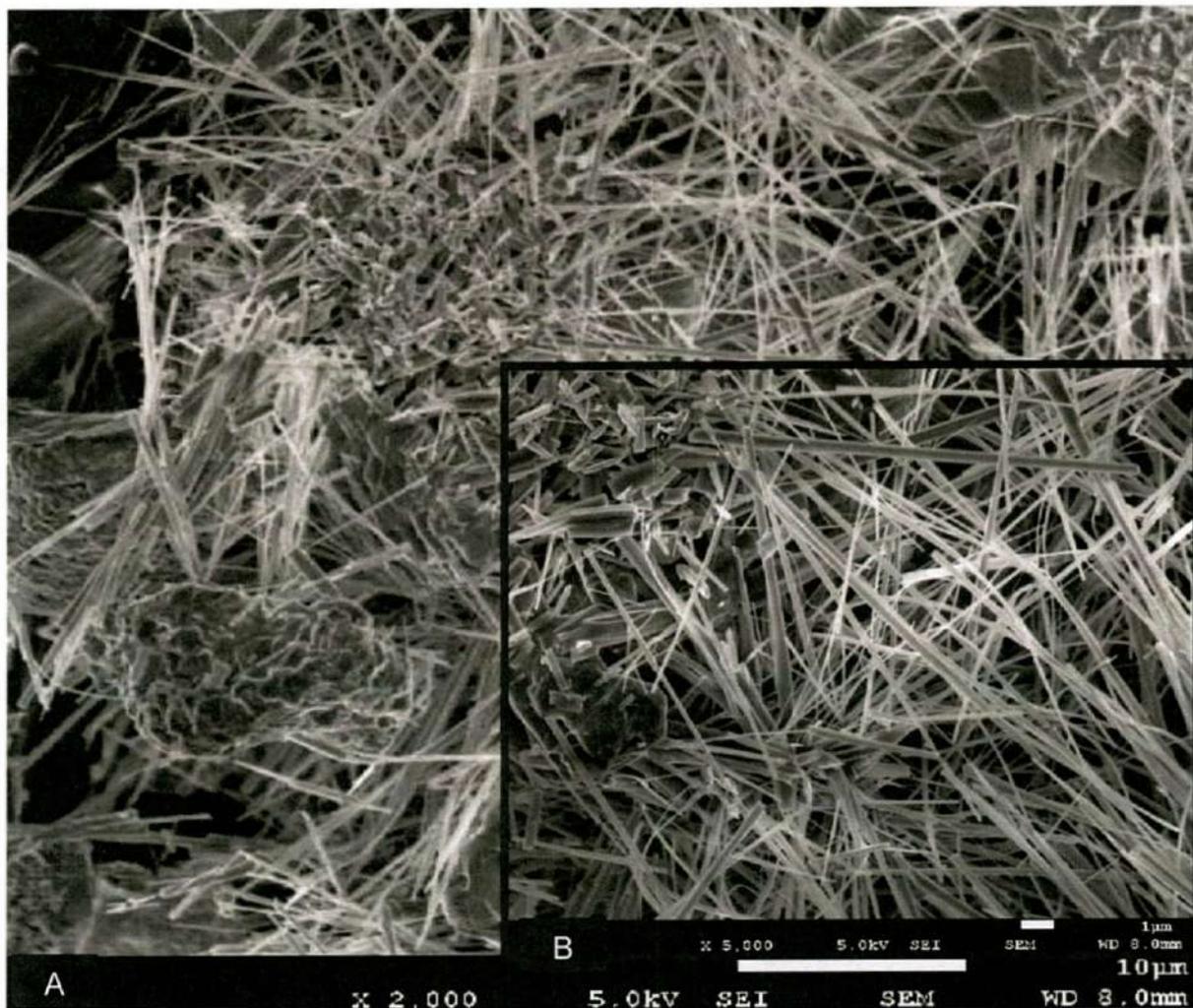


Figura 14. TiO_2 con 5.0 % de dopante, 14A ampliación a 2000 X, 14B ampliación a 5000 X.

5.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

Las muestras del dióxido de titanio puro y dopado procesado fueron preparadas para formar películas uniformes sobre sustratos de vidrio Corning y poder realizar el análisis de transmitancia. La Figura 15 muestra los espectros de transmitancia correspondientes a las muestras de TiO_2 puro y dopado, en el rango de longitudes de onda de 325 a 825 nm.

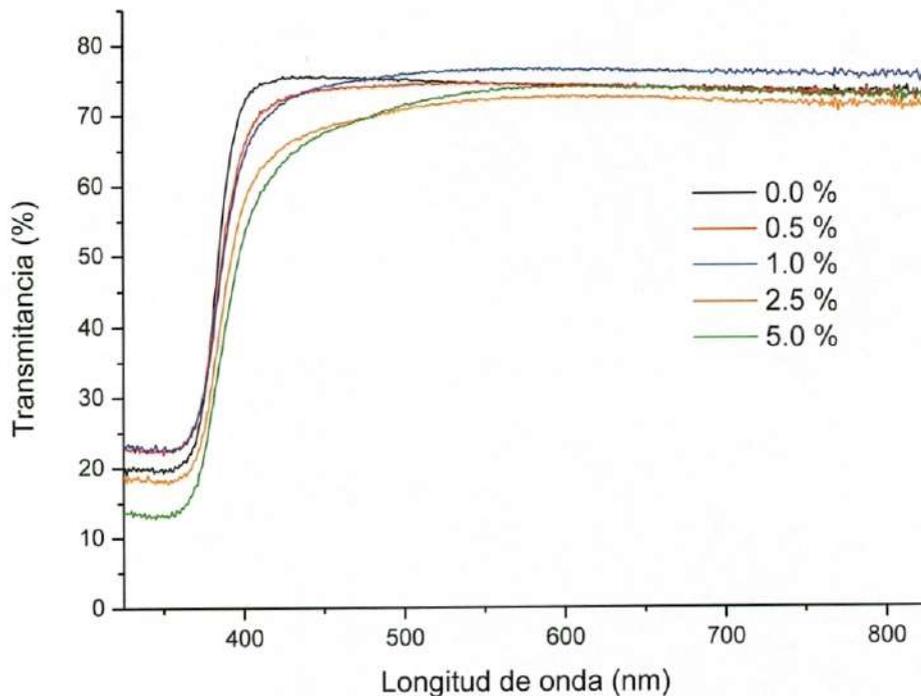


Figura 15. Espectros de transmittancia para titanio obtenido por DVQSIH con distintos porcentajes de dopante.

En general, se observa que la transmittancia de las muestras puras y dopadas presentan valores entre 72 y 75 % en el rango de longitudes de onda de 400 a 825 nm. Por otra parte, los espectros de todas las muestras exhiben un aumento abrupto en el porcentaje transmittancia arriba de los 360 nm con pequeñas variaciones en el punto en que se disparan estos valores. De acuerdo a estos resultados existe una relación directamente proporcional entre punto de inflexión y contenido de dopante.

Por otra parte, considerando la relación que existe entre la transmittancia y la absorbancia, dada por:

$$\text{Absorbancia} = 2 - \log(\text{Transmittancia})$$

fue posible determinar los espectros de absorbancia para las muestras puras y dopadas mismos que se presentan en la Figura 16.

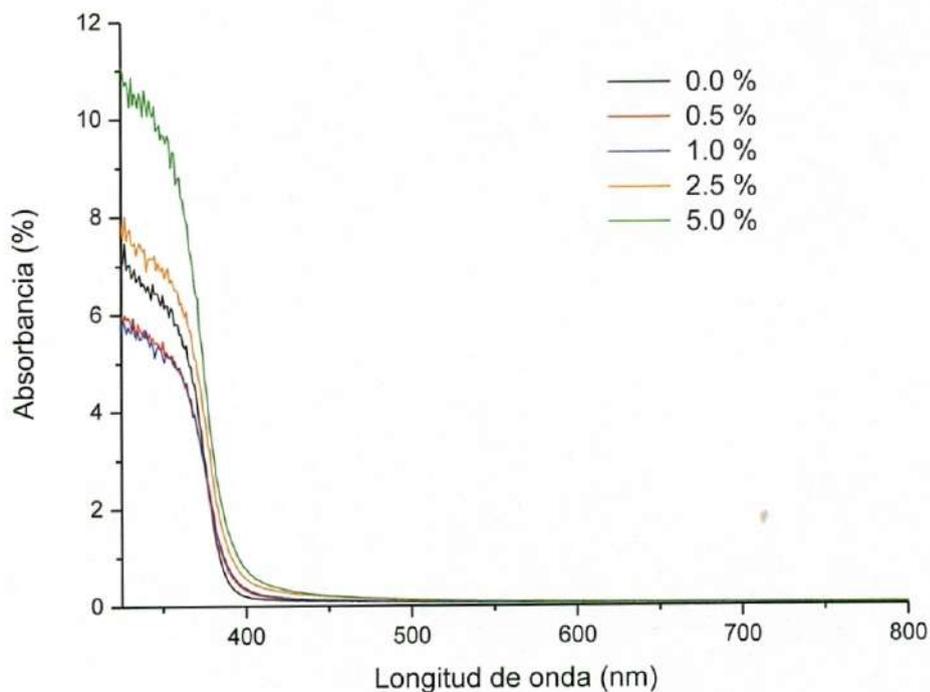


Figura 16. Curvas de la absorbancia contra la longitud de onda para los distintos porcentajes de dopante

En semiconductores, la relación que conecta la absorbancia con la energía de fotones incidente y el ancho de banda prohibida está dada por la relación Tauc (Cardona 2010) (X. Zhu 2011).

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, A es una constante, y E_g es ancho de banda prohibida.

La Figura 17 corresponde a la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ (también llamada gráfica de Tauc), donde la intersección de la gráfica en el eje X proporciona el valor del ancho de banda prohibida.

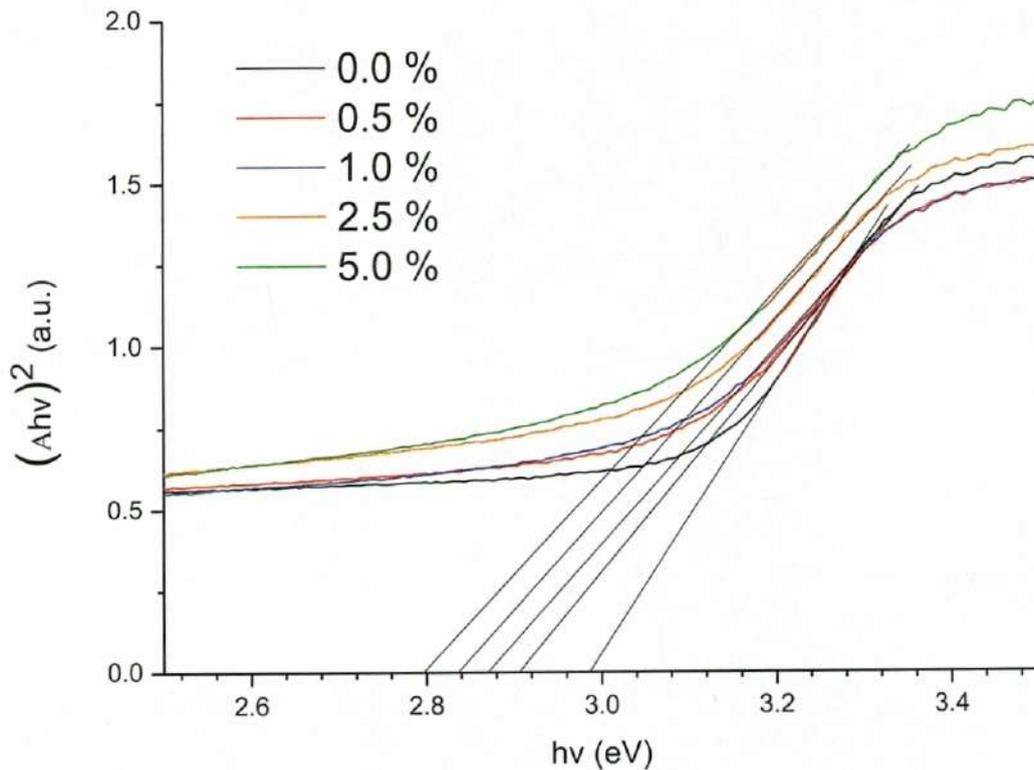


Figura 17. Grafica de Tauc.

En la Tabla IV se muestra un resumen de los valores obtenidos del ancho de banda prohibida a partir de las gráficas de Tauc para las muestras de TiO_2 puro y dopado.

Tabla IV. Valores de ancho de Banda prohibida respecto al dopante.

Concentración de dopante (% at.)	Ancho de banda prohibida (eV)
0.0	2.99
0.5	2.91
1.0	2.87
2.5	2.84
5.0	2.80

Analizando los valores de ancho de banda prohibida obtenidos, se observa que conforme aumenta el porcentaje del dopante de europio en el dióxido de material disminuye el ancho de banda prohibida, esto quiere decir que el europio está haciendo que se comporte más conductor.

CONCLUSIONES

Tomando en cuenta los estudios mostrados anteriormente se establecen las siguientes conclusiones:

- Se demuestra que es posible sintetizar semiconductores de óxido de titanio sin y con impurezas de europio mediante la técnica DVQSIH.
- Se estableció la evolución química y estructural de la titania sin y con impurezas de europio obtenidos por la técnica DVQSIH. Así mismo, se determinó el comportamiento óptico y los valores de ancho de banda prohibida para los materiales semiconductores puros y dopados resultantes.
- Se determinó el efecto de la concentración de impurezas de europio sobre las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida y se estableció que el incremento en la concentración de impurezas de europio en el dióxido de titanio genera cambios mínimos en rangos de absorbancia y transmitancia. Mientras que los valores de ancho de banda prohibida pueden modularse en el rango de 2.99 (dióxido de titanio puro) a 2.80 eV (en muestra con máxima concentración de europio) al incrementar la concentración de impurezas de europio hasta el 5.0 % atómico.
- Las nanopartículas del dióxido de titanio con y sin impurezas de europio obtenidos mediante DVQSIH exhiben un ancho de banda prohibida en el rango de 2.99 a 2.80 eV y un ancho de banda óptico que comprende en el rango visible, lo cual lo convierte en un candidato para posibles aplicaciones en celdas solares.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Se recomienda utilizar tiempos de procesamiento más largos para evitar la presencia de fase intermedias (K_3TiOF_5) y lograr la completa transformación del precursor de K_2TiF_6 en dióxido de titanio mediante el proceso de DVQSIH.
- Como trabajo futuro, se propone el uso del óxido de titanio como semiconductor para la implementación de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales (extractos vegetales) y sintéticos basada en la estructura presentada en la Figura 18:

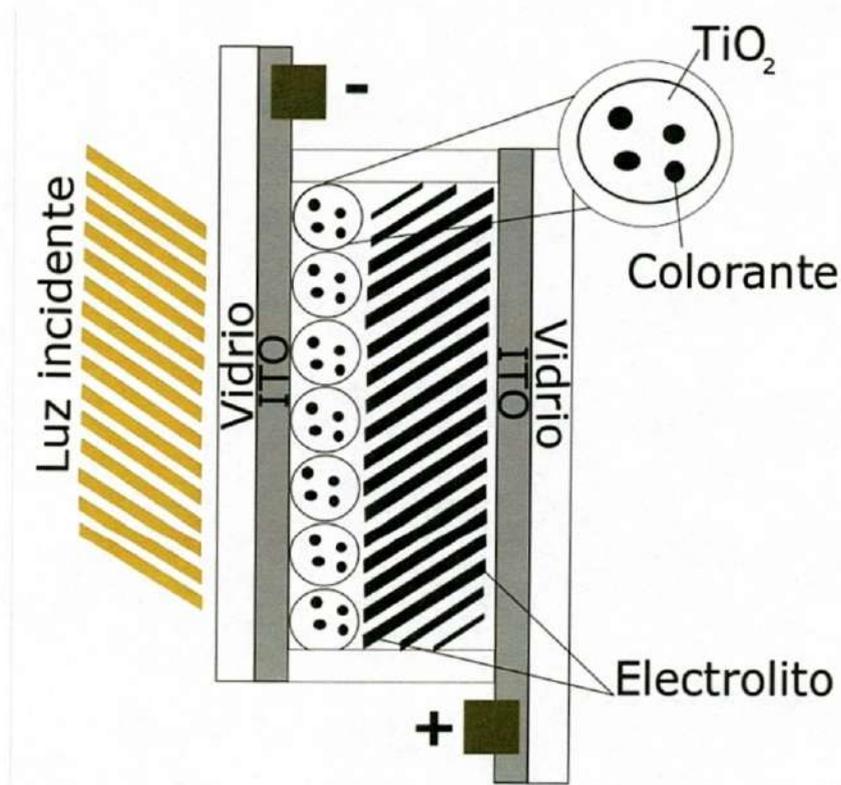


Figura 18. Estructura propuesta para la celda solar sensibilizada por colorante.

- Optimización para conseguir una mayor eficiencia de una celda solar sensibilizada por colorante variando el colorante a utilizar ya sea orgánico e inorgánico, el tipo de electrolito, tamaño y la morfología de las nanopartículas implementadas.

REFERENCIAS

- A.L. Leal-Cruz, M.I. Pech-Canul. «In Situ Synthesis of Si₃N₄ from Na₂SiF₆ as a Silicon Solid Precursor.» *Mat. Chem. Phys.* 98 (2006): 27-33.
- Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev and Khachatur V. Manukyan. «Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials .» *Chemical Reviews*, 2016: 14493-14586.
- Cardona, P. Y. Yu and M. *Fundamentals Of Semiconductors: Physics and Materials Properties 4th ed.* Springer, 2010.
- Champeaux, V. S. TeodorescuM. G. BlanchinC. GaraponC. «XTEM study of Al doped TiO₂ anatase epitaxial films deposited on MgO by pulsed laser deposition.» *Journal of Materials Science*, 1999: 5469-5476.
- Choy, K.L. «Chemical vapour deposition of coatings.» *Progress in materials science*, 2003.
- D. Mendoza-Amaya, P. Salas, C. Ángeles-Chávez, R. Pérez-Hernández and V. M. Castaño. «Cacterizacion Microestructural de TiO₂ Para Aplicaciones Termoluminiscentes.» *Rev. Mex. Phys*, 2004: 12-16.
- Dae-Yong Son, Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. «11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An.» *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014: 16567-16573.
- E. Zaleta Alejandro, M. G. Zapata Torres, M. García Hipólito. «Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO₂ impurificadas con Eu³⁺ sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.» *Simposio de Tecnología Avanzada*, 2009: 33.
- Elvira M. C. Fortunato, a) Pedro M. C. Barquinha, Ana C. M. B. G. Pimentel,. «Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room.» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2004: 2541-2543.
- Esteve, V. *El metodo de rietveld.* Universitat jaume, 2014.
- García, Ma. Luisa Ramón. *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5.* Manual, México: Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- Howe, Brent Fult and James. *Trasmission electron microscopy and diffractometry of materials.* Springer, 2008.

- J. C. Azorín Vega, J. Azorín-Nieto, M. A. García Hipólito and T. Rivera Montalvo. «Thermoluminescence Properties of TiO₂ Nanopowders.» *Radiation Measurement*, 2007: 613-616.
- J. Manuel Vilardy, Jorge Salleg, Ricardo Torres, Cesar Torres Moreno. «Obtención Experimental y Simulación Digital de la Ley de Bragg.» *Revista Colombiana de Física*, 2006: 597-600.
- Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Iván Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith and Robin J. Nicholas. «Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells .» *ACS Publications*, 2013: 724-730.
- Jaeger, Richard. *Diseño de circuitos microelectronicos segunda edición*. MCGRAW-HILL, 2005.
- Jones, Nicola. *Nature*. 29 de Enero de 2014. <http://www.nature.com/news/crystallography-atomic-secrets-1.14608> (último acceso: 29 de Noviembre de 2017).
- Kortov, V. S. «Nanophosphors and Outlooks for their use in Ionizing Radiation Detection.» *Radiation measurement* 45 (2010): 512-515.
- Leal-Cruz, A. L. «Synthesis and Characterization of Silicon Nitride Reinforcements by Thermal Decomposition of Na₂SiF₆ in nitrogen Containing Atmosphere.» *Tesis*. Cinvestav Saltillo, Saltillo Coah, 2004.
- Livage J., Henry M. y Sanchez C. «Sol-Gel Chemistry of transition metal oxides.» *Progress in solid state chemistry*, s.f.
- Maximilian, Lackner. *Combustion Synthesis*. Austria: Bentham ebooks, 2009.
- Mohamed S. Ahmed a, Yosry A. Attia. «Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water.» *Journal of Non-Crystalline Solids* , 1995.
- Nashelsky, Robert L. Boylestad y Louis. *Electronica: teoria de circuitos y dispositivos electronicos*. pearson, 2009.
- P. F.ÁlvarezMonsalvea, V.A. GranadilloMorán, L.C.DíazChacón y O. J.Herrera. «Empleo Del Analisis De Imágenes Obtenidas Por Microscopía.» 2011: 141-146.

- Ponce Cabrera, Luis Vidal. «El Instituto Politécnico Nacional.» *El Instituto Politécnico Nacional*. 7 de oct de 2015.
<http://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/21705>.
- Q. G. Zeng, Z. J. Ding, Z. M. Zhang. «Synthesis, structure and optical properties of Eu³⁺/ TiO₂ nanocrystals at room temperature.» *ournal of Luminescence* , 2006.
- R. Mendoza-Perez, , J. Aguilar Hernandez , G. Contreras-Puenteb y J. Sastre-Hernandez ´. «Estudio comparativo de la degradacion de celdas solares de CdTe con CdS.» *Revista Mexicana de Fisica*, 2012: 397-403.
- Rajendran, R. Vijayalakshmi and V. «Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods.» *Scholars Research Library*, 2012: 1183-1190.
- S. A. Gallardo-Heredia, M. I. Pech-Canul, M. A. Pech-Canul, A. L. Leal-Cruz, J. C. Rendón-Ángeles y G. C. TiburcioMunive. «Optimization of AlF₃ Film/Coating Deposition on Aluminum Thin Sheets Using The Taguchi Method.» *XX Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. Hermosillo, Sonora, México, 2011.
- SKOOG, D.A., y Holler F. James Leary J.J. *Principios de analisis instrumental 5° edicion*. McGraw-Hill , 1998.
- Skoog, Douglas A. *Fundamentos de quimica analitica*. cengage learnig, 2014.
- V., Luis M. Carballo S. y Hugo M. Galindo. «Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina.» *Ingenieria e investigacion*, nº 48 (Diciembre 2001): 57-63.
- Vinod Kumar, Sanjay kumar Swami, Anuj Kumar, O. M. Ntwaeabrowa. «Eu³ doped down shifting TiO₂ layer for efficient dye-sensitized solar cells.» *Journal of colloid and interface science*, 2016.
- X. Zhu, J. Wang, D. Nguyen, J. Thomas, R. A. Norwood, and N. Peyghambarian. «Linear and Non-linear optical properties of Co₃O₄ nanoparticles-doped polyvinyl-alcohol thin films.» *Opt. Mater. Express*, 2011: 103-110 .
- Yen, Ming-Kwei Lee and Chih-Feng. «InP Schottky Barrier MOSFET with TiO₂/Al₂O₃ asGate Oxide .» *IEEE Computer society*, 2014: 573-576.
- ZILI XU, QIUJING YANG, CHAO XIE, WEIJUN YAN, YAUGUO DU. «Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO₂ nanoparticles .» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2005: 1539-1541.