



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

Facultad de Química

Películas delgadas de V_2O_5 modificado con Ag depositadas utilizando configuraciones alternativas basadas en plasmas de ablación láser para su aplicación en sistemas fotocatalíticos

T E S I S

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

FERNANDO GONZÁLEZ ZAVALA

Dirigida por:

Dra. Dora Alicia Solís Casados
Dr. Luís Escobar Alarcón
Dr. Emmanuel Haro Poniatowski



Toluca Estado de México, septiembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y a la Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa (UAM-I) por las facilidades otorgadas para los estudios de doctorado.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para los estudios de Doctorado y Beca Mixta con número de becario CVU 325795 y al financiamiento a través de los proyectos CB-168827 y CB-240998

A la SIEA por la beca otorgada Movilidad Estudiantil de Estudios Avanzados 2016

Resumen

En este trabajo de investigación doctoral, se proponen tres configuraciones no convencionales de la técnica de ablación láser para preparar películas delgadas basadas en óxido de vanadio modificadas con diferentes cantidades de plata de manera controlada. A pesar de que la técnica de ablación láser ha sido ampliamente utilizada para preparar películas delgadas de una amplia gama de materiales, es una técnica poco adecuada para preparar películas delgadas formadas por materiales de diferente naturaleza, como es el caso de los denominados compositos. Con el propósito de contribuir a resolver este problema, se ha propuesto utilizar tres configuraciones alternativas basadas en ablación láser; en dos de las configuraciones propuestas se hacen interaccionar dos plasmas producidos simultáneamente a partir de materiales diferentes, en un caso, los plasmas se propagan en direcciones paralelas, en el otro, se utiliza una configuración de blancos múltiples, mientras que en el tercero se combina el plasma de ablación con un vapor producido por evaporación térmica. Con estas configuraciones se han preparado películas delgadas de óxido de vanadio con diferentes contenidos de plata que dan lugar a óxido de vanadio, así como diferentes vanadatos de plata en algunos casos decorados con nanopartículas de plata. Se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas delgadas obtenidas con las diferentes configuraciones en la degradación de una solución de verde de malaquita empleando luz solar simulada con buenos resultados. Es importante mencionar que, hasta donde sabemos, los materiales obtenidos no han sido preparados utilizando estas configuraciones experimentales, lo que le confiere a este trabajo de tesis originalidad.

Abstract

In this doctoral research, three no-conventional configurations of the laser ablation technique for preparing thin films based on vanadium oxide modified with different amounts of silver in a controlled way are proposed. In spite of the fact that the laser ablation technique has been widely used to prepare thin films of a wide range of materials, it is not a suitable technique for preparing thin films formed by materials of different nature, as is the case of the so-called composites. In order to contribute to solving this problem three alternative configurations based on laser ablation have been proposed; two of them are based on the interaction of two plasmas produced simultaneously from different target materials, in one case, the plasmas are propagated in parallel directions, while the other is a configuration of multiple targets; the third configuration combines a plasma produced by laser ablation with a vapor produced by thermal evaporation. With these configurations, thin films of vanadium oxide with different silver contents that produce vanadium oxide, as well as different silver vanadates, in some cases decorated with silver nanoparticles, have been prepared. The photocatalytic activity of the obtained thin films using the proposed configurations was tested in the degradation of a Malachite green dye solution using sunlight simulated with good results. It is important to mention that, to our best knowledge, the obtained materials have not been prepared using these experimental configurations, which confers originality to this thesis work.

CAPÍTULO 1	8
1.1 ANTECEDENTES	9
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	12
1.3 OBJETIVOS	13
1.3.1 Objetivo general.....	13
1.3.2 Objetivos específicos.....	13
1.4. HIPÓTESIS.....	14
REFERENCIAS.....	15
CAPÍTULO 2	17
FUNDAMENTOS TEORICOS	17
2.1 FOTOCATÁLISIS.....	18
2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	18
2.3. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA.....	21
2.3.1 Masa del catalizador	21
2.3.2 Longitud de onda.....	21
2.3.3 Concentración inicial	21
2.3.4 Temperatura.....	22
2.3.5 Flujo radiante	22
2.3.6 Rendimiento cuántico	22
2.4 PENTOXIDO DE VANADIO (V_2O_5).....	23
2.5 PELÍCULAS DELGADAS	25
2.5.1 Ablación láser	26
2.5.1.1 Interacción láser-blanco.....	28
2.5.1.2 Expansión de las especies ablacionadas	29
2.5.1.3 Interacción especies energéticas/substrato	30
2.5.2 Diagnóstico del plasma	33
2.5.4. Ventajas y desventajas de ablación láser.....	35
2.6 DEPOSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE V_2O_5	36
2.6.1 Depósito mediante configuraciones alternativas	37
CAPÍTULO 3	45
3.1 ARREGLOS EXPERIMENTALES.....	46
3.1.1 Configuración de plasmas dobles y plasmas alternados.....	47
3.1.2 Configuración híbrida.....	49

3.2 Diagnóstico de los plasmas producidos	50
3.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	51
3.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	51
3.3.2 Análisis por colisión elástica hacia adelante	52
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido	55
3.3.4 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	56
3.3.5 Espectroscopía Raman	57
3.3.6 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-visible)	59
3.4.7 Evaluación de Actividad Fotocatalítica.....	60
CAPÍTULO 4	63
4.1 DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE V ₂ O ₅ POR ABLACIÓN LÁSER ..	64
4.1.1 Resultados y discusión	67
4.1.1.1 Caracterización composicional (XPS)	67
4.1.1.2 Caracterización estructural (Espectroscopía Raman)	70
4.1.1.3 Morfología superficial (SEM).....	73
4.1.1.4 Propiedades ópticas (UV-Vis).....	76
4.1.2 Conclusiones.....	77
4.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE V ₂ O ₅ :Ag POR ABLACIÓN LASER DE PLASMAS	
ALTERNADOS.....	79
4.2.1 Resultados y discusión	80
4.2.1.1 Caracterización composicional.....	80
4.2.1.2 Caracterización microestructural	81
4.2.1.3 Microscopía óptica	82
4.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido	83
4.2.1.5 Espectroscopía UV-Vis.....	84
4.2.1.6 Evaluación fotocatalítica	85
4.2.2 Conclusiones.....	86
4.3 PELÍCULAS DELGADAS DE V ₂ O ₅ :Ag DEPOSITADAS POR PLASMAS PARALELOS.....	87
4.3.1 Resultados y discusión	88
4.3.1.1 Caracterización del plasma	88
4.3.1.2 Caracterización composicional.....	89
4.3.1.3 Espectroscopía Raman	91

4.3.1.4 Caracterización morfológica.....	92
4.2.1.5 Evaluación fotocatalítica	93
4.2.2 Conclusiones.....	95
4.4 PELÍCULAS DELGADAS DE V ₂ O ₅ :Ag DEPOSITADAS POR CONFIGURACIÓN HÍBRIDA	96
4.4.1 Resultados y discusión	98
4.4.1.1 Caracterización composicional.....	98
4.4.1.2 Caracterización Raman.....	99
4.4.1.3 Caracterización morfológica.....	100
4.4.1.4 Caracterización óptica	101
4.4.1.5 Evaluación fotocatalítica	102
4.4.2 Conclusiones.....	103
REFERENCIAS.....	104
Contribuciones	105
Participaciones en congresos.....	106

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El estudio de la degradación de compuestos orgánicos disueltos en aguas residuales ha tenido un papel importante en los últimos años en el desarrollo ecológico de las áreas industriales, debido a que la descomposición de las cadenas orgánicas expuestas a la luz solar (fotólisis) llega a tomar varios días para lograr su completa mineralización, limitando así la cantidad diaria de agua de descarga de los procesos industriales que puede ser tratada [1]. Un método utilizado para acelerar la descomposición de compuestos orgánicos ha sido la fotocatalisis, siendo actualmente un reto sintetizar materiales semiconductores que sean activos cuando son irradiados con luz visible, de tal manera que se pueda aprovechar la luz solar de que se dispone de manera natural para su activación.

El proceso de degradación fotocatalítica es conceptualmente muy simple, consiste en irradiar un sólido semiconductor de tipo calcogenuro (óxido o sulfuro) con fotones que tengan energía igual o mayor a la energía de banda prohibida o band gap (E_g) del semiconductor para generar un par hueco-electrón. La absorción de fotones resulta en el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, produciéndose un par electrón-hueco en forma de un electrón libre en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, que son sitios catalíticamente activos y darán inicio a las reacciones de degradación. Estos portadores de carga migrarán a la superficie del semiconductor produciendo reacciones en la interface semiconductor/electrolito con las especies en solución oxidando y/o reduciendo a las moléculas orgánicas contaminantes presentes [2].

El material fotocatalizador de uso más común ha sido el dióxido de titanio (TiO_2) en forma de polvo, debido a sus propiedades físicas y químicas que lo hacen el fotocatalizador ideal; sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por su baja eficiencia cuántica y su relativamente alto valor de ancho de banda prohibida, de 3.2 eV para la fase anatasa, lo que significa que solo se promoverá la formación de pares electrón-hueco irradiándolo con luz de longitudes de onda menores o iguales a 387 nm, es decir, luz ultravioleta [3]. Se debe mencionar que el espectro de radiación solar que llega a la superficie de la tierra solo contiene aproximadamente el 5% de esta radiación UV, por lo que en los últimos años se ha dedicado mucho trabajo de investigación alrededor del mundo para reducir el ancho de banda del TiO_2

mediante diferentes estrategias como el dopado con metales de transición, con no-metales, acoplándolo con otros semiconductores de menor ancho de banda, así como sensibilizándolo utilizando colorantes, logrando que sea fotoactivo con luz visible [4].

Otra vertiente en la búsqueda de fotocatalizadores activos con luz solar, ha sido explorar materiales alternativos con menor energía de banda prohibida, particularmente, una alternativa al uso de TiO_2 como fotocatalizador es el pentóxido de vanadio (V_2O_5), el cual tiene una energía de banda prohibida de 2.8 eV, por lo que puede ser activado con luz de longitudes de onda $\lambda \leq 571$ nm y se ha probado que es un eficiente fotocatalizador bajo irradiación con luz visible [5]. El pentóxido de vanadio es bien conocido como catalizador en procesos de oxidación, en las últimas dos décadas ha sido de gran interés debido a sus propiedades físicas, haciéndolo un compuesto que podría incorporarse en muchas aplicaciones tecnológicas y científicas [6]. Estas aplicaciones incluyen componentes electrónicos, electrocrómicos y optocrómicos, conmutadores optoelectrónicos, sensores, memorias ópticas, microbaterías recargables y ventanas inteligentes [7, 8].

De estudios que anteceden a este trabajo se ha obtenido V_2O_5 en forma de polvos por técnicas químicas como la síntesis hidrotérmica y la síntesis asistida por surfactantes, siendo un hallazgo importante de mencionar que uno de los problemas más importantes del V_2O_5 es que es soluble en medio acuoso, lo cual limita su aplicación en el tratamiento de aguas residuales, por lo que resultó fundamental estudiar este problema modificando el V_2O_5 con algún metal como Ag, Bi o Fe para formar compuestos insolubles en medio acuoso como los compuestos tipo bronce [9] y los del tipo vanadato [10], donde se aislaron las fases cristalinas insolubles en medio acuoso, observándose una buena respuesta en la actividad fotocatalítica usando luz solar simulada, alrededor de 70.80% de degradación del colorante verde de malaquita en 3 h de reacción usando una relación 12:1 de catalizador:volumen tratado, siendo en algunos casos un factor importante la dificultad de separar el catalizador del sistema de reacción. Una solución a la problemática de remoción del catalizador del medio de reacción es usar materiales basados en V_2O_5 como es el caso de los vanadatos de plata, AgVO_3 , Ag_3VO_4 , que se ha mostrado son buenos fotocatalizadores con luz visible [11-14], en forma de película delgada, lo cual conlleva ventajas adicionales, evitando los problemas de recuperación del material de la solución, así como el uso de cantidades de

catalizador 10 veces menores que en el caso de catalizadores en forma de polvo e incluso hemos probado que en forma de película delgada con espesores de decenas a algunas centenas de nanómetro disminuye notablemente su solubilidad en medio líquido, lo cual puede atribuirse a las dimensiones en la escala nanométrica a que se lleva el material. Es importante recordar que los materiales fabricados con dimensiones en el rango de los nanómetros exhiben propiedades estructurales y reactividades químicas en algunos casos únicas. Es bien sabido que la reducción en tamaño de las nanopartículas de V_2O_5 produce una respuesta catalítica más eficiente debido a que se incrementa la razón superficie-volumen y los átomos superficiales tienen una menor coordinación de enlace; así, a mayor área activa del catalizador más eficiente es la reacción [15]. Esto también resulta en un cambio de las propiedades físicas, lo que abre otro campo para la explotación de este tipo de nanoestructuras.

Se pueden producir películas delgadas de V_2O_5 por medio de una amplia variedad de técnicas de depósito, tanto físicas como químicas. Las principales dificultades durante la fabricación de este tipo de películas delgadas están asociadas con la deficiencia del oxígeno en la red cristalina del V_2O_5 cuando es calentado a temperaturas que sobrepasan su punto de fusión (690 °C) en una atmósfera reductora o al vacío, lo que resulta en películas deficientes en oxígeno o en fases reducidas. La inestabilidad de dichas fases y los desórdenes morfológicos dan como resultado un pobre desempeño catalítico, presentando un problema tecnológico ya que para que se empleen las películas delgadas como catalizadores es necesario que tengan estequiometrías, microestructuras y morfologías controladas [16].

El depósito de películas delgadas por medio de la técnica de ablación láser, también conocida como Depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) ha demostrado que permite obtener películas delgadas de V_2O_5 de buena calidad cristalina presentado un mejor desempeño en comparación con películas delgadas producidas por medio de técnicas convencionales. Adicionalmente, se debe mencionar que la tecnología emergente para el depósito de películas delgadas utilizando la técnica de ablación láser ha resultado ser una herramienta poderosa y versátil para preparar películas delgadas de materiales difíciles o imposibles de producir por las técnicas convencionales de depósito físico en fase vapor [17].

Una de las grandes ventajas de la ablación láser, es su versatilidad para establecer diferentes configuraciones experimentales con el propósito de controlar de manera simple algunas de las propiedades de los materiales preparados. Particularmente, como se mostrará en este trabajo de tesis, permite preparar películas delgadas basadas en óxido de vanadio modificadas con diferentes cantidades de plata lográndose un buen control en algunas propiedades de interés para su aplicación en fotocatalisis.

Para evaluar el desempeño de los materiales fotocatalíticos algunos investigadores han reportado la degradación usando diferentes moléculas orgánicas como modelo representativo, siendo las más reportadas algunos colorantes como el azul de metileno [18], azul índigo, cristal violeta [19], rodamina B [20] y verde de malaquita [21], y en diversos casos se ha reportado la actividad fotocatalítica en la degradación de fármacos entre los que destacan los antiinflamatorios no esteroideos (AINES) [22], como el paracetamol, naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco, las cuales han sido de interés por contar con numerosas industrias químicas y farmacéuticas en el mundo que contaminan los mantos acuíferos.

En esta propuesta de investigación doctoral, se plantea utilizar configuraciones no-convencionales de ablación láser para preparar películas delgadas basadas en V_2O_5 al que se le incorporará como elemento adicional Ag de manera controlada, lo que permitió preparar diferentes sistemas con buena respuesta fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos utilizando luz solar.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas se ha visto un incremento en la contaminación de agua potable, producto de la actividad humana, por compuestos orgánicos no convencionales denominados contaminantes emergentes, estos contaminantes del agua pueden ser moléculas inorgánicas u orgánicas como la materia orgánica disuelta, los colorantes, pesticidas, herbicidas, surfactantes, aditivos, fármacos y productos de cuidado personal, los cuales no pueden ser removidos y/o degradados por métodos convencionales en las plantas de tratamiento de agua. La investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para atacar esta problemática ha sido tema de investigación de varios grupos de investigación alrededor del mundo, unas de las tecnologías más prometedoras para la degradación de estos compuestos orgánicos disueltos en agua son los denominados procesos avanzados de oxidación (PAO). Estas tecnologías se

definen como métodos oxidativos basados en la acción de especies altamente reactivas como son radicales hidroxilo y superóxido, estas especies promueven la oxidación y mineralización de moléculas orgánicas. No obstante que esta es una propuesta prometedora los materiales de que se dispone tradicionalmente como fotocatalizadores son semiconductores con energías de banda prohibida de alrededor de 3.2 eV lo cual los hace poco susceptibles de ser excitados con luz visible, motivo por el cual se requiere de investigar nuevos materiales o materiales modificados con energías de banda prohibida que permitan aprovechar la luz solar para su activación. Es importante señalar que estudiar técnicas para preparar materiales novedosos, así como caracterizar de manera adecuada los materiales obtenidos es un problema fundamental de investigación básica, por lo que la contribución de este trabajo radica en proponer algunas variantes en una metodología novedosa para la preparación de materiales fotocatalíticos basados en óxido de vanadio modificados con plata y que ya ha sido reportado que presentan importante respuesta fotocatalítica para la degradación de moléculas orgánicas como lo es el colorante verde de malaquita y que además son activos con luz solar.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 Objetivo general.

Obtener y caracterizar películas delgadas de V_2O_5 y V_2O_5 modificado con plata ($V_2O_5:Ag$) depositadas por medio de técnicas basadas en plasmas producidos por ablación láser, con aplicaciones potenciales como fotocatalizadores para la degradación de compuestos orgánicos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de V_2O_5 y V_2O_5 modificado con Ag con composición variable utilizando configuraciones no-convencionales de la técnica denominada PLD.
- Obtener películas delgadas de V_2O_5 y V_2O_5 modificado con Ag con composición variable utilizando una técnica de depósito híbrida combinando ablación láser y evaporación térmica.
- Caracterizar el plasma de ablación láser utilizado para realizar los depósitos.
- Caracterizar las propiedades físicas de las películas obtenidas.

- Evaluar la degradación fotocatalítica de diferentes compuestos orgánicos utilizando luz solar, empleando como catalizadores las películas delgadas obtenidas.

1.4. HIPÓTESIS

La incorporación controlada de Ag para modificar V_2O_5 utilizando técnicas de depósito no-convencionales de ablación láser permitirá obtener materiales con mejor desempeño fotocatalítico respecto al V_2O_5 para la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

REFERENCIAS

- [1] C. Min Teh, A. Rahman Mohamed, *J. Alloys Compd.*, 509, 1648–1660, 2011.
- [2] Rodriguez, J. B., *Solar Destoxification*, Unesco, 2003
- [3] L. Escobar Alarcón, J. Pérez-Álvarez, D. A. Solís-Casados, Enrique Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril. *Appl. Phys. A*, 110, 909-913, 2013.
- [4] Yun Hu, Xu Song, Shumei Jiang, Chaohai Wei, *Chem. Eng. J.*, 274, 102–112, 2015
- [5] Hai Long Fei, H. J., *Solid State Sci.*, 1276-1284, 2008
- [6] S Surnev, M.G Ramsey, F.P Netzer, *Prog. Surf. Sci.*, 73, 117-165, 2003.
- [7] M. Weckhuysen, D. K., *Catal. Today*, 25-46, 2003
- [8] D. Wruck, S. R., *Thin Solids Films*, 79-86, 1989
- [9] Lizbeth Serrato García, “Síntesis y Caracterización de Materiales Fotocatalíticos Basados en V₂O₅ Modificados con Ag”, UAEM, tesis de maestría presentada el 3 de Diciembre de 2015
- [10] Lizbeth Guadalupe Delgado Pomposo, “Síntesis, caracterización y evaluación de actividad catalítica de foto catalizadores basados en estructuras tipo vanadato de plata y hierro” UAEM, tesis de licenciatura en progreso, 2017
- [11] Zhao Wei, Liang Feng, Jin Zhi-Ming, Shi Xiao-Bo, Yin Peng-Hui, Wang Xue-Ren, Sun Cheng, Gao Zhan-Qi and Liao Liang-Sheng, *J. Mater. Chem. A*, 33, 2-13226, 2014.
- [12] Qing Zhu, Wan-Sheng Wang, Ling Lin, Gui-Qi Gao, Hong-Li Guo, Hong Du, and An-Wu Xu, *J. Phys. Chem. C*, 117, 5894, 2013.
- [13] Hui Xu, Huaming Li, Li Xu, Chundu Wu, Guangsong Sun, Yuanguo Xu and Jinyu Chu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10771, 2009.
- [14] Andrew Mills, Stephen Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol., A*, 108, 1, 1997.
- [15] Beke, S., *Thin Solid Films*, 1761-1771, 2011.
- [16] C.V. Ramana, R. S., *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2453-2458, 2004
- [17] H.S. Hwang, S.H. Oh, H.S. Kim, W.I. Cho, B.W. Cho, D.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 50, 485, 2004
- [18] Qing Zhu, Wan-Sheng Wang, Ling Lin, Gui-Qi Gao, Hong-Li Guo, Hong Du, and An-Wu Xu, *J. Phys. Chem. C*, 117, 5894, 2013
- [19] Zhao Wei, Liang Feng, Jin Zhi-Ming, Shi Xiao-Bo, Yin Peng-Hui, Wang Xue-Ren, Sun Cheng, Gao Zhan-Qi and Liao Liang-Sheng, *J. Mater. Chem. A*, 33, 2, 13226, 2014

- [20] Hui Xu, Huaming Li, Li Xu, Chundu Wu, Guangsong Sun, Yuanguo Xu and Jinyu Chu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10771, 2009
- [21] Solís-Casados, D. A.; Escobar-Alarcon, L.; Arrieta-Castaneda, A.; Haro-Poniatowski, E., *Mat. Chem. Phys.*, 11, 172, 2016
- [22] D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, L.M. Gómez-Oliván, E. Haro-Poniatowski, T. Klimova, *Fuel*, [dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.059](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.059), 2017

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 FOTOCATÁLISIS.

La fotocatalisis se puede definir como el incremento en la velocidad de una reacción química o su iniciación debido a la exposición a la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe fotones y participa en la transformación química de los participantes de la reacción. La fotocatalisis se basa en el uso de radiación electromagnética que incide sobre un material sólido, generalmente un semiconductor, capaz de absorber radiación con energía igual o mayor a la de su energía de banda prohibida, generando especies oxidantes y reductoras, que permiten la degradación parcial o completa de contaminantes hasta llevarlos a la mineralización total, transformándolos en CO₂ y H₂O.

La fotocatalisis se puede dividir en homogénea y heterogénea, dependiendo del estado de agregación de las fases presentes en el sistema de reacción; se denomina homogénea cuando el catalizador está en la misma fase que el sistema de reacción y heterogénea cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente que el sistema reaccionante, usualmente en los sistemas heterogéneos se tiene un catalizador sólido en un sistema reaccionante líquido.

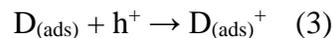
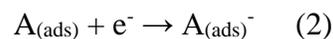
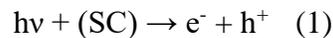
2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando un semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del ancho de banda prohibida (band gap; E_g) del semiconductor, ocurre la absorción de fotones que da como resultado el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dejando vacancias con carga positiva en la banda de valencia, denominadas “hueco”, dicho proceso conocido como formación de un par electrón-hueco es el primer paso fundamental en el proceso de la fotocatalisis. Los huecos se pueden mover a través del espacio por transferencia de un electrón a la vacancia, por lo tanto, se considera que los huecos tienen movilidad. Los semiconductores en los cuales los portadores de carga dominantes son los electrones se conocen como semiconductores de tipo-n; por su parte, aquellos en los cuales la mayoría de los portadores de carga son huecos, son llamados semiconductores de tipo-p. Para que un material semiconductor sea adecuado para ser utilizado en fotocatalisis, idealmente debe cumplir con las siguientes condiciones: tener una energía de banda prohibida lo menor

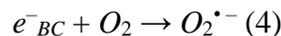
posible, de tal manera que pueda absorber luz visible como la del espectro solar, tener alta estabilidad química en solución, no ser tóxico, ser de bajo costo y de fácil adquisición.

El proceso general de catálisis heterogénea clásica puede considerarse que ocurre en tres etapas, que son: la adsorción de los reactantes en el sitio activo del catalizador, la reacción de los reactantes sobre la superficie catalítica y la desorción de los productos hacia el medio de la reacción (gas o líquido). La diferencia del proceso fotocatalítico con el proceso general de catálisis heterogénea está en la manera en que se activa el catalizador, se sustituye la activación térmica por una activación fotónica, esto es, utilizando luz. El mecanismo de activación en el proceso de fotocatalisis puede dividirse en las siguientes etapas: la adsorción de los reactantes en el catalizador, la absorción de los fotones por el sólido (no en los reactivos), la generación del par electrón-hueco, las reacciones de transferencia de electrones tales como la sorción de iones, la neutralización de cargas, la formación de radicales OH y las reacciones superficiales [1, 2].

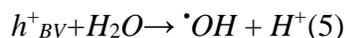
En resumen, el proceso de fotocatalisis requiere se irradie con fotones la superficie del semiconductor (1) como proceso fundamental de la formación de pares electrón-hueco, que migrarán a la superficie del semiconductor donde a su vez al reaccionar con el medio de reacción se llevará a cabo la transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras (2), mientras que el hueco positivo es transferido a una molécula donadora (3) de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



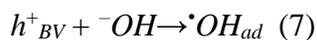
Otra posible ruta de reacción es la siguiente: el electrón foto-generado migra hacia la superficie del semiconductor, donde reacciona con el oxígeno adsorbido para formar el radical súper óxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (4)



Por su parte, los huecos también migran a la superficie del semiconductor, donde oxidan al agua formando radicales libres hidroxilo (5)



O bien, llegan a reaccionar con especies adsorbidas (R_{ads}) generando la especie reducida R^+ .



Los procesos discutidos anteriormente se encuentran resumidos de manera gráfica en la figura siguiente

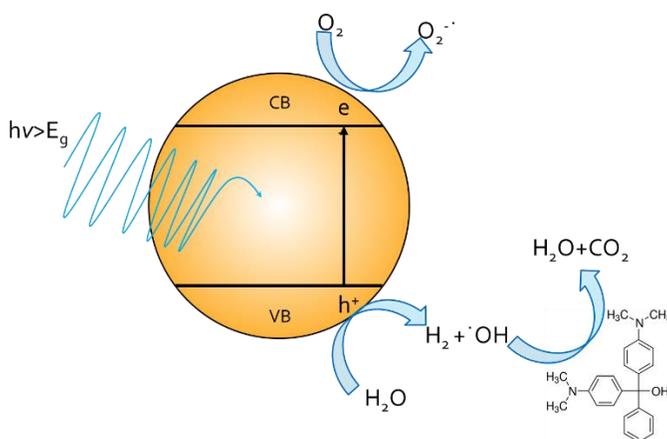


Figura 1. Proceso de fotocatalisis

Es importante señalar que la recombinación del par electrón-hueco, antes de que estas especies lleguen a interactuar con el medio acuoso, afecta fuertemente la actividad fotocatalítica con la liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido) normalmente en forma de calor, por lo que este es un problema por resolver; adicionalmente, dado que la luz solar es una fuente importante de energía, en un intento de usar como fuente de irradiación luz solar, es importante que el catalizador tenga una energía de banda prohibida menor a 3.0 eV, por lo que las investigaciones en este tema se han enfocado a desarrollar nuevos materiales semiconductores que puedan utilizarse como fotocatalizadores.

2.3. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA

2.3.1 Masa del catalizador

Ya sea que se trate de fotorreactores de flujo estáticos, de mezcla o dinámicos, se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador. Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de masa, la velocidad de reacción se nivela y se independiza de la masa. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible.

Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera en función de evitar un exceso inútil de catalizador y asegurar la mayor absorción de fotones.

2.3.2 Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía de la banda prohibida.

2.3.3 Concentración inicial

En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento e , ecuación (9), donde k es la verdadera constante de la velocidad, K es la constante del equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea.

$$r = k e = k (KC / (1+KC)) \quad (9)$$

Para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que 5×10^{-3} M, ($KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero.

2.3.4 Temperatura

A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación E_t , relativa a la verdadera constante de velocidad k ($k = k_0 \exp(-E_t/RT)$), es nula, mientras que la energía de activación aparente E_a a menudo es muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario. Sin embargo, a temperaturas muy bajas ($-40^\circ\text{C} \leq t \leq 0^\circ\text{C}$), la actividad disminuye y la energía de activación E_a se vuelve positiva y tiende al calor de adsorción de un producto final que se ha convertido en inhibidor. En contraste, a temperaturas altas ($t \geq 70-80^\circ\text{C}$) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa. La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción. Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20° y 80°C . Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos.

2.3.5 Flujo radiante

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ . Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, favoreciendo la recombinación electrón-hueco. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual r es proporcional a Φ .

2.3.6 Rendimiento cuántico

Se define como rendimiento cuántico a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, un Einstein es un mol de fotones). Esta es una definición cinética, que está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es igual a 1. Puede variar en un rango amplio

según la naturaleza del catalizador, las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T , m , etc.), y en especial la naturaleza de la reacción considerada.

Sin embargo, dentro de las reacciones de fotocatalisis es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, debido a que la luz no sólo se absorbe, sino que se dispersa; por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente [3].

2.4 PENTOXIDO DE VANADIO (V_2O_5).

Dados los diferentes estados de oxidación que presenta el vanadio, el V_2O_5 es un excelente catalizador debido a su rica y diversa composición química que se basa en dos factores: la variedad de los estados de oxidación del vanadio, que van desde 2^+ hasta 5^+ , se pueden formar una amplia variedad de óxidos de vanadio, que incluyen óxidos con mezcla de valencias conteniendo dos estados de oxidación, como el V_6O_{13} , que contiene V^{5+} y V^{4+} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (como son V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , etc.) que contienen especies V^{4+} y V^{3+} , como se ilustra a continuación.

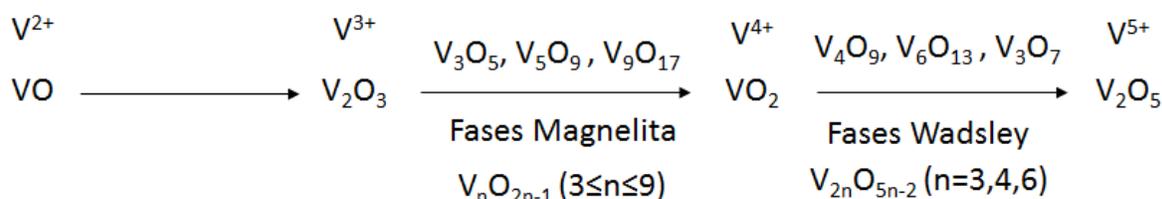


Figura 2. Evolución de los óxidos de vanadio

La mezcla de óxidos de valencia se forma al introducir defectos del tipo de vacancias de oxígeno. Si el número de vacancias de oxígeno excede un cierto valor, las vacancias tienden a correlacionarse y forman planos cristalográficos; es decir, las vacancias se asocian a lo largo del plano y son subsecuentemente eliminadas por la reorganización de las unidades coordinadas de V-O. El resultado es una serie de óxidos con estequiometrias relacionadas, como en las fórmulas de fases de Magnéli, con V_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 9$) y de Wadsley con $V_{2n}O_{5n-2}$ ($n = 3, 4, 6$) [4]. Debe mencionarse que las fases termodinámicamente estables son solo el VO_2 , V_6O_{13} y V_2O_5 y dado que el V_2O_5 es el óxido saturado (mayor estado de oxidación), es por lo tanto el más estable en el sistema V-O. Esta riqueza estructural permite la existencia

de una gran diversidad de iones de oxígeno con coordinación diferente que proporcionan un importante ingrediente en el control físico y químico de las propiedades superficiales. Debido a su estructura laminar, es un material prometedor en sistemas de almacenamiento de energía y presenta una alta capacidad de almacenamiento iónico.

El V_2O_5 cristaliza en una celda unitaria de estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial P_{mmm} con parámetros de red $a = 11.510\text{\AA}$, $b = 3.563\text{\AA}$ y $c = 4.369\text{\AA}$. Tiene una estructura laminar la cual está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, las cuales comparten sus esquinas, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en un octaedro coordinado VO_6 en el que el oxígeno presenta tres tipos de enlaces con distancias de enlace V-O diferentes. El ion vanadio está ligeramente desplazado del plano basal hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace $V = O$ (O^V) fuerte y corto de 1.57\AA . La distancia V-O (O^V) en dirección opuesta es mucho más larga (2.79\AA). Los cuatro enlaces V-O están localizados en el plano basal con distancias entre 1.78\AA a 2.02\AA (O_C y O_B) como se muestra en la figura 3 [5].

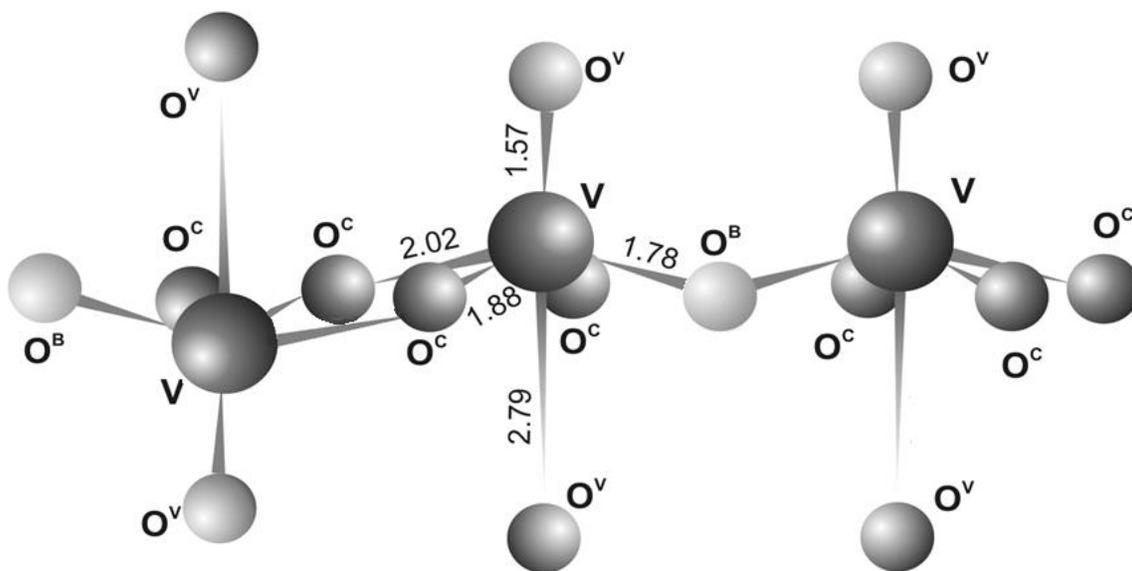


Figura 3. Vista en perspectiva de dos celdas de V_2O_5 .

Los átomos de vanadio están representados como esferas grises y los átomos de oxígeno como esferas color gris claro.

2.5 PELÍCULAS DELGADAS

Las propiedades de materiales a escala macroscópica, o en bulto como se les suele denominar, y las de los átomos individuales y moléculas que los forman son muy diferentes. La transición del comportamiento atómico al de escala macroscópica puede observarse en los denominados nanomateriales. El tamaño de los nanomateriales oscila entre agregados de unos pocos átomos a partículas de unas pocas decenas de nanómetros de diámetro y nanotubos de sólo unos nanómetros en diámetro, pero hasta de algunos milímetros de longitud. El factor determinante que los define es que al menos una de las dimensiones del material está en el orden de la nanoescala, esto es, de los nanómetros.

Los nanomateriales tienen propiedades extraordinarias que dependen del tamaño y por lo tanto pueden ser regulables. Una definición común para el límite superior del tamaño de lo que se considera un nanomaterial es 100 nm. En esta gama de tamaños los fenómenos responsables de las nuevas propiedades que presentan están relacionados principalmente con la mayor superficie respecto al volumen total de material. Sin embargo, muchas de las propiedades aún más interesantes de los nanomateriales se manifiestan en tamaños cercanos a 10 nm o menores. Entre los nanomateriales una de las formas que ha sido investigada de manera importante es la de película delgada, que puede ser considerada como un cuerpo, sólido o líquido, que presenta una reducción significativa en una dimensión en comparación a otras dos, de tal manera que tiene dos dimensiones no confinadas.

Con el transcurso de los años se han implementado diversas técnicas de depósito de películas delgadas tanto físicas como químicas, entre las que se encuentran: el depósito físico en fase vapor (PVD, Physical Vapor Deposition), en que están basadas técnicas asistidas por plasmas, depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition), depósito por giro a partir de soluciones, depósito por inmersión en soluciones, por mencionar algunas [6-9].

Una de las técnicas relativamente nueva para depositar películas delgadas es la denominada ablación láser, la cual surgió en 1965, solo 5 años después de inventado el láser, la técnica resurge en 1987 al emplearse de manera exitosa para depositar películas delgadas de superconductores de alta temperatura crítica, a partir de entonces se dio un *boom* en este campo de investigación que ha contribuido a un rápido progreso de la ciencia y la tecnología en nanomateriales [10].

Por ablación láser se entiende la remoción de material de la superficie de un sólido utilizando un pulso láser de corta duración, típicamente de algunos nanosegundos. El proceso de ablación láser comienza con la absorción de la energía del pulso láser por los electrones del material. La absorción es seguida por la transferencia de energía de los electrones excitados hacia la red cristalina, que conduce a un calentamiento muy rápido y al rompimiento de enlaces en la zona iluminada por el láser. Esto conduce a la expulsión de átomos, moléculas y agregados de átomos, así como de especies ionizadas, con la consecuente formación de un plasma. Los diferentes procesos relacionados con la ablación láser son en su mayoría bien entendidos, sin embargo, no existen modelos teóricos capaces de hacer predicciones confiables por lo que aún es una técnica inexplorada a nivel fundamental. La ablación láser es un proceso aparentemente simple que puede ser aplicado sin necesidad de tener un conocimiento pleno de los mecanismos subyacentes. Los láseres usados en varios estudios han dado lugar a una amplia gama de resultados diferentes dependiendo de la longitud de onda, duración y energía del pulso; además, el perfil del haz, la forma temporal del pulso y la rapidez de repetición pueden tener un efecto significativo en el proceso, a pesar de que en la mayoría de los estudios se les da poca o ninguna importancia.

2.5.1 Ablación láser

La técnica de ablación láser, o depósito por láser pulsado (PLD, pulsed laser deposition), es una excelente herramienta que permite obtener películas delgadas altamente orientadas en sustratos aun a temperatura ambiente. Las especies ablacionadas tienen una alta energía cinética, de decenas a centenas de eV, lo que permite que al depositarse sobre un sustrato estas formen películas cristalinas. También se favorece el crecimiento de compuestos complejos con la misma estequiometría que el blanco utilizado ya que el plasma formado es producido por calentamiento local y por tanto puede contener los mismos constituyentes aun cuando la diferencia entre sus puntos de fusión sea grande, excepto por el hecho de que las especies evaporadas reaccionen con los gases residuales dentro de la cámara o bien por la pérdida del elemento gaseoso (por ejemplo, oxígeno).

El depósito de películas delgadas por ablación láser es una de las técnicas más simples que existen, solo se necesita una fuente de luz láser pulsada y una cámara de depósito, con la ventaja de que la fuente de energía, el láser, no está en contacto directo o en la proximidad

del blanco, dándole mayor flexibilidad sobre otros métodos físicos de depósito. Para que el experimento de depósito se lleve a cabo el blanco y el sustrato se colocan dentro de una cámara de alto vacío o bien en atmósfera controlada, el haz láser es enfocado mediante una lente sobre en la superficie del blanco, típicamente se emplea un ángulo de 45° ; para evitar la formación de cráteres es necesario que el blanco esté en rotación o en movimiento para así exponer una porción diferente del sólido durante cada pulso láser. El sustrato se coloca enfrente del blanco, regularmente de manera paralela uno de otro en dirección de la expansión del plasma a una distancia determinada.

La mayoría de los materiales no metálicos que se evaporan por ablación láser presentan una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético ($200\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$). Los coeficientes de absorción tienden a aumentar cuando se emplean longitudes de onda más cortas lo que resulta en profundidades de penetración menores y plasmas más energéticos. Los láseres más utilizados en ablación láser son los de estado sólido Nd:YAG (1064 nm) y de excímero. En el caso de los láseres de estado sólido puede entregar hasta ≈ 2 J/pulso a una tasa de repetición de ≈ 30 Hz, empleando generadores de armónicos se pueden obtener longitudes de onda de 532nm si se duplica la frecuencia de la línea fundamental, si se triplica se produce luz de 355nm y mezclándolos se producen salidas de 266 nm, aunque de menor intensidad que la línea fundamental estas tienen la suficiente potencia para emplearse como fuentes en ablación láser. Entre los láseres de excímero más populares están incluidos el ArF (193 nm), KrF (248 nm) y XeCl (308 nm). Las versiones comerciales de estos entregan salidas de ~ 500 mJ / pulso a tasas de repetición de hasta varios cientos Hz [11].

Independientemente del láser utilizado, la energía del haz absorbido por el blanco se convierte en energía térmica, química y mecánica, provocando la excitación electrónica de átomos, ablación y exfoliación de la superficie y la formación del plasma. Las especies evaporadas forman una pluma de plasma en la superficie del blanco que consiste principalmente en una colección heterogénea de átomos neutros energéticos, moléculas, iones, electrones, grupos de átomos (clusters) y material fundido. La pluma es altamente direccional, presenta una distribución $\text{Cos}^n\theta$, donde $4 < n < 14$, y su contenido se expande hacia el sustrato donde se condensa y forma la película [12]. Los gases, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, se introducen a menudo en la cámara de ablación para promover reacciones

superficiales o mantener la estequiometría de la película. Un blanco homogéneo o multielemento suele ser suficiente para el depósito de películas individuales, por ejemplo, un polvo compactado y sinterizado para depositar películas de óxidos mixtos. Sin embargo, para depósitos de multicapas, blancos múltiples deben ser vaporizados por el haz láser. Esto se puede lograr mediante el uso de un único láser y divisores de haz, dos o más láseres independientes que emiten simultáneamente, o un solo láser.

De manera general, puede considerarse que el proceso de depósito de recubrimientos por ablación láser consiste básicamente de tres etapas, cada una de ellas tiene influencia en el proceso completo y por lo tanto en las propiedades del recubrimiento obtenido, estas etapas son: 1) Interacción láser/blanco, 2) Expansión de las especies ablacionadas y 3) Interacción especies energéticas/substrato [13].

2.5.1.1 Interacción láser-blanco

La absorción de la radiación láser, fotones, se realiza por diferentes vías: absorción volumétrica por electrones y fonones en el blanco, absorción superficial por portadores libres en la capa fundida del blanco y absorción por el plasma emitido, los cuales ocurren a diferentes escalas de tiempo como se muestra en la figura 4. Así, la radiación absorbida puede generar varios fenómenos en la materia: ruptura de enlaces químicos, extracción de electrones e ionización, los cuales, en conjunto, son capaces de generar material parcialmente ionizado y material evaporado que es eyectado por las altas presiones en esa región formando el plasma.

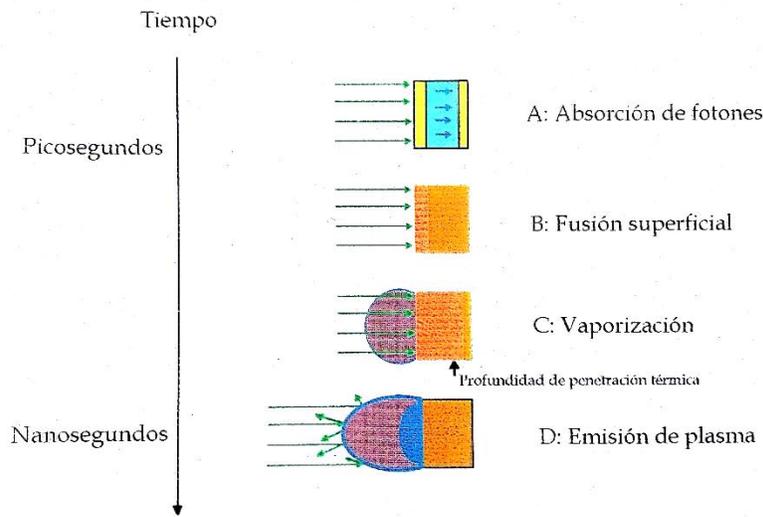


Figura 4. Etapas del proceso de absorción de fotones y formación de plasma en ablación láser.

El plasma formado está compuesto entre otras cosas, por átomos neutros, moléculas, iones en estado base y en estados excitados. Los átomos y los iones sufren colisiones en la región de alta densidad del plasma cerca de la superficie del blanco y crean una expansión perpendicular a la superficie del blanco con velocidades iniciales mayores a 10^6 cm/s.

La interacción radiación-materia propia del proceso de ablación láser está caracterizada por los altos gradientes de temperatura y presión alcanzados durante el proceso de creación y expansión de la pluma de plasma. Esto hace posible la reacción entre las especies que constituyen el plasma y los átomos del gas residual en la cámara de depósito que controla su expansión, pudiendo dar lugar a la producción de óxidos, nitruros e hidruros.

2.5.1.2 Expansión de las especies ablacionadas

En los instantes iniciales de la expansión, el plasma se caracteriza por su elevada densidad, en la región próxima al blanco es del orden de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³, se produce una intensa interacción entre todas las especies eyectadas que provoca una redistribución importante de la energía cinética de las especies eyectadas.

Como resultado de la característica explosiva de la eyección de material desde la superficie del blanco está siempre asociada, especialmente en materiales cerámicos, la emisión de pequeñas partículas. Muchas de ellas son producto de la naturaleza granular del material,

que, junto a gotas generadas al fundirse, inciden sobre el sustrato. Estas partículas pueden ser de centenas de nanómetros a varios micrómetros y son eyectadas como producto de complicados efectos hidrodinámicos asociados a cambios en la tensión superficial, expansión térmica, efectos de irregularidades superficiales, etc. Este inconveniente se puede minimizar mediante la elección adecuada de la densidad de energía por pulso del haz, a modo de optimizar la generación de plasma. Sin embargo, debido a la característica pulsada del haz y a la imposibilidad de irradiar una zona del blanco en forma homogénea, es imposible evitar que existan zonas donde sólo se produce fusión del material, con lo cual el material expulsado resulta compuesto de gotas y pequeñas partículas.

La presencia de irregularidades superficiales en el blanco es también un factor determinante en la existencia de partículas en las muestras y puede ser reducido cambiando el ángulo de incidencia del haz. En ablación de metales, a diferencia de lo que ocurre con los óxidos, la emisión de gotas disminuye con el aumento de densidad de energía de los pulsos, sin embargo, la rugosidad superficial generada en el blanco por ablación lo incrementa, efecto que puede ser reducido si se elige adecuadamente el ángulo de incidencia del haz [14-17].

2.5.1.3 Interacción especies energéticas/sustrato

Como etapa final se tiene el crecimiento de la película delgada, en esta etapa, parte del material que compone al plasma, puede depositarse en el blanco o en la cámara, sin embargo, la mayoría alcanza a llegar al sustrato donde ocurren fenómenos de nucleación y crecimiento. Estos procesos de nucleación y crecimiento del recubrimiento después de la condensación de las partículas del plasma sobre la superficie del sustrato dependen de muchos factores, tales como: la densidad de flujo de plasma y su temperatura, el grado de saturación de plasma y la energía de los iones entre otros. Adicionalmente a estos defectos, que dan lugar eventualmente a la formación de la película delgada, están influenciados no solamente por los eventos de ablación y de propagación del plasma que tienen lugar inicialmente, sino también por los parámetros que caracterizan al sustrato, tales como su estructura, temperatura y morfología superficial.

En general se consideran tres modelos convencionales de nucleación y crecimiento de capas delgadas:

- a) Modelo de crecimiento tridimensional por islas (Volmer - Weber).
- b) Modelo de crecimiento bidimensional por monocapas (Frank-Van der Merwe).
- c) Modelo de crecimiento bidimensional por monocapas seguidas por la nucleación y crecimiento tridimensional por islas (Stranski - Krastanov).

- a) Modelo de crecimiento tridimensional por islas (Volmer - Weber).

Este proceso ocurre cuando la energía de cohesión de los átomos en la estructura es mayor que la energía de cohesión entre los átomos de la interface película-substrato. La formación (nucleación) de cúmulos durante el depósito de átomos involucra varios procesos como se ilustra en la figura 5. Los átomos que se incorporan dependen de los parámetros de depósito, ya que pueden incorporarse en el sustrato o sobre la superficie de cúmulos ya existentes, siendo los cúmulos móviles o estacionarios. Los átomos incorporados pueden ser reevaporados del sustrato o de los cúmulos, o ser separados de un cúmulo y permanecer en la superficie del sustrato.

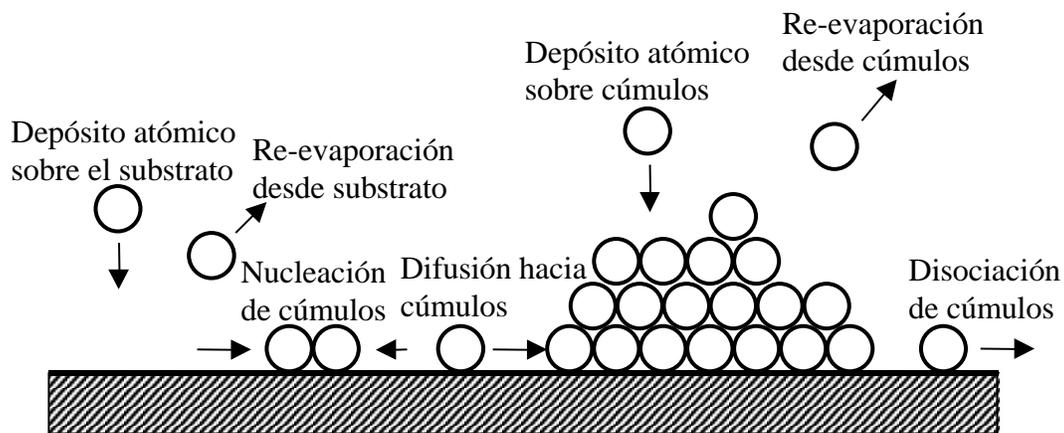


Figura 5. Diagrama esquemático de los procesos atómicos durante la nucleación de cúmulos tridimensionales.

- b) Modelo de crecimiento bidimensional por monocapas (Frank-Van der Merwe).

Este proceso ocurre cuando la energía de cohesión de los átomos en la estructura es menor que la energía de cohesión entre los átomos de la interfase película-substrato. Entonces, para los depósitos sobre un sustrato la nucleación en monocapas es favorecida por el fuerte enlace que existe en la interfase película-substrato. El crecimiento en monocapas supone

también la nucleación y el crecimiento de islas, pero éstas son ahora solamente una monocapa gruesa, y crecen esencialmente para completar la forma antes de que se desarrollen cúmulos en forma significativa sobre la próxima capa de la película delgada. En la figura 6 el diagrama que ilustra este modelo.

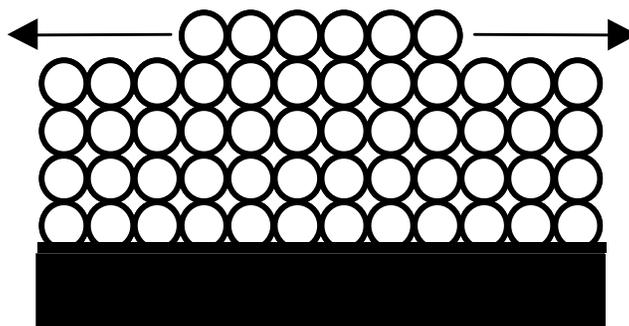


Figura 6. Diagrama esquemático de la nucleación de monocapas durante el crecimiento del recubrimiento.

c) Modelo de crecimiento bidimensional por monocapas seguidas por la nucleación y crecimiento tridimensional por islas (Stranski - Krastanov).

Este modo de formación de películas delgadas se ha observado en una gran variedad de sistemas. La secuencia básica es que los átomos forman monocapas completas sobre el sustrato y se nuclean subsecuentemente cúmulos tridimensionales sobre éstas, regularmente cuando se han depositado de una a cinco monocapas. El mecanismo que maneja este modo de crecimiento para un sistema en particular tiene los mismos factores notados en el crecimiento de monocapas e islas. Este modelo puede apreciarse pictóricamente en la figura 7.

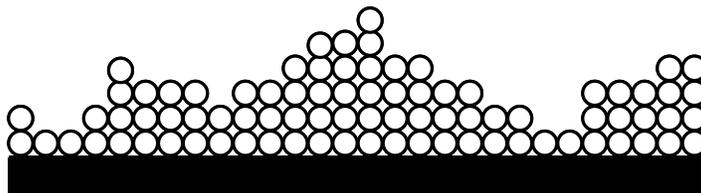


Figura 7. Diagrama esquemático de la nucleación de monocapas e islas durante el crecimiento del recubrimiento.

2.5.2 Diagnóstico del plasma

La determinación de la energía cinética promedio de los iones presentes en el plasma de ablación y la densidad de plasma se hace a partir de mediciones realizadas con una sonda plana de Langmuir, la cual se polariza a un voltaje negativo tal que se encuentre en la región de saturación iónica de su curva I-V característica. La sonda se aterriza a través de una resistencia de 18 Ohms que se usa para medir el voltaje que corresponde a la corriente iónica detectada. Con un osciloscopio rápido, que se dispara de manera sincronizada al momento en que el láser incide sobre la superficie del blanco, se registra la señal del pulso de corriente que fluye a través de la resistencia obteniéndose una curva de tiempo de vuelo de los iones presentes en el plasma y que están arribando a la superficie de la sonda, la cual se coloca en la posición que ocupara el sustrato. Con la curva de tiempo de vuelo, la masa del ion presente, así como la distancia entre la sonda y el blanco de donde proviene el plasma, se calcula la energía cinética promedio de los iones utilizando la definición de ésta, utilizando la ecuación:

$$E_c = \frac{md_{b-s}^2 \int_{-\infty}^{\infty} I(t)t^{-2} dt}{2 \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt}$$

mientras que la densidad del plasma se determina a partir de la ecuación [18]:

$$i = eAn_i \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$$

Donde:

i es la corriente iónica detectada por la sonda

e es la carga del electrón

A es el área de la sonda

n_i es la concentración de iones o densidad de plasma

k_B es la constante de Boltzman

T_e es la temperatura electrónica

m_i es la masa del ion

2.5.3 Influencia de los parámetros de depósito.

Los mecanismos involucrados en el crecimiento de películas delgadas y por ende las propiedades de los materiales depositados, dependen de manera importante de los parámetros utilizados durante el depósito. Uno de los parámetros fundamentales es la densidad de energía, llamada también fluencia, la cual se define como la energía por unidad de área utilizada para ablacionar el blanco; en términos generales se puede considerar que al incrementarse la densidad de energía se obtiene un plasma con especies más energéticas y una mayor densidad. En general, la presencia de especies de alta energía proporciona una mayor movilidad de los átomos en la superficie debido al exceso de energía que portan los iones. El bombardeo de sustratos cristalinos con partículas con energía cinética del orden de la energía de formación de defectos, aproximadamente 20 eV, produce una red de defectos del tipo de vacancias, que actúan como centros adicionales de cristalización. Este proceso promueve el crecimiento epitaxial, favoreciéndolo a temperaturas más bajas que por otros métodos. Los iones de alta energía cinética, típicamente entre 100 y 2000 eV, producen una delgada capa de vacancias individuales, como es conocido, la difusión en los sólidos ocurre a través de las vacancias de tal manera que se produce un aumento del coeficiente de difusión que a su vez explica la excelente adhesión de las capas aún a bajas temperaturas de sustrato. Otro parámetro importante a considerar es el tipo de sustrato, las películas delgadas son objetos frágiles que requieren soportarse sobre sustratos adecuados que son utilizados como base para el depósito, proporcionando a la película la solidez necesaria para la mayoría de las aplicaciones prácticas; como característica general, se obtendrán películas amorfas sobre sustratos amorfos y se favorecerá el depósito de estructuras cristalinas sobre sustratos cristalinos.

Un problema es la adhesión, esto es, cómo una película se pega al sustrato durante su uso. Se conocen varios métodos para mejorar la adhesión, siendo el más simple la limpieza del sustrato, en el cual se eliminan carbono y contaminantes. Algunas veces es posible también mejorar la adhesión calentando el sustrato.

Otro factor importante es la temperatura de sustrato, en general cuando se realizan depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente, las capas obtenidas son amorfas, por lo que algunas veces es necesario realizar los depósitos sobre sustratos a alta temperatura para crecer capas

con estructura cristalina. Esto puede provocar la evaporación preferencial del elemento más volátil desde la película depositada que está creciendo. Las altas temperaturas de sustrato permiten la movilidad de las moléculas en la superficie, mientras que las bajas temperaturas de sustrato permiten la formación de granos.

También se puede aplicar tratamiento térmico de las películas depositadas, lo cual puede ocasionar cambios en la morfología y composición de las películas delgadas, su efecto más importante es que reduce el grado de desorden (películas amorfas) y defectos presentes en la película favoreciendo la formación de estructuras cristalinas y en el caso de óxidos, oxidando los remanentes metálicos; la transición de un estado amorfo a policristalino o cristalino aparecerá con la formación de granos y fronteras de grano, los cuales producen también cambios en las propiedades físicas de la película depositada.

2.5.4. Ventajas y desventajas de ablación láser

Dada las características particulares de la técnica, se pueden mencionar algunas ventajas principales sobre las técnicas de depósito convencionales, algunas de ellas son:

-Utilización de especies altamente energéticas.

La energía cinética e interna de las especies ablacionadas puede variar desde unas decenas de electronvolts hasta centenas, favoreciendo el crecimiento estructural del material depositado, así como la posibilidad de desencadenar reacciones químicas durante la expansión del plasma o sobre el sustrato.

-Transferencia estequiométrica del blanco.

La posibilidad de controlar las variables durante el proceso de depósito permite la transferencia del material ablacionado al sustrato de forma estequiométrica, para poder realizar esta transferencia es necesario tener una alta rapidez inicial de calentamiento y erosión del blanco vía mecanismos no térmicos por el plasma generado por el pulso láser.

-Utilización de atmosferas reactivas

La posibilidad de utilizar atmosferas reactivas radica en la simplicidad del arreglo experimental, ya que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de ablación

permitiendo que se puedan introducir gases oxidantes a baja presión en donde las especies ablacionadas reaccionen y formen compuestos como óxidos, nitruros e hidruros.

-Capacidad de controlar el espesor de los depósitos

La técnica permite que se pueda tener control preciso de los parámetros de evaporación permitiendo el crecimiento de películas delgadas desde unas cuantas monocapas hasta micras de espesor.

-Bajo nivel de impurezas

Debido a que la cámara de ablación permite presiones de trabajo del orden de 10^{-6} Torr la cantidad de impurezas que se encuentran presentes durante el proceso de depósito son mínimas y principalmente son las presentes en el blanco o en el sustrato durante su preparación.

Sin embargo, aunque se pueden obtener películas delgadas de buena calidad cristalina con buenas propiedades físicas sin necesidad de realizar procesos adicionales como recocidos en atmosferas controladas también existen desventajas importantes.

-Inhomogeneidad del deposito

Debido a la alta direccionalidad del plasma producido, el deposito resultante generalmente presenta diámetros entre 10-20mm, limitando el tamaño útil de las películas delgadas.

-Salpicaduras

Son producidas por el material fundido que se expulsa junto con el plasma generado principalmente cuando se emplean longitudes de onda del haz láser en el rango del infrarrojo, afectando la calidad de la película delgada.

2.6 DEPOSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE V_2O_5

Se han preparado películas delgadas de V_2O_5 por diversos métodos, sobre diferentes sustratos, las técnicas empleadas incluyen: evaporación por haces de electrones, erosión catódica, ablación con láser pulsado, deposito químico en fase vapor, rocío pirolítico, electro-

hilado, depósito por giro, entre otros [19]. En general, las películas de óxido de vanadio cuando son depositadas a temperaturas de sustrato relativamente bajas ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) son amorfas. La temperatura de cristalización depende de la técnica utilizada para su crecimiento, así como de la estructura del sustrato (cristalino o amorfo). Por ejemplo, en el caso de depósito por láser pulsado, cuando las especies presentes en la pluma de plasma producido por láser se condensan en la superficie del sustrato, con altas energías cinéticas promedio, se promueve una mayor movilidad de los átomos incidentes sobre el sustrato resultando en un proceso de cristalización a baja temperatura de sustrato [20].

Utilizando esta técnica se han visto logros satisfactorios en el crecimiento de películas delgadas de V_2O_5 . Las películas obtenidas por este método han presentado un mejor desempeño en comparación con películas producidas por medio de técnicas convencionales [21].

2.6.1 Depósito mediante configuraciones alternativas

Una de las grandes ventajas de la ablación láser, es su versatilidad para establecer diferentes configuraciones experimentales con el propósito de resolver algunos de sus problemas intrínsecos, los cuales son principalmente el denominado salpicado, el cual consiste en el depósito de gotas de material fundido proveniente del blanco y la inhomogeneidad lateral del espesor en áreas grandes. Gaponov y colaboradores [22] han propuesto una alternativa a la configuración convencional de PLD, la denominada CBPLD (Cross-Beam Pulsed Laser Deposition), con el propósito de disminuir el salpicado de las películas depositadas por PLD. En esta variante, se hace interaccionar de manera sincronizada el plasma producido por ablación láser con un pulso de gas, dando como resultado una zona de colisiones múltiples en que el plasma resultante de la interacción se dirige hacia el sustrato mientras que las partículas más pesadas son dispersadas o desviadas de tal manera que no llegan al sustrato [23]. Desde la idea de Gaponov se han probado dos configuraciones alternativas, las cuales utilizan dos plasmas sincronizados formados a partir ya sea de dos blancos iguales (de grafito) para formar películas delgadas de carbono amorfo [24, 25], o bien de dos blancos de materiales diferentes. En este último caso, básicamente se han utilizado blancos metálicos y ha sido posible la formación de algunas fases intermetálicas poco usuales por su complejidad química, tales como aleaciones Fe-Cr [26], Fe-Al y Co-Cu [27]. Es importante señalar que

todos los experimentos antes mencionados han sido realizados a baja presión (típicamente menor a 10^{-5} Torr). Adicionalmente a la síntesis de materiales mediante CBPLD, también ha sido reportada la caracterización de los plasmas formados en esta configuración. Para el caso en que se utilizan dos blancos de grafito hay resultados controversiales, pues mientras algunos autores han reportado que la energía cinética de los iones del plasma resultante se reduce [28], otros han encontrado que sucede lo contrario, esto es que los iones del plasma resultante se aceleran [29]. En cuanto a la densidad de plasma se ha reportado que no existe un cambio significativo para los dos plasmas combinados respecto de un solo plasma [30]. Por otro lado, en el caso de metales, como Al, Ti, Fe y Cu, se ha encontrado que la energía cinética de los iones disminuye de 2 a 3 veces para el plasma combinado en comparación con el uso de un solo plasma, y se ha mostrado que la cantidad de especies ionizadas aumenta de 1.5 a 2 aproximadamente [31].

En este trabajo de investigación, se plantea utilizar tres configuraciones no-convencionales de la técnica de ablación láser para preparar películas delgadas basadas en V_2O_5 , a los que se les incorporará un elemento adicional, plata, de manera controlada. Una de las configuraciones a emplear, es una variante de la denominada CBPLD (Crossed Beam Pulsed Laser Deposition) [32] la cual fue desarrollada como una alternativa para preparar materiales multicomponente. En la configuración CBPLD se hacen interaccionar dos plasmas producidos simultáneamente a partir de blancos diferentes, en vacío o en presencia de una atmósfera inerte, los cuales viajan en direcciones perpendiculares. El plasma que formará al material base, en este caso V_2O_5 , se produce de manera tal que los parámetros que lo caracterizan: energía cinética promedio de iones y densidad de plasma, se mantienen constantes en condiciones que permitan obtener dichos materiales con las propiedades deseadas; mientras que el plasma que se utilizará para incorporar al elemento utilizado para modificar (Ag) se produce bajo diferentes condiciones experimentales con el propósito de variar de manera controlada la energía cinética promedio de estos iones así como la densidad de plasma, lo que dará como resultado la posibilidad de incorporar diferentes cantidades de dicho elemento en el material resultante. Es importante señalar que esta configuración ha sido utilizada exitosamente para preparar películas delgadas de TiCN [32], $TiO_2:Co$ [33], TiAlN [34], en las cuales se ha variado la concentración de C, Co y Al, respectivamente, lo cual ha permitido obtener películas delgadas con mejores propiedades que el material base

(TiN y TiO₂). La variante importante en este caso es que los plasmas se producen de tal manera que viajan de manera paralela, esta configuración tiene una ventaja importante al permitir variar de manera controlada el traslape entre los plasmas en la posición del sustrato, pudiéndose obtener un gradiente de composición en que en un extremo predominara el V₂O₅, mientras que en el otro extremo se obtendrá básicamente un depósito de plata, lo anterior se puede apreciar en la figura 8; de esta manera con un solo experimento se obtiene toda una variedad de materiales con diferente composición, que sirven de base para realizar depósitos en que se tenga una concentración de plata determinada.

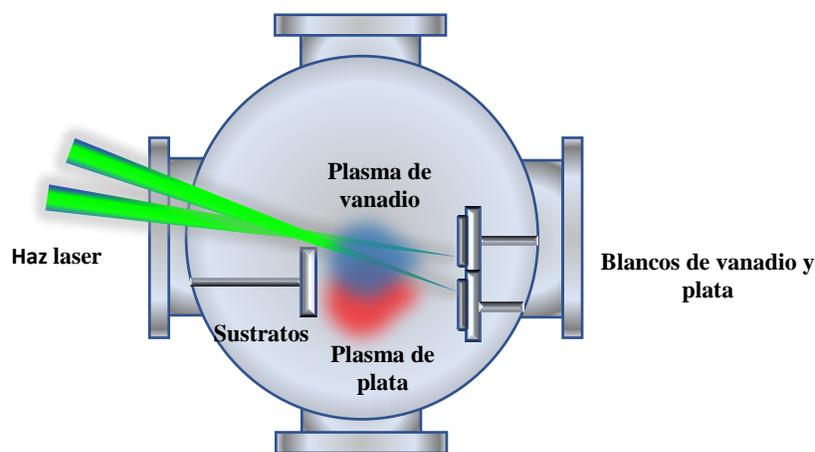


Figura 8. Esquema del arreglo experimental de plasmas cruzados

Por otro lado, a pesar de que la técnica de ablación láser ha sido ampliamente utilizada para preparar películas de un solo componente o bien de materiales simples a partir un solo blanco, es una técnica poco adecuada para preparar películas de composites formados por materiales de diferente naturaleza, una de las razones de esto es que un solo haz láser no puede ser siempre adecuado para ablacionar de manera eficiente una amplia gama de materiales. Con el propósito de resolver este problema se ha propuesto una nueva variante de la ablación láser en la que se utilizan varios haces laser y varios blancos con el objetivo de depositar diferentes materiales simultáneamente sobre el mismo sustrato traslapando los diferentes plasmas producidos. La desventaja de esta configuración es que se utilizan tres láseres diferentes para ablacionar simultáneamente tres blancos diferentes, con las consecuentes dificultades experimentales que incluyen demasiada óptica. Siguiendo esta idea, se ha planteado una segunda configuración de depósito que consiste en emplear blancos múltiples los cuales se

ablacionan de manera secuencial, variando la razón de áreas ablacionadas de diferentes materiales, de esta manera se puede cambiar la concentración atómica de uno de los elementos presentes en el depósito, en este caso de plata. La figura 9 muestra la forma en que se preparan los blancos, sobre un disco de vanadio de 2.5 cm de diámetro, se van colocando blancos de plata de 2 mm de diámetro. Manteniendo fija la posición de incidencia del laser sobre el blanco, se ablacionará de manera secuencial V y Ag al girar el blanco compuesto, la energía por pulso y el área de ablación permanecen constantes, esto es, la fluencia fija. Para variar el contenido de plata, se van colocando un número cada vez mayor de blancos de Ag de tal manera que mientras se incrementa el área de plata ablacionada, se disminuye la de vanadio con la consecuente variación de la razón atómica Ag/V en los depósitos obtenidos.



Figura 9. Blancos de plata sobre vanadio

Es importante destacar que el uso de dos plasmas diferentes tiene varias ventajas ya que permite: a) el control de la composición de las películas depositadas mediante la variación de los parámetros del plasma de uno de ellos; b) si los plasmas se producen secuencialmente, se pueden fabricar estructuras multicapas fácilmente; c) se pueden preparar directamente películas delgadas con nanopartículas incrustadas dentro de la película.

La tercera configuración de depósito que se planteó investigar es un híbrido en que se combina el plasma del material base (V_2O_5) producido por ablación láser, con el vapor del elemento utilizado para su modificación (Ag) el cual se genera por evaporación térmica, en la figura 10 se muestra un esquema de la configuración híbrida. Es importante señalar que se propone el empleo de ambas configuraciones debido a que la interacción entre los materiales es radicalmente diferente en cada caso, por lo que se espera que las características de los materiales preparados sean también diferentes. Las características de los plasmas de ablación láser ya han sido descritas con anterioridad por lo que ahora solo se hará mención de algunas

generalidades de la técnica de evaporación térmica. El proceso de depósito por evaporación térmica es uno de los más simples que existen, consiste básicamente en transferir de forma controlada átomos desde una fuente de evaporación hasta un sustrato colocado a una distancia determinada, donde el material evaporado se deposita y da lugar al crecimiento de una película delgada. En este proceso, el material a depositar, usualmente en forma de sólido, se coloca en un crisol de manera que su temperatura es elevada hasta el punto en el que se evapora o se sublima, el vapor se expande en el interior de una cámara al vacío y se condensa en el sustrato formando así una película delgada. La energía empleada en el proceso de evaporación está relacionada con el calor específico del material en cuestión, además se debe de compensar por las pérdidas de calor por conducción y radiación dentro de la cámara de evaporación y por la energía cinética que se suministra a los átomos cuando se encuentran en la fase vapor. Las fuentes de evaporización que se emplean se basan en suministrar una corriente eléctrica alta a un bajo voltaje. Los materiales típicamente empleados como crisoles de evaporación son hechos de W, Mo y Ta, estos materiales tienen un alto punto de fusión, bajas presiones de vapor y la mayoría de los elementos tienen muy poca o nada interacción con estos elementos. Ya que estos materiales son conductores, el modo de calentamiento es meramente resistivo por lo que la cantidad de energía que se suministra al material para la evaporación es directamente proporcional al cuadrado de la corriente eléctrica multiplicada por la resistencia del crisol.

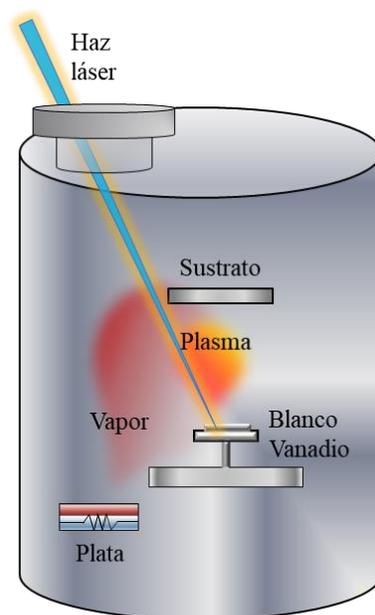


Figura 10. Esquema del arreglo experimental híbrido

Dependiendo de la técnica utilizada la energía de los átomos que se van a depositar van desde algunas décimas de electrón volt para la técnica de depósito por evaporación térmica, hasta decenas de eV e incluso centenas de eV en la técnica de ablación laser, esta energía de los átomos a depositar es crítica ya que de ella dependerá la microestructura y morfología de los materiales resultantes. Si se emplean energías pequeñas los átomos evaporados se condensan en la superficie del sustrato de tal forma que quedan inmóviles, al incrementarse la energía con la que se depositan los átomos estos pueden presentar mecanismos de nucleación y crecimiento que influyen en la microestructura y morfología de la película delgada, los átomos con una alta energía pueden reaccionar o implantarse en la superficie del sustrato originando materiales de características particulares, lo anterior permitiría obtener materiales con propiedades novedosas de manera simple.

Finalmente se debe mencionar que hasta donde sabemos, los materiales propuestos no han sido preparados utilizando estas configuraciones experimentales, lo que le confiere originalidad.

REFERENCIAS

- [1] J. Anthony Byrne, Pilar A. Fernandez-Ibañez, Patrick S.M. Dunlop, Dheaya, M. A. Alrousan, and Jeremy W. J. Hamilton, *International Journal of Photoenergy*, 2011, 1, 2011.
- [2] Beller, M., A. Renken y R. Van Santen, *Catalysis, From Principles to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 216-230, 2012.
- [3] J. M. Herrmann, *Solar Safe Water*, unesco, 2005.
- [4] S. Surnev, M. R., *Prog. Surf. Sci.*, 117-165, 2003.
- [5] Goodenough, J., *Prog. Solid State Chem.*, 145-399, 1971.
- [6] H.S. Hwang, S.H. Oh, H.S. Kim, W.I. Cho, B.W. Cho, D.Y. Lee, *Electrochim Acta*, 50, 485, 2004.
- [7] D. Vernardou, I. Marathianou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, I.I. Kazadojev, S. O'Brien, M.E. Pemble, I.M. Povey, *Electrochim Acta*, 196, 294, 2016.
- [8] L. Znaidi, N. Baffier, M. Huber, *Mater. Res. Bull.*, 24, 1501, 1989.
- [9] Yan-Qiu Chu and Qi-Zong Qin, *Chem. Mater.*, 14, 7-3152, 2002.
- [10] Robert E., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons. Inc, U. S. A. 2007
- [11] Michael N. R. Ashfold, Frederik Claeysens, Gareth M. Fuge y Simon J. Henley, *Chem. Soc. Rev.*, 33, 23–31, 2004
- [12] J. C. S. Kools; *J. Appl. Phys.*, 74, 6401, 1993.
- [13] Escobar-Alarcón, Tesis de doctorado, UAEM
- [14] C. Guy y M. Weil, *Laser induced Plasmas and Applications*, (Ed. L. Radziemsky y D. A. Cremers) Marcel Cremers Dekkers Inc., N. Y., 1989
- [15] D. B. Geohegan, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler) John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1994
- [16] P. G. Comberand, J. B. Wilson y R. J. Loveland; *Sol. State Comm.*, 18, 377, 1976
- [17] K. Saenger, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (Ed. D. B. Chrisey y G. K. Hubler) John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1994
- [18] Andre M. Daltrini, S. A. *Journal Integrated Circuits and Systems*, 2, 67-73, 2007
- [19] Beke, S. *Thin Solid Films*, 1761, 2011.
- [20] C. Julien, J. G., *Appl. Surf. Sci.*, 389, 1995.
- [21] C. Julien, E. H., *Mater. Sci. Eng., B*, 170, 1999.

- [22] Gaponov, S. V.; Gudkov, A. A.; Luchin, V. I., *Soviet Physics -Technical Physics*, 27, 969,1982.
- [23] P.R. Willmott, *Prog. Surf. Sci.*, 76, 163, 2004.
- [24] E. Camps, L. Escobar Alarcón, E. Haro Poniatowski, M. Fernández Guasti, *Appl Surf. Sci*, 239, 198, 2002.
- [25] C Sanchez Aké, H. Sobral, M. Villagran Muniz, *Thin Solid Films*, 8, 516, 2007.
- [26] A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Gorbunov, A. Mensch, W. Pompe, P. Paufler, J. *Alloys Compd.*, 107, 360, 2003.
- [27] A. Gorbunov, A.A. Levin, A. Mensch, D.C. Meyer, A. Tselev, P. Paufler, W. Pompe, D. Eckert, *Appl. Surf. Sci.*, 475, 197, 2002.
- [28] C Sanchez Aké, H. Sobral, P. Ramos Alvarez, C. Lemen and M. Villagran Muniz, *Journal of Physics*, 59, 728, 2007.
- [29] E. Camps, L. Escobar Alarcón, E. Haro Poniatowski, M. Fernández Guasti, *Appl. Surf. Sci.*, 197, 239, 2002.
- [30] A. Gorbunov, W. Pompe, et al, *Appl. Surf. Sci.*, 6649, 96, 1996.
- [31] Tselev A., Gorbunov A. and Pompe W., *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, 69, 353, 1999.
- [32] L. Escobar-Alarcón, Enrique Camps, S. Romero, S. Muhl, I Camps, E Haro-Poniatowski; *Appl. Phys. A*, 101, 771, (2010).
- [33] L. Escobar-Alarcón, J. Pérez-Álvarez, D. A. Solís-Casados, Enrique Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril, *Appl. Phys. A*, 110, 909, 2013.
- [34] L. Escobar-Alarcón, D.A. Solis-Casados, S. Romero, M. Fernández, J. Perez-Alvarez, E. Haro-Poniatowski, *Appl. Surf. Sci.*, 283, 808, 2013.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 ARREGLOS EXPERIMENTALES

Las síntesis de películas delgadas de óxidos de vanadio modificadas con plata se realizaron con tres configuraciones alternativas: a) plasmas alternados, b) dos plasmas paralelos y c) sistema híbrido consistente en la interacción de un plasma de ablación láser combinado con vapor producido por evaporación térmica.

A continuación, se describen los arreglos experimentales utilizados. En términos generales el arreglo está constituido por cuatro partes principales que son: la cámara de ablación, el sistema de vacío, el láser y accesorios.

- La cámara de ablación. La cámara de ablación está construida de acero inoxidable 304, tiene forma de cruz y está diseñada para trabajar en condiciones de alto vacío:
- El sistema de vacío, lo constituye una bomba turbomolecular apoyada por una bomba mecánica, con este sistema podemos alcanzar presiones del orden de 1×10^{-6} Torr. Las presiones de la cámara de vacío se miden utilizando un sensor tipo pirani y un sensor tipo cátodo frío. La cámara de ablación se encuentra conectada directamente al sistema de vacío mediante dos válvulas que permiten hacer vacío de manera independiente.
- Los plasmas de ablación se producen utilizando un láser de Nd:YAG (Brilliant B de Quantel) con emisión en la línea fundamental (1064 nm), una duración de pulso de 5 ns, frecuencia de repetición de 10 Hz, y una energía máxima por pulso de 800 mJ. Se emplean diámetros del punto de enfoque del láser (spot) de entre 0.5 y 1 mm, lo que se traduce en densidades de energía en el intervalo de 7 hasta 112 J/cm².
- Accesorios: En las tapas se pueden colocar diversos accesorios requeridos para realizar los depósitos como son:
 - a) Porta-blanco, que se localiza montado sobre un eje especial para vacío y permite mantener girando al blanco durante el depósito, con el propósito de ablacionar una mayor área y disminuir su deterioro.
 - b) Los blanco utilizados fueron discos de vanadio y plata de alta pureza (99.99%), de 25 mm de diámetro y 6mm de espesor, los cuales se mantienen girando a razón de 250 *rev/min* durante el depósito.
 - c) Porta-sustrato, se localiza frente y paralelo al blanco
 - d) Substratos. Se usaron vidrio y silicio colocados de forma paralela al blanco, la distancia del blanco al sustrato fue de 5.0 cm.

- e) Válvula de venteo, permite introducir aire a la cámara de ablación cuando tiene presión baja y permitir abrir la cámara.
- f) Para focalizar el haz del láser sobre el blanco, se utilizó una lente esférica de distancia focal de 30 *cm*.
- g) Un motor eléctrico que por medio de una banda hace girar el eje del porta-blanco.
- h) Un obturador para cubrir el sustrato mientras se ablaciona el blanco con la finalidad de remover las impurezas de la superficie del blanco y no se depositen sobre el sustrato.
- i) Un medidor de energía, el cual se utiliza al inicio de cada depósito para medir la energía de cada pulso.
- j) Ventanas que permiten la entrada del haz láser, así como el monitoreo del crecimiento de la película delgada

3.1.1 Configuración de plasmas dobles y plasmas alternados

Las películas delgadas que se depositaron utilizando las configuraciones de plasmas paralelos, se realizaron ablacionando blancos comerciales de vanadio y plata de alta pureza (99.99%), con forma de disco de 25.4 mm de diámetro y 6.35 mm de espesor colocados paralelamente uno de otro, como se muestra en la siguiente figura 11 a). En la figura 11 b) se muestra una imagen en que se observa la producción simultanea de los plasmas de V y Ag.

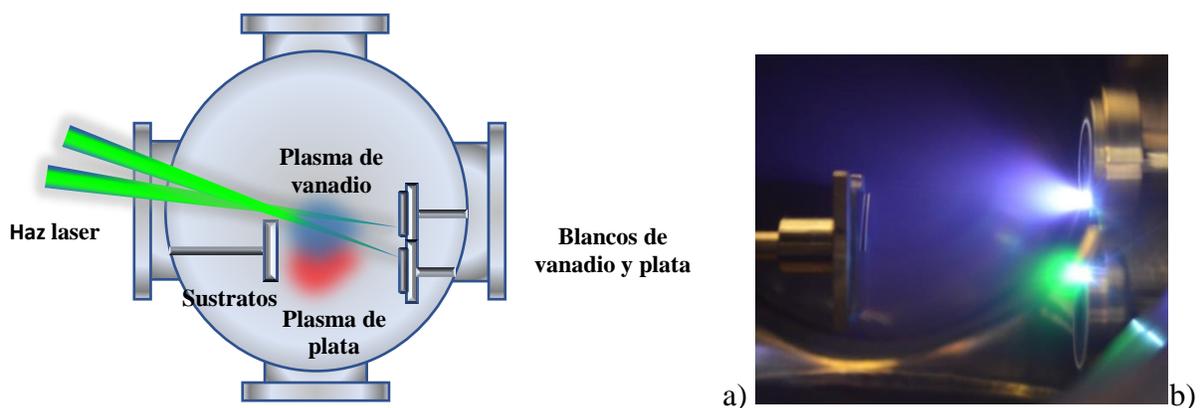


Figura 11. a) Arreglo experimental de plasmas paralelos, b) Plasmas de V y Ag producidos simultáneamente.

Para el caso de plasmas alternados el blanco del material base, vanadio, se modificó adicionando blancos de plata, de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, sobre la superficie del blanco de vanadio, como se aprecia en la siguiente figura.

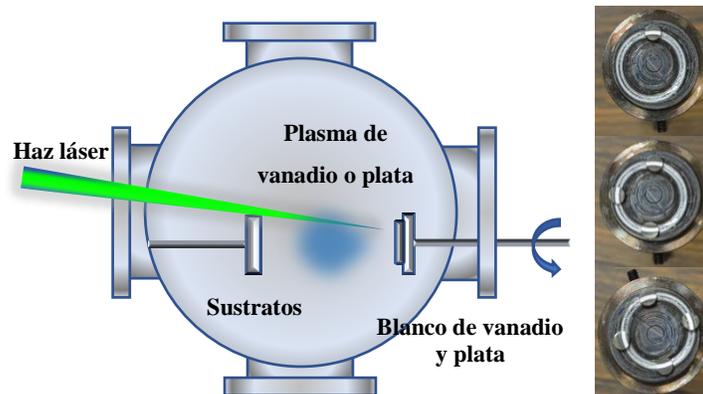


Figura 12. Arreglo experimental de plasmas alternados

De esta manera al girar el blanco base se producirán de manera alternada los plasmas de vanadio y plata combinándose las especies de ambos plasmas sobre el sustrato para formar la película delgada. En este caso, dado que al ir adicionando blancos de plata, se ablaiona una mayor área de esta y simultáneamente se disminuye el área ablacionada de vanadio, elegimos como variable experimental la razón de áreas ablacionadas V/Ag.

En estos depósitos la presión de trabajo empleada fue de 3×10^{-4} mbar. Los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio y silicio (1 0 0) de 2 y 1 cm² de área respectivamente con el propósito de utilizarlos según se requiriera para la técnica de caracterización empleada; los sustratos se colocan perpendicularmente a la superficie del blanco a lo largo de la línea de expansión de los plasmas a una distancia de 5 cm.

Inicialmente para cada experimento los sustratos de vidrio y silicio se limpian con alcohol y un lienzo de algodón hasta que queden visualmente limpios para después colocarlos sobre el porta-sustratos que se introducirá en la cámara de ablación colocándolo en la posición preestablecida para cada experimento.

3.1.2 Configuración híbrida

El sistema híbrido consiste de una cámara cilíndrica en donde el plasma de ablación se produce al hacer incidir un pulso laser sobre el blanco a un ángulo de 45° a través de una ventana de cuarzo que permite el uso de longitudes de onda del orden del ultravioleta y un sistema de evaporación térmica de corriente directa dotado de 2 crisoles de molibdeno de 10 cm de longitud y con una geometría que permite colocar el material a evaporar en el centro del crisol , además esta cámara está equipada con porta-blancos que permite el desplazamiento longitudinal del blanco, un porta-sustrato que permite variar la distancia blanco-sustrato, ventanas para el monitoreo del experimento, entrada de gases, una microbalanza de cuarzo colocada de tal manera que permite monitorear la cantidad de material evaporado que se deposita sobre el sustrato. El vacío de la cámara se realiza con una bomba mecánica y una bomba turbo molecular que permiten presiones de trabajo de hasta 10^{-6} Torr. Las presiones de la cámara se monitorean por medio de un sensor tipo pirani, que permite medir presiones de hasta 10^{-3} Torr y un sensor tipo cátodo frío que permite medir hasta 10^{-7} Torr.

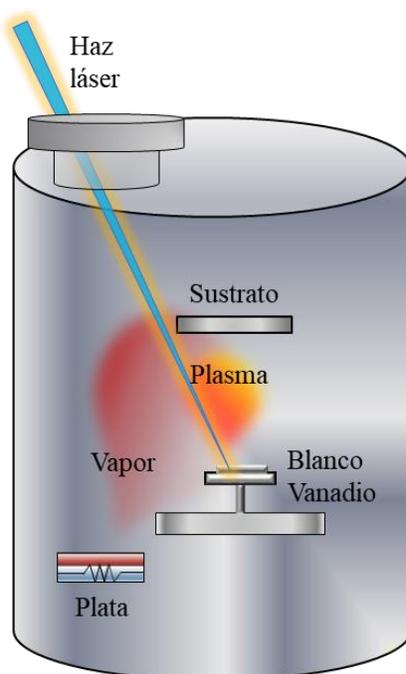


Figura 13. Arreglo experimental configuración híbrida

Para la configuración híbrida plasma-vapor se utilizó un láser Nd:YAG con emisión en el tercer armónico, 355 nm, para producir el plasma de un blanco de vanadio de alta pureza

(99.99%), con forma de disco de 25.4 mm de diámetro y 6.35 mm de espesor, el plasma se combina con el vapor de plata que se produce al evaporarla térmicamente. De manera similar los sustratos se colocan perpendicularmente a la superficie del blanco a lo largo de la línea de expansión del plasma. La tasa de depósito de la plata es la variable experimental, se utilizaron tasas de depósito desde 0.1 Å/s hasta 4 Å/s, la velocidad de depósito se monitoreo por medio de una micro-balanza de cuarzo y se mantiene fija para cada experimento. La presión de trabajo utilizada es 1×10^{-5} Torr. Los depósitos se realizaron a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio y silicio (1 0 0) de 2 y 1 cm² respectivamente.

3.2 Diagnóstico de los plasmas producidos

Con el propósito de contar con un medio que nos permita conocer los parámetros de plasma que tienen una mayor influencia en las propiedades del material depositado, así como para contar con un medio de control para realizar depósitos en condiciones reproducibles, se realizó el diagnóstico del plasma mediante la técnica de sonda electrostática o de Langmuir. La determinación de la energía cinética promedio de los iones y la densidad de plasma se hace a partir de mediciones realizadas con una sonda plana de Langmuir, la cual se polariza a un voltaje negativo tal que se encuentre en la región de saturación iónica de su curva I-V característica. La sonda se aterriza a través de una resistencia de 18 Ohms que se usa para medir el voltaje que corresponde a la corriente iónica detectada. Con un osciloscopio rápido, que se dispara de manera sincronizada al momento en que el láser incide sobre la superficie del blanco, se registra la señal del pulso de corriente que fluye a través de esta resistencia obteniéndose una curva de tiempo de vuelo de los iones presentes en el plasma y que están arribando a la superficie de la sonda, la cual se coloca en la posición que ocupara el sustrato. Con la curva de tiempo de vuelo, la masa del ion presente, así como la distancia entre la sonda y el blanco de donde proviene el plasma, se calcula la energía cinética promedio de los iones.

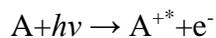
Es importante señalar que las curvas de tiempo de vuelo son características de cada conjunto de condiciones experimentales (energía de láser, diámetro del punto de enfoque del láser, distancia blanco-sustrato y presión de trabajo, entre otras) y permiten caracterizar el régimen utilizado para el depósito, así como para reproducirlo con razonable exactitud

3.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica se basa en los procesos físicos resultado de la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática, se llama espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, (XPS, por sus siglas en inglés), aunque también se le denomina espectroscopía de electrones para el análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés). Proporciona información de la composición atómica de la muestra, la estructura y el estado de oxidación de los elementos presentes [1].

Cuando uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede representar mediante



donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A .

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

En esta ecuación, w es la función trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa.

Las fuentes de rayos X más sencillas para los espectrómetros de XPS son tubos equipados con blancos de magnesio o aluminio que actúan como filtros adecuados. Las líneas $K\alpha$ de estos dos elementos tienen unas anchuras de banda considerablemente más estrechas (de 0.8 a 0.9 eV) que las que se obtienen con blancos de número atómico superior [1].

Analizadores. Este instrumento consta de la lente o lentes de recolección y el analizador de energía del electrón, el cual dispersa los electrones emitidos de acuerdo con su energía

cinética. Por lo regular, el sistema de lentes facilita un ángulo amplio de recolección (30°) para lograr una alta efectividad. En algunos de los experimentos resueltos con ángulo, una abertura reduce los ángulos recolectados. Dichos experimentos se aplican en los estudios de perfil de profundidad. Por lo regular, los experimentos fotoelectrónicos se llevan a cabo en el modo de energía constante del analizador, en el cual los electrones son acelerados o retardados por el sistema de lentes a alguna energía definida por el usuario a medida que atraviesan el analizador. A menudo, las energías de paso de 5 a 25 eV dan espectros de alta resolución, y las energías de paso de 100 a 200 eV se usan para el barrido de inspección. La intensidad de la señal disminuye cuando la energía de paso decrece.

Detector semiesférico. En ellos el haz de electrones es desviado por el campo electrostático de un capacitor semiesférico. Los electrones se mueven entonces siguiendo una trayectoria curva desde la lente hasta el transductor multicanal. El radio de curvatura depende de la energía cinética de los electrones y de la magnitud del campo electrostático. Se obtiene un espectro entero haciendo variar el campo para enfocar los electrones de varias energías cinéticas en el transductor.

Los espectrómetros de electrones más modernos se basan en los multiplicadores de electrones de canal de estado sólido, que consisten en tubos de vidrio que han sido dopados o contaminados con plomo o vanadio. Al aplicar a estos materiales un potencial de varios kilovoltios se produce una cascada o pulso de 10^6 a 10^8 electrones por cada electrón incidente. Estos pulsos se cuentan a continuación electrónicamente. Varios fabricantes ofrecen en la actualidad detectores bidimensionales para electrones que cuentan con varios canales y son análogos en construcción y aplicación a los detectores multicanal para fotones. En estos detectores, todos los elementos relacionados con la resolución de un espectro de electrones se controlan de manera simultánea y los resultados se almacenan en una computadora para el análisis subsecuente [2].

3.3.2 Análisis por colisión elástica hacia adelante

La técnica denominada análisis por colisión elástica hacia adelante (Elastic Forward Analysis, EFA) es muy poderosa para la determinación de la composición elemental, concentración atómica y perfil de concentración en profundidad de una muestra sólida, en particular en forma de película delgada. Es importante mencionar que puede detectar todos los elementos

de la tabla periódica, incluidos los elementos ligeros como H, Li, Be, B, C, N, y O, algunos de los cuales, como el H, son muy difíciles de medir con otras técnicas; así mismo es posible estimar las concentraciones en que se encuentran presentes en el material bajo estudio. La técnica consiste en hacer incidir un haz de iones de litio (el proyectil), aunque se puede usar otro elemento como carbono, por ejemplo, sobre el sólido que se desea analizar (el blanco); si éste está compuesto de elementos pesados, se producirá una interacción elástica haciendo que el proyectil sea desviado hacia un detector colocado en una configuración geométrica adecuada, donde se registra un pulso con intensidad proporcional a la energía de la partícula incidente. Como resultado de la interacción, parte de la energía del proyectil es cedida al átomo blanco, cuanto más pesado sea éste, menos energía le será transferida y mayor será la energía con la que el proyectil incida sobre el detector. Esta técnica requiere de un acelerador de partículas para producir los proyectiles, en nuestro caso se utilizó el acelerador Tandem Van de Graff del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares para producir iones de ${}^7\text{Li}$ utilizando una fuente de iones negativos por sputtering de cesio (SNICS). La muestra (blanco) que se desea analizar se coloca dentro de una cámara de vacío, a un ángulo de 30° con respecto al haz de proyectiles y se coloca un detector de Si de barrera superficial a un ángulo de 45° también con respecto al haz incidente como se muestra en la figura 14. El detector está conectado a un preamplificador, éste a un amplificador, y éste a su vez a un multicanal, donde se registra la señal. El multicanal tiene por lo general 1024 canales, correspondiendo el último, a la mayor energía, en el que se registra el número de cuentas detectadas en cada localidad, dando así origen a un espectro como el que se muestra en la figura 15, que después es interpretado por medio de un programa informático, desarrollado en el ININ, para obtener la información requerida.

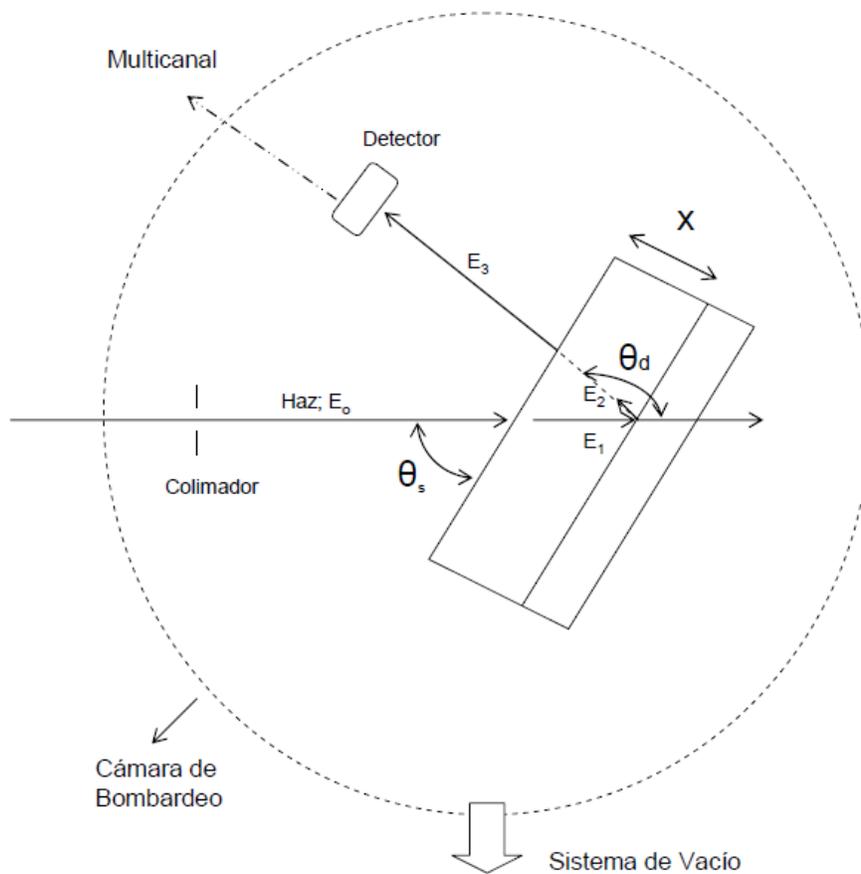


Figura 14. Esquemático del arreglo experimental de EFA

Figura 14. Diagrama esquemático que ilustra el principio de la técnica EFA. E_0 es la energía inicial del proyectil; E_1 , es la energía del proyectil después de penetrar en la película delgada; E_2 , energía del proyectil después de sufrir una colisión con un átomo blanco; E_3 , energía del proyectil después de salir de la muestra y con la que llega al detector; Θ_d , es el ángulo al que se coloca el detector con respecto a la horizontal; Θ_s es el ángulo al que se coloca la muestra con respecto a la horizontal [3].

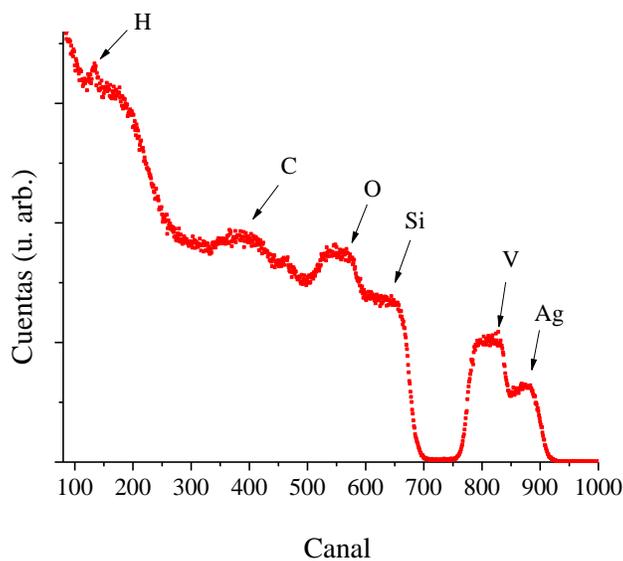


Figura 15 Espectro EFA de una película delgada de V y Ag sobre silicio

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización detallada de la morfología superficial de materiales requiere de un sistema de formación de imágenes con alta amplificación y resolución espacial en el rango de los nanómetros, el instrumento que permite esto es el microscopio electrónico de barrido. En este caso, se utiliza un haz muy fino de electrones que se enfoca sobre la superficie de la muestra que se desea observar. La interacción del haz de electrones al penetrar la superficie de la muestra bajo estudio da lugar a diversos procesos físicos, como la emisión de electrones secundarios, retrodispersados, Auger y transmitidos, así como catodoluminiscencia y emisión de rayos X. Cada uno de estos procesos se puede usar junto con un sistema de detección adecuado para obtener algún tipo particular de información del material. Por ejemplo, la intensidad de emisión de electrones secundarios y retrodispersados es muy sensible al ángulo de incidencia de los electrones sobre la superficie de la muestra, detectando estos electrones secundarios o retrodispersados es posible obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra; la emisión de electrones Auger y de rayos X característicos depende de la composición química de la muestra, permitiendo analizar químicamente el material.

La imagen en un microscopio electrónico de barrido se obtiene al hacer un barrido con el haz de electrones siguiendo un patrón de líneas paralelas sobre la superficie y colectando los

electrones secundarios o retrodispersados que se emiten desde la superficie utilizando detectores adecuados. La corriente colectada se amplifica y las variaciones en la intensidad de la señal resultante conforme al haz de electrones se desplaza a través de la muestra son usadas para variar el brillo en el trazo de un tubo de rayos catódicos que se sincroniza con el haz de electrones, de tal manera que cada punto en que el haz incide sobre la muestra es mapeado directamente en un punto sobre una pantalla generándose de esta manera la imagen de la superficie. El haz de electrones se puede enfocar a diámetros extremadamente pequeños de hasta 5-20 nm, el tamaño del haz determina la resolución mientras que la brillantez, la intensidad de los electrones secundarios, depende del relieve geométrico superficial.

La microscopía electrónica de barrido presenta muchas ventajas con respecto a la microscopía óptica, la principal es su alta amplificación, típicamente de 50x hasta 40 000x, una alta resolución espacial de hasta 2–10 nm, su alta profundidad de campo, hasta 500 veces mayor que le confiere apariencia de tridimensionalidad de las imágenes.

En cuanto a la preparación de las muestras para observarlas por MEB, si las muestras son de materiales conductores, no se requiere ningún tipo de preparación. En el caso de que se trate de muestras no conductoras es necesario recubrirlas con una capa muy delgada, usualmente de oro o carbono, con la finalidad de evitar efectos de acumulación de carga [4, 5].

3.3.4 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Como se mencionó en la sección anterior, la interacción del haz de electrones con el material de la muestra produce rayos X en forma de una serie de líneas con longitudes de onda discretas que forman el espectro de emisión característico de los elementos presentes en la muestra que forman la huella digital de las diferentes especies atómicas, puesto que los niveles energéticos dependen del número atómico de los elementos, esto permite identificar a los elementos emisores a través del espectro de sus líneas características. Por lo tanto, cuando se acopla una microsonda a un microscopio electrónico de barrido, se obtendrá no solo información sobre la morfología de la región analizada por el haz de electrones, sino también de la composición cualitativa y cuantitativa de la misma. Una desventaja de esta técnica de análisis es el hecho de que únicamente se pueden analizar elementos desde el Na ($z=11$) hasta elementos muy pesados, de tal manera que la cuantificación de elementos ligeros no es muy precisa o no se puede realizar. En el caso de que la muestra estudiada por

microanálisis sea una película delgada, es importante tener presente la energía de los electrones que se usan, ya que mientras más energéticos sean éstos, penetrarán una mayor distancia en la muestra y se tendrá una contribución importante del sustrato, por lo que es recomendable usar voltajes de trabajo no mayores a 15 keV, aun así la profundidad de análisis típicamente es del orden de 500 nm, por lo que resulta difícil realizar una buena cuantificación.

3.3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión de la luz debido a la interacción de fotones con vibraciones de la red cristalina o fonones. Cuando incide luz sobre un material, esta puede ser absorbida, reflejada o transmitida siguiendo las leyes de la óptica. Sin embargo, en general una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada en todas direcciones debido a las inhomogeneidades del material. Estas alteraciones pueden ser estáticas o dinámicas. En los centros dispersores estáticos no se presenta un intercambio de energía entre el fotón incidente y el material, es decir, dispersan la luz elásticamente sin cambio en la frecuencia. Cuando la luz interactúa con un centro dinámico una fracción de luz incidente es dispersada inelásticamente, es decir, existe un intercambio de energía resultando en un cambio en la frecuencia de la luz incidente. Este cambio en la frecuencia se denomina corrimiento Raman [6]. La interacción de la luz con un material sólido ocurre fundamentalmente vía los electrones de valencia, siendo estos los agentes intermediarios entre los fotones incidentes y las fluctuaciones dinámicas responsables de la dispersión inelástica. Físicamente el fenómeno se puede describir como un acoplamiento entre los fonones del material y los fotones incidentes a través de la polarización inducida en el cristal por el campo eléctrico del haz luminoso utilizado para la excitación. La polarización está relacionada con el campo eléctrico a través de la polarizabilidad mediante la ecuación:

$$P = \alpha E$$

donde: P es el momento dipolar inducido, E es el campo eléctrico y α es la polarizabilidad. El momento dipolar inducido es una función de la frecuencia de la radiación electromagnética incidente y la vibración de la molécula causará dispersión ya sea en la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) o bien emitirá fotones con una frecuencia corrida por

una cantidad igual a la frecuencia vibracional de la red (dispersión Raman Stokes y anti-Stokes). La dispersión Stokes se produce cuando se extrae energía del haz de luz utilizado y esta pone a vibrar el cristal, mientras que la dispersión anti-Stokes surge de la aniquilación de las vibraciones existentes en el material inducidas térmicamente.

La aproximación clásica para describir el efecto Raman, considera a la molécula dispersora como un conjunto de átomos vibrando como osciladores armónicos simples y no toma en cuenta la cuantización de la energía vibracional. Para la descripción clásica de la dispersión Raman consideremos una onda de luz, cuyo campo eléctrico oscila en cierto punto del espacio de acuerdo a la ecuación:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

Donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, ν es la frecuencia y t es el tiempo.

Si una molécula se coloca en presencia de un campo eléctrico E se inducirá en la molécula un momento dipolar μ_{ind} , debido a que los núcleos son atraídos por el polo negativo del campo y los electrones son desplazados al polo opuesto. El dipolo inducido es proporcional a la intensidad del campo, siendo la constante de proporcionalidad α , la polarizabilidad de la molécula. Entonces el momento dipolar inducido por un campo oscilante se puede escribir como:

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

α es una propiedad molecular cuya magnitud debería variar conforme oscile la molécula de acuerdo a:

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_0 t$$

donde α_0 es la polarizabilidad en equilibrio, $\Delta\alpha$ es su variación máxima y ν_0 es la frecuencia natural de vibración de la molécula. Por lo tanto, la polarizabilidad inducida puede escribirse como:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2}(\Delta\alpha) E_0 [\cos 2\pi(\nu+\nu_0)t + \cos 2\pi(\nu-\nu_0)t]$$

Esta ecuación predice que el momento dipolar inducido oscilará con tres componentes de la frecuencia, ν , $\nu+\nu_0$ y $\nu-\nu_0$. Como resultado el dipolo eléctrico oscilante radiará ondas

electromagnéticas de frecuencia ν (dispersión Rayleigh), $\nu+\nu_0$ (dispersión anti-Stokes) y $\nu-\nu_0$ (dispersión Stokes) [6].

3.3.6 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-visible)

La espectroscopía UV-visible estudia la interacción de la luz de las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético con la materia; como resultado de dicha interacción, parte de la luz que incide sobre un material puede ser absorbida, transmitida o reflejada de acuerdo con las propiedades ópticas del material. En el caso de la absorción, la energía electromagnética de la luz incidente (intensidad I_0) se transforma en el interior del material en otros tipos de energía disminuyendo la intensidad de la luz transmitida (I_T) por el material; la luz transmitida, es la fracción del haz de luz que consigue atravesar el material y salir por la superficie opuesta a la que entro. La luz reflejada es la que no penetra en el material y es reflejada en la interfase del material con el medio en que se encuentra. El cociente entre la intensidad de la luz transmitida e incidente se define como la transmitancia T, esto es:

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

En el caso de la absorción, esta se puede describir mediante la conocida ley de Lambert-Beer, dada por:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x}$$

Donde I_T es la intensidad de la luz transmitida, I_0 es la intensidad de la luz incidente, α es el coeficiente de absorción del material y x el espesor del mismo.

Se define la densidad óptica o absorbancia (A) como:

$$A = \log_{10}(e^{-\alpha x})$$

de tal manera que el coeficiente de absorción puede obtenerse de la absorbancia como:

$$\alpha = \frac{2.3A}{x}$$

A partir de los espectros de absorbancia se puede determinar la brecha óptica de una película delgada utilizando la denominada “relación de Tauc”, que se obtiene suponiendo que la parte

central en los bordes de las bandas de conducción y de valencia son parabólicos y está dada por:

$$\omega^2 \varepsilon_2(\omega) = B (\hbar\omega - E_g)^2$$

donde la brecha óptica se denota por E_g . Si n permanece constante sobre la región en que se realiza la medición, haciendo un cambio de variable de $\omega \Rightarrow E$, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\sqrt{\alpha E} = \beta (E - E_g)$$

donde β es una constante de proporcionalidad. Por lo tanto, si se conoce α , se puede calcular la brecha óptica de Tauc, E_g , graficando $\sqrt{\alpha E}$ vs E y encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de la energía [8].

Para el caso de mediciones de UV-Vis en el modo de reflectancia difusa, la función Kubelka-Munk se obtiene a partir de valores de reflectancia (R) mediante la ecuación:

$$K - M = F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

El procedimiento para la determinación del valor del gap es similar al caso del método de Tauc, esto es, se grafica $(K-M * hv)^{1/2}$ vs E , posteriormente la parte lineal de la gráfica se extrapola al eje de las abscisas obteniéndose el valor del ancho de banda [9].

3.4.7 Evaluación de Actividad Fotocatalítica

La evaluación del desempeño fotocatalítico de las películas delgadas obtenidas se evaluó en un reactor por lotes usando aproximadamente 300 μg de catalizador en forma de película delgada en una solución de 25 ml con una concentración de 10 $\mu\text{moles/L}$ (μM) de una molécula modelo verde de malaquita base carbinol con fórmula molecular $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Este colorante se conoce presenta una banda de absorción característica localizada en 619 nm en el espectro UV-vis, a través de la cual se estudia el grado de degradación en función del tiempo de reacción irradiando con una fuente de luz solar. Este seguimiento se lleva a cabo siguiendo el espectro UV-vis de la solución reaccionante a través del tiempo de reacción

tomando alícuotas cada 15 minutos durante 180 minutos. El sistema de reacción se trató asumiendo que las reacciones de degradación siguen un pseudo primer orden.

Referencias

- [1] John F. Watts, John Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, Inglaterra 2003.
- [2] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberd, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, U. S. A. 1979
- [3] S. Romero, M. Fernández, G. Murillo, H.M. Berdejo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 194, 164, 2002.
- [4] J. I. Goldstein y H. Yakowitz; *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, N. Y. 1975
- [5] M. J. Yacamán y J. Reyes; *Microscopía Electrónica*, Fondo de Cultura Económica, México 1995.
- [6] Sergio Jiménez Sandoval, Luis Escobar Alarcón, Marco A. Camacho López, *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, Ed. Innovación Editorial Lagares, 2011
- [7] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole, U. S. A. 2007
- [8] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627, 1966.
- [9] A.B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1326, 2007.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE V₂O₅ POR ABLACIÓN LÁSER

Como primer paso se investigó el depósito de óxido de vanadio bajo diferentes condiciones experimentales con el propósito de familiarizarse con la técnica de depósito, las técnicas de caracterización y el comportamiento del material base que se planteó estudiar. En términos generales se estudió el efecto de la presión de trabajo, a dos presiones diferentes 3×10^{-4} Torr (alta presión) y 3×10^{-6} Torr (baja presión), que eran las presiones últimas alcanzadas por la bomba mecánica y la bomba turbomolecular respectivamente. Para cada presión se varió la energía por pulso utilizada para ablacionar el blanco de vanadio. Las diferentes condiciones experimentales utilizadas se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales

MUESTRA	distancia B-S (cm)	Energía (mJ)	Tiempo (min)	Presión (Torr)
VO-1	5	65	60	3×10^{-4}
VO-2	5	96	60	3×10^{-4}
VO-3	5	35	60	3×10^{-4}
VO-4	5	133	60	3×10^{-4}
VO-5	5	133	60	3×10^{-4}
VO-6	5	47	60	3×10^{-4}
VO-7	5	36	60	3×10^{-4}
VO-8	5	106	60	3×10^{-4}
VOAV-1	5	96	60	3×10^{-6}
VOAV-2	5	102	60	3×10^{-6}
VOAV-3	5	63	60	3×10^{-6}
VOAV-4	5	26	60	3×10^{-6}
VOAV-5	5	70	60	3×10^{-6}
VOAV-6	5	26	60	3×10^{-6}

En la figura 16 se muestran las curvas de tiempo de vuelo para distintas fluencias en condiciones de alta y baja presión, Como puede observarse, el principal efecto es en la posición del máximo, la cual está relacionada con la energía cinética, así como en la intensidad, de la cual depende la densidad de plasma. Máximos de las curvas a tiempos menores, corresponden a energías cinéticas mayores, mientras que mayores intensidades reflejan mayores densidades de plasma.

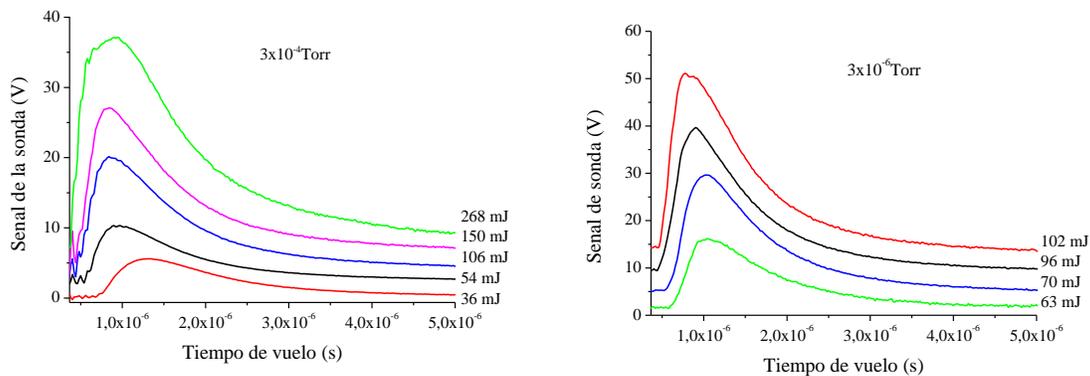


Figura 16. Curvas de tiempo de vuelo para los iones de vanadio a las dos presiones de trabajo utilizadas

En la Figura 17 se grafican la densidad de plasma como función de la energía cinética de los iones de Vanadio, para las diferentes condiciones experimentales, las cuales se resumen en la tabla 2.

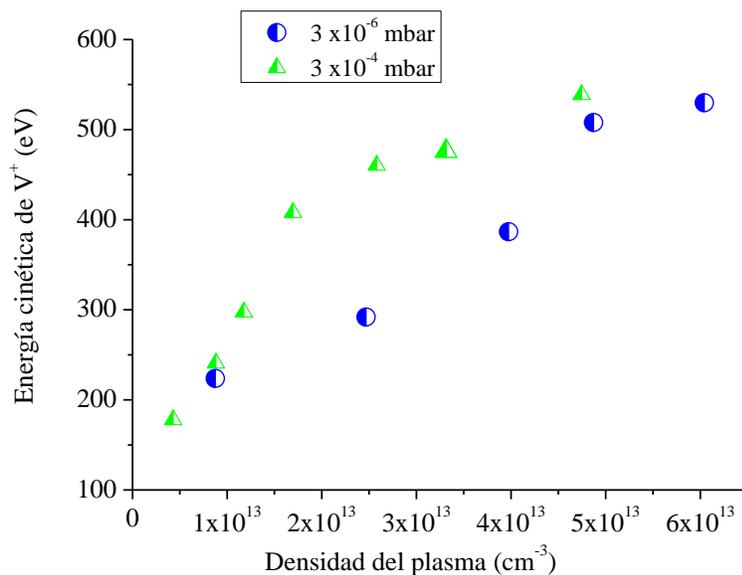


Figura 17. Densidad de plasma vs. energía cinética de los iones de vanadio a las dos presiones de trabajo.

Los depósitos se realizan en las condiciones de cada uno de los puntos del grafico de la figura 17. Se pueden observar claramente tendencias diferentes dependiendo de la presión de

trabajo, una tendencia exponencial para la presión de trabajo de 3×10^{-4} Torr, mientras que es aproximadamente lineal para una presión de trabajo de 3×10^{-6} Torr.

Tabla 2. Caracterización de plasma

MUESTRA	Spot (mm)	Ep (eV)	Densidad de plasma (cm ⁻³)	Fluencia (J/cm ²)
VO-1	0.52	435	1.2×10^{13}	30.6
VO-2	0.96	390	3.9×10^{13}	13.2
VO-3	0.78	212	8.8×10^{12}	7.3
VO-4	0.87	379	5.8×10^{13}	22.3
VO-5	0.58	496	3.3×10^{13}	50.3
VO-6	0.54	297	1.1×10^{13}	20.5
VO-7	0.50	241	8.8×10^{12}	18.3
VO-8	0.53	460	2.5×10^{13}	48.0
VOAV-1	0.84	508	4.8×10^{13}	17.3
VOAV-2	0.82	530	6.0×10^{13}	19.3
VOAV-3	0.72	292	2.4×10^{13}	15.4
VOAV-4	0.56	181	2.4×10^{13}	10.5
VOAV-5	0.74	387	3.9×10^{13}	16.2
VOAV-6	0.52	224	8.7×10^{12}	12.2

En general, las películas depositadas muestran superficies lisas observadas en un microscopio óptico, y se encuentran bien adheridas al sustrato. Los depósitos obtenidos se trataron térmicamente a distintas temperaturas desde 250 °C hasta 500°C, esto para mejorar la calidad cristalina y promover la oxidación del vanadio metálico remanente en la película delgada. Las películas depositadas a temperatura ambiente presentan un color metálico brillante y conforme se tratan térmicamente el color de las películas cambia a amarillo.

La estructura cristalina de las películas depositadas, se estudió por espectroscopia Raman (RS) utilizando un Equipo HR LabRam 800 configurado en modo de retrodispersión usando un espectrómetro de alta resolución, en un rango típico de 100 a 2000 cm⁻¹, empleando un láser de Nd:YAG con longitud de onda de excitación de 532 nm y un área de análisis de alrededor de una micra. La composición y determinación del estado de oxidación de los elementos presentes en las películas se determinó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se utilizó un equipo Thermo Scientific modelo K-Alpha con una fuente de Al K_α

(1486 eV). La morfología superficial se observó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Jeol 5900LV con sonda para realizar EDS; adicionalmente se obtuvieron imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) en un microscopio Chypher de Asylum Research en el modo de no-contacto. Los espectros de absorción de las distintas películas depositadas en vidrio se obtuvieron empleando un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35, el cual tiene un rango de análisis de 190 a 1100 nm con una resolución de 1 nm.

4.1.1 Resultados y discusión

4.1.1.1 Caracterización composicional (XPS)

Se determinó la presencia de los diferentes elementos presentes en las películas, así como su cuantificación y entorno químico en que se encuentran. Del espectro amplio de XPS (no mostrado) se observa la presencia de O, V y C. El carbono es carbono adventicio absorbido del medio ambiente, en tanto los picos de energía de enlace (BE) del vanadio ($2p$) y del oxígeno ($1s$) se utilizan para la caracterización del estado químico de las películas depositadas. Existe una relación entre el nivel de energía de enlace del núcleo y el estado de carga asociado a un átomo individual. Un incremento en dicha energía de enlace indica un incremento en la carga positiva del átomo. El pico de energía de enlace para el vanadio V ($2p_{3/2}$) metálico es 512.4 eV [1]. Para el caso del V_2O_5 policristalino estequiométrico, el valor correspondiente al V ($2p_{3/2}$) se ha reportado en 517.0 eV caracterizando el mayor estado de oxidación del vanadio (5^+) [2].

En la figura 18 se presentan los espectros de alta resolución de la región correspondiente al vanadio, para los depósitos realizados a alta presión y como función de la densidad de plasma. Se observan señales en 512.7 y 520.4 eV, que corresponden a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del vanadio metálico, mientras que las señales en 516.5 y 524.1 corresponden a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de un óxido de vanadio con estado de oxidación 4^+ ; se observa también la señal asociada al oxígeno alrededor de 530 eV. Estos resultados muestran que el material como es depositado está formado por una mezcla de vanadio metálico y un óxido de vanadio con estado de oxidación 4^+ , como el VO_2 , indicando que no se tiene todavía el pentóxido de vanadio, aunque vale la pena mencionar que una proporción grande es ya óxido de vanadio.

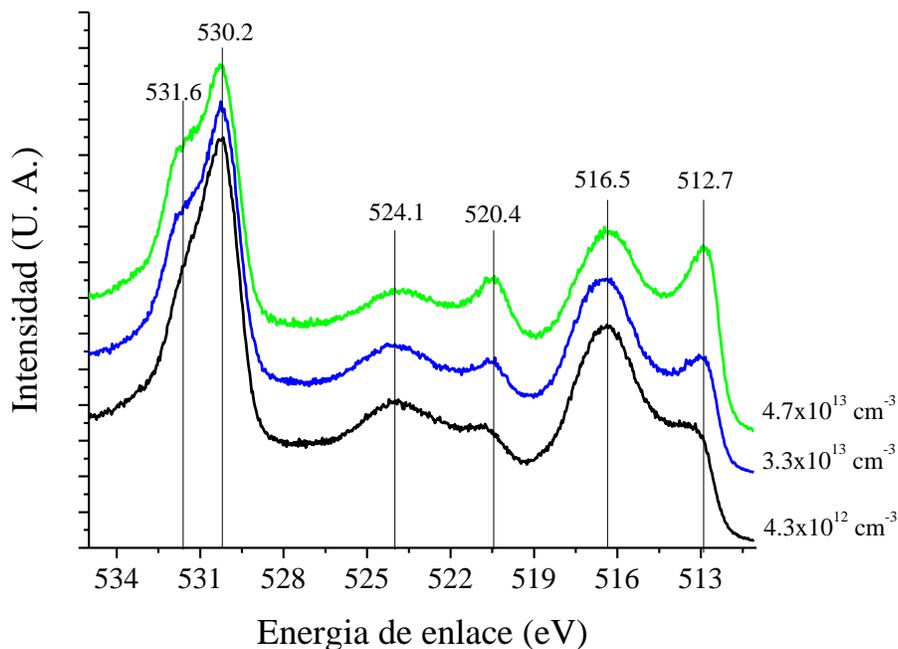


Figura 18. Espectro XPS de películas delgadas de vanadio sin tratamiento térmico.

Con el propósito de promover la oxidación del vanadio metálico remanente en el material depositado y mejorar su calidad cristalina, las películas se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 250, 350, 450 y 500 °C durante dos horas en un horno abierto al ambiente. Los espectros de XPS de la región de vanadio $V2p$, en comparación con los espectros de las películas sin tratamiento térmico presentan picos más estrechos e incluso más intensos, a energías de enlace de 517.1 y 524.6 eV que corresponden al $V(2p_{3/2})$ y $V(2p_{1/2})$ del V^{5+} , respectivamente. Estos resultados indican claramente que ya no existe el vanadio metálico y que se obtiene el pentóxido de vanadio (V_2O_5) a temperaturas desde 250°C; adicionalmente, desde el punto de vista composicional, los tratamientos térmicos a mayor temperatura ya no tienen ningún efecto, dado que el vanadio alcanza su estado de oxidación mayor formando el compuesto más estable termodinámicamente. En cuanto al efecto de las condiciones de preparación sobre el material obtenido después de los tratamientos térmicos, en la figura 19 se muestra los espectros de XPS de 4 películas delgadas depositadas sobre silicio a diferente densidad de plasma, se puede apreciar que en todos los casos solo aparecen los picos 517.09 y 524.6 eV que como ya se ha mencionado corresponden

al V con estado de oxidación 5^+ . Esto se puede atribuir nuevamente a que se está formando el óxido estable.

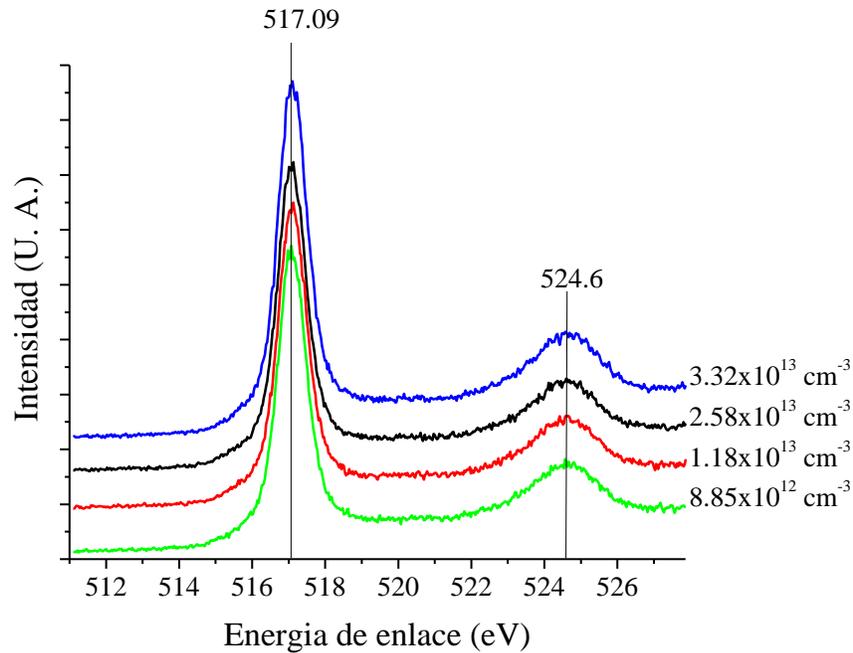


Fig. 19 Espectro XPS de películas delgadas de V_2O_5 sobre silicio tratadas térmicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para ver el efecto del sustrato utilizado para el depósito, en la composición de los materiales depositados, se midieron los espectros de XPS en 3 muestras depositadas en vidrio. En la figura 20 se muestran los espectros obtenidos, después de someterlos a un tratamiento térmico a 450°C ; en este caso se observan señales en 517.09 eV y 524.76 eV que corresponden a V ($2p_{3/2}$) y V ($2p_{1/2}$) del V^{5+} , indicando que en este caso se tienen mezclas de vanadio con estados de oxidación 5^+ y 4^+ , aunque se observa claramente que predomina el V_2O_5 .

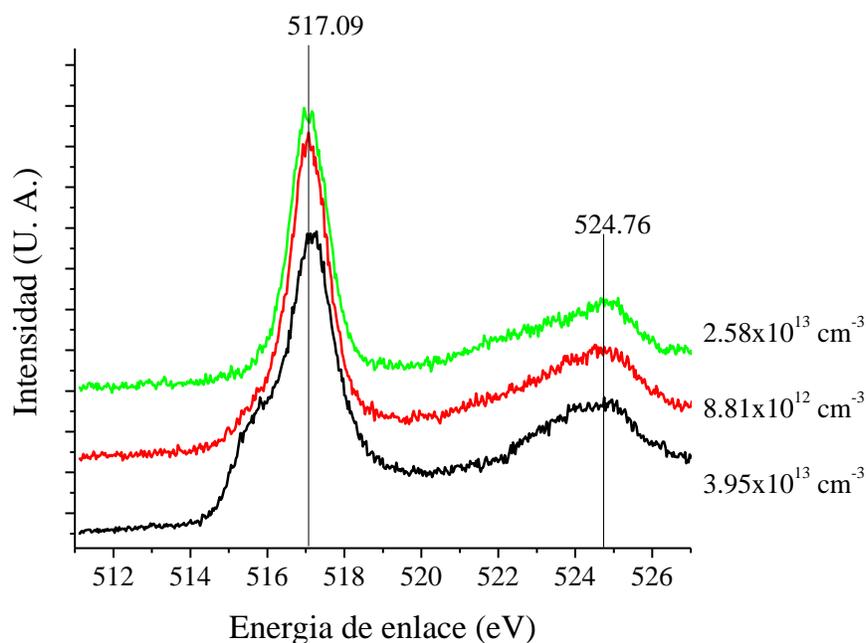


Figura 20. Espectro XPS de películas delgadas de V₂O₅ sobre vidrio tratadas térmicamente a 450°C.

En términos generales los resultados obtenidos para la serie de depósitos realizados a baja presión (3×10^{-6} Torr), son muy similares por lo que no se presentan.

4.1.1.2 Caracterización estructural (Espectroscopía Raman)

Los óxidos de vanadio han sido caracterizados estructuralmente mediante espectroscopía Raman y sus propiedades vibracionales son bien conocidas. Las bandas de vibración del V₂O₅ pueden describirse en términos de modos de flexión (stretching) vanadio-oxígeno, vibraciones de torsión (bending) vanadio-oxígeno-vanadio y modos traslacionales. De acuerdo a los estudios espectroscópicos [3, 4]. El espectro Raman del V₂O₅ está compuesto de varios picos. El pico estrecho centrado en 994 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión relacionado con la vibración simétrica A_g del enlace corto vanadio-oxígeno (V=O); un segundo modo vibracional aproximadamente a 765 cm^{-1} se asigna al enlace V-O-V; el tercer modo en 702 cm^{-1} es característico de la vibración de flexión del enlace V₃O; el pico de mayor intensidad localizado en 145 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión del “armazón”,

mientras que la asignación para las bandas alrededor de 300 cm^{-1} son por vibraciones de flexión de grupos VO_3 .

Las películas delgadas depositadas sobre sustratos de silicio y vidrio sin tratamiento térmico no presentan los picos característicos de un material cristalino, por lo que se puede inferir que son amorfas o nanocristalinas, independientemente de la presión de trabajo utilizada; en la Figura 21 se presenta un espectro Raman típico de una de estas películas.

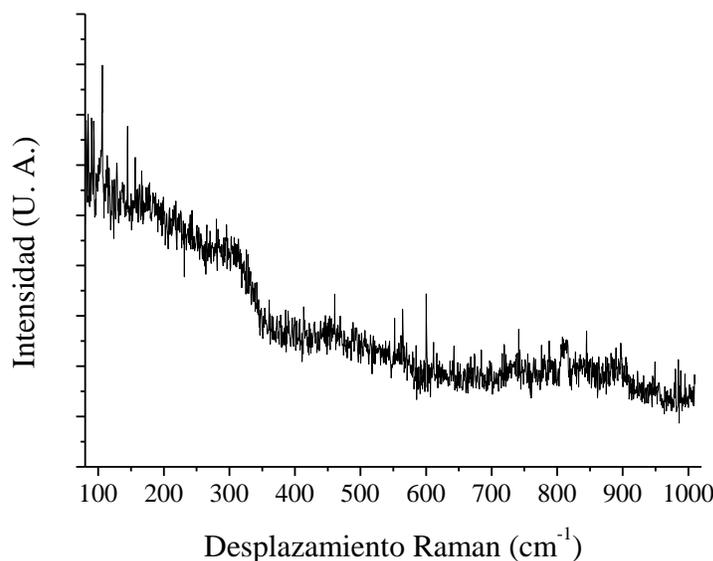


Figura 21. Espectro Raman del depósito VO11 sobre silicio sin tratamiento térmico.

Como se ha mencionado, las muestras obtenidas se trataron térmicamente a 250 , 350 , 450 y 550°C , con el propósito de obtener el V_2O_5 . En la figura 22 se muestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre una muestra depositada sobre silicio a alta presión. Como puede observarse, a temperaturas de hasta 250°C se mantiene la naturaleza amorfa del material, mientras que a temperaturas de 350°C y mayores se tiene ya un material cristalino. El espectro Raman correspondiente a la película tratada a 350°C , consiste de picos situados en 145 , 197 , 284 , 305 , 407 , 482 , 702 y 996 cm^{-1} , que están en buen acuerdo con las reportadas para un cristal de V_2O_5 [5-7]. Adicionalmente a una temperatura de tratamiento térmico de 350°C se observan señales en 165 y 933 cm^{-1} , que corresponden a VO_2 [8], indicando en este caso que se tiene una mezcla de óxidos, V_2O_5 y VO_2 . A temperaturas de 450°C y

mayores, solo se observan las señales características del V_2O_5 , de tal manera que a $450\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene solo V_2O_5 cristalino.

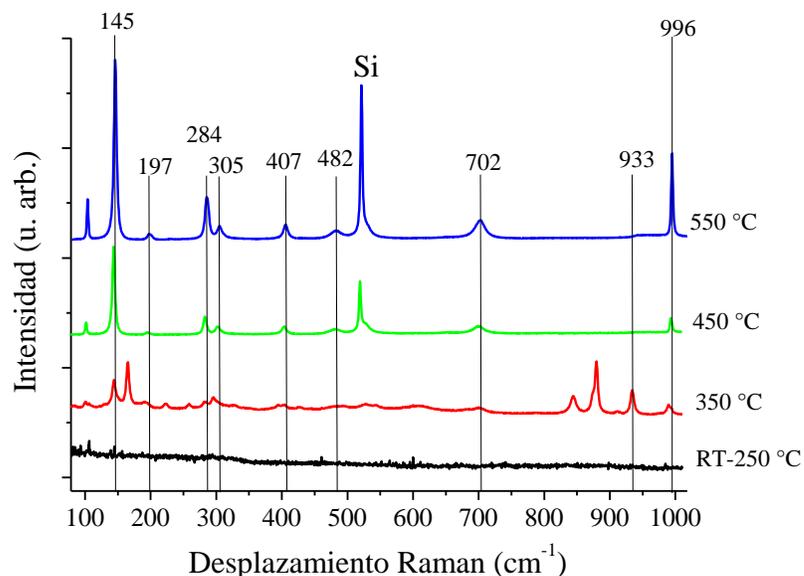


Figura 22. Espectro Raman de la muestra VO11 sobre silicio tratada térmicamente.

En el caso de las películas depositadas sobre vidrio, los espectros Raman muestran que en general se tienen diferentes estructuras, así como mezclas de ellas. En la figura 23 se presentan los espectros Raman de la película VO11 a diferentes temperaturas mostrándose su evolución estructural. Los espectros muestran picos de mayor intensidad localizados en $136, 194, 265, 315, 418, 476$ y 995 cm^{-1} que se pueden atribuir al V_2O_5 , mientras que los que aparecen a $162, 194, 240, 265, 388, 476$ y 917 cm^{-1} , corresponden a VO_2 . Estos resultados indican que en este caso se tiene una mezcla de óxidos de vanadio, principalmente con estados de oxidación V^{4+} y V^{5+} , así mismo conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico no se observa un cambio estructural significativo. Es importante mencionar que algunos picos no han sido asignados aun, ($171, 325, 555, 632, 738, 804, 889$ y 946 cm^{-1}) debido a que no se encontraron en las referencias consultadas hasta ahora, y no corresponden con los óxidos de vanadio más comunes.

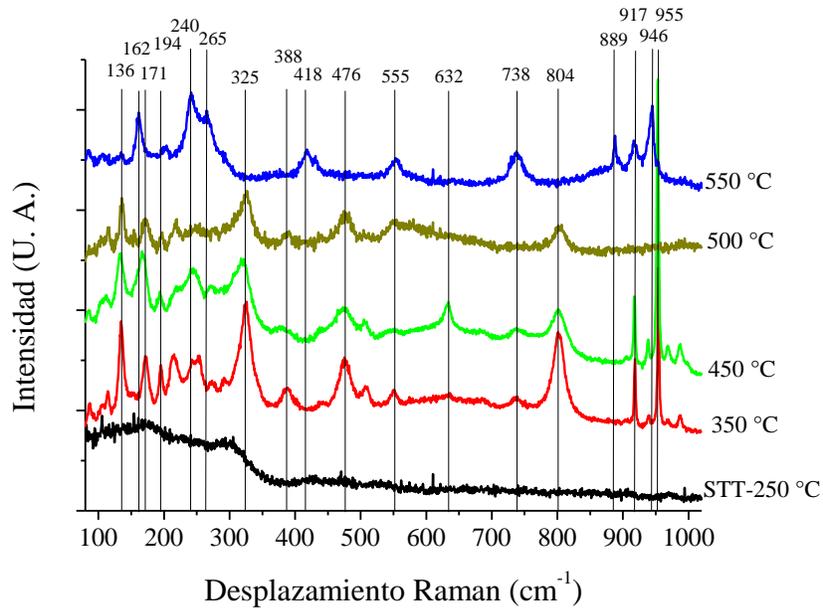


Figura 23. Espectro Raman de la muestra VO11 depositada en vidrio tratada térmicamente.

4.1.1.3 Morfología superficial (SEM)

Se caracterizó la morfología superficial de las películas delgadas depositadas, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) y microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy). Se encontró que antes del tratamiento térmico, las películas mostraban superficies lisas muy similares independientemente de las condiciones de depósito. Posteriormente al tratamiento térmico, los depósitos hechos en silicio presentan una morfología constituida principalmente de microestructuras del tipo de nanobarras como las que se muestran en la figura 24 a). Dichas estructuras tienen un crecimiento aleatorio, aunque presentan una distribución y tamaño bastante uniforme como se puede apreciar en la figura. Adicionalmente se observó la formación de algunos tipos de islas, las cuales están constituidas principalmente por agujas con longitudes que va desde 1 hasta 10 μm y láminas con dimensiones variadas; la figura 24 b) muestra una vista general de una de tales islas y en la figura 24 c) se puede ver un acercamiento a la frontera entre las distintas estructuras en la que se aprecian claramente las nanoestructuras formadas.

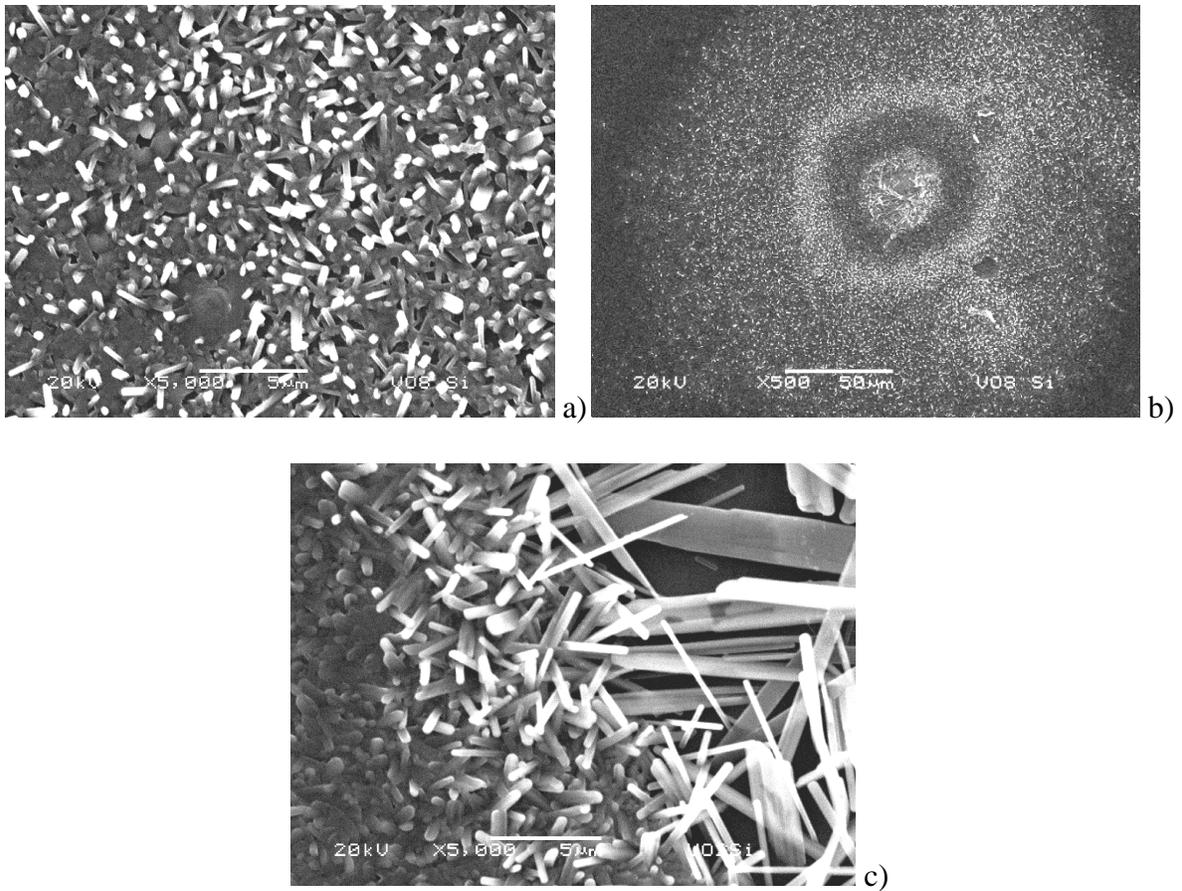


Figura 24. Película delgada de V_2O_5 sobre sustrato de silicio.

En las películas delgadas depositadas en vidrio se observa una mayor cantidad de microestructuras de tamaño y distribución aleatorios, la superficie de una de las películas se muestra en la figura 25 a). De manera análoga al caso anterior, también se observa el crecimiento de islas, aunque de menor tamaño que las observadas en silicio, como se aprecia en la figura 25 b). Nuevamente las islas están constituidas principalmente de microestructuras agudas, pero sin llegar a definirse como barras o agujas, además de tener un menor tamaño en comparación con las observadas en las películas delgadas depositadas en silicio. La figura 25 c) muestra un acercamiento a una de las islas presentes, se puede observar que se constituye principalmente por microestructuras de crecimiento aleatorio además de no presentar geometrías regulares, el tamaño promedio de las microestructuras es de $1\mu m$.

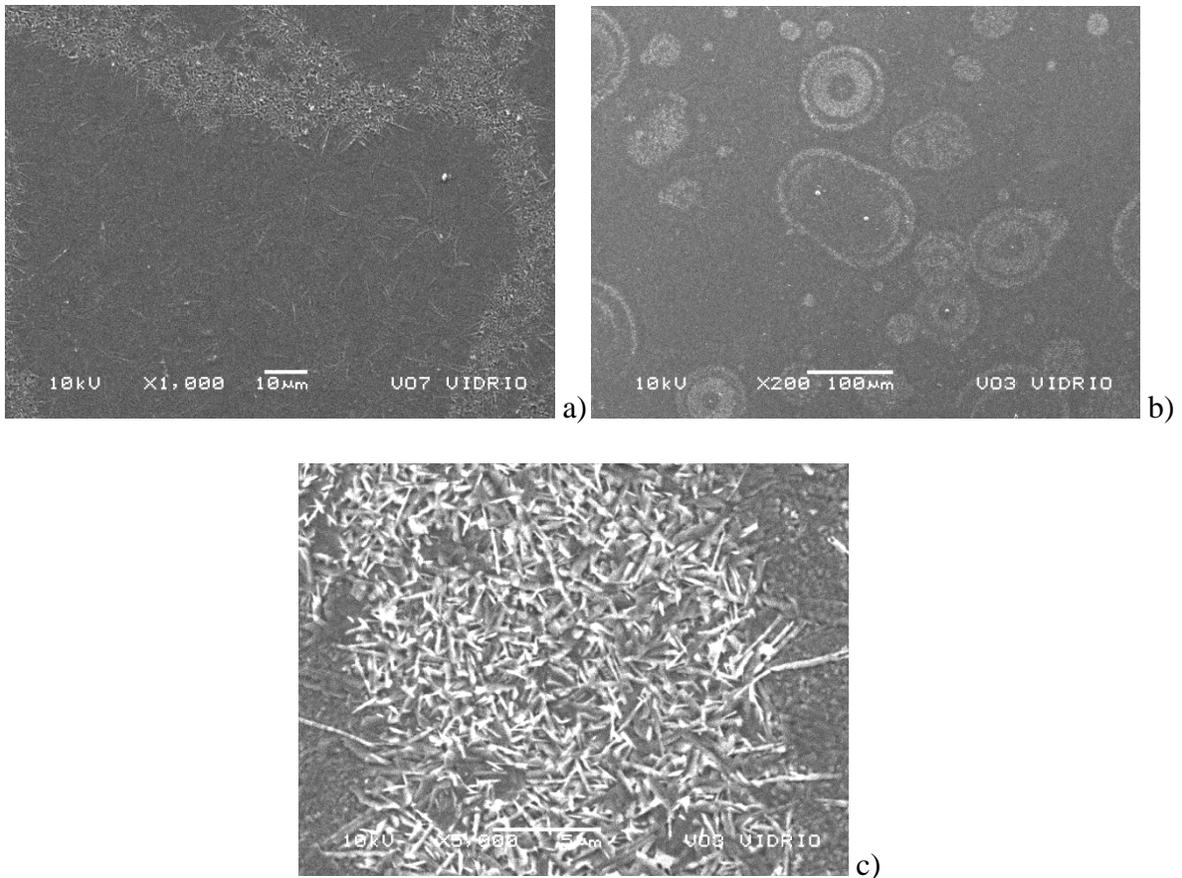


Figura 25. Película delgada de V_2O_5 sobre vidrio tratada térmicamente a $450^\circ C$

Las imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) muestran que la morfología superficial a escala nanométrica depende fuertemente de la temperatura de tratamiento térmico; a manera de ejemplo, la figura 26 muestra la superficie de una película tal y como se obtiene (figura 26 a)), después de un tratamiento térmico a $250^\circ C$ (figura 26 b)), y después de ser tratada a $450^\circ C$ (figura 26 c)). Como puede observarse, antes del tratamiento térmico, la superficie está constituida por nanopartículas con dimensiones del orden de decenas de nanómetro y una rugosidad máxima próxima a los 5 nm. Al realizar el tratamiento térmico a $250^\circ C$, se observa claramente como las nanopartículas se han aglomerado para formar estructuras de mayor tamaño, del orden de hasta 200 nm, debido a procesos de coalescencia, la rugosidad alcanza valores de hasta 45 nm; es interesante observar que las estructuras formadas comienzan a ordenarse, sugiriendo que la cristalización está en proceso. A la mayor temperatura de tratamiento térmico, la morfología superficial muestra un cambio radical, se puede apreciar la presencia de estructuras con forma de placas orientadas al azar, lo que

indica, por un lado, que se tiene un material policristalino, y además su forma sugiere un material con estructura laminar. Es importante mencionar que este tipo de superficie presenta un área superficial grande, lo que haría a este material adecuado para aplicaciones catalíticas.

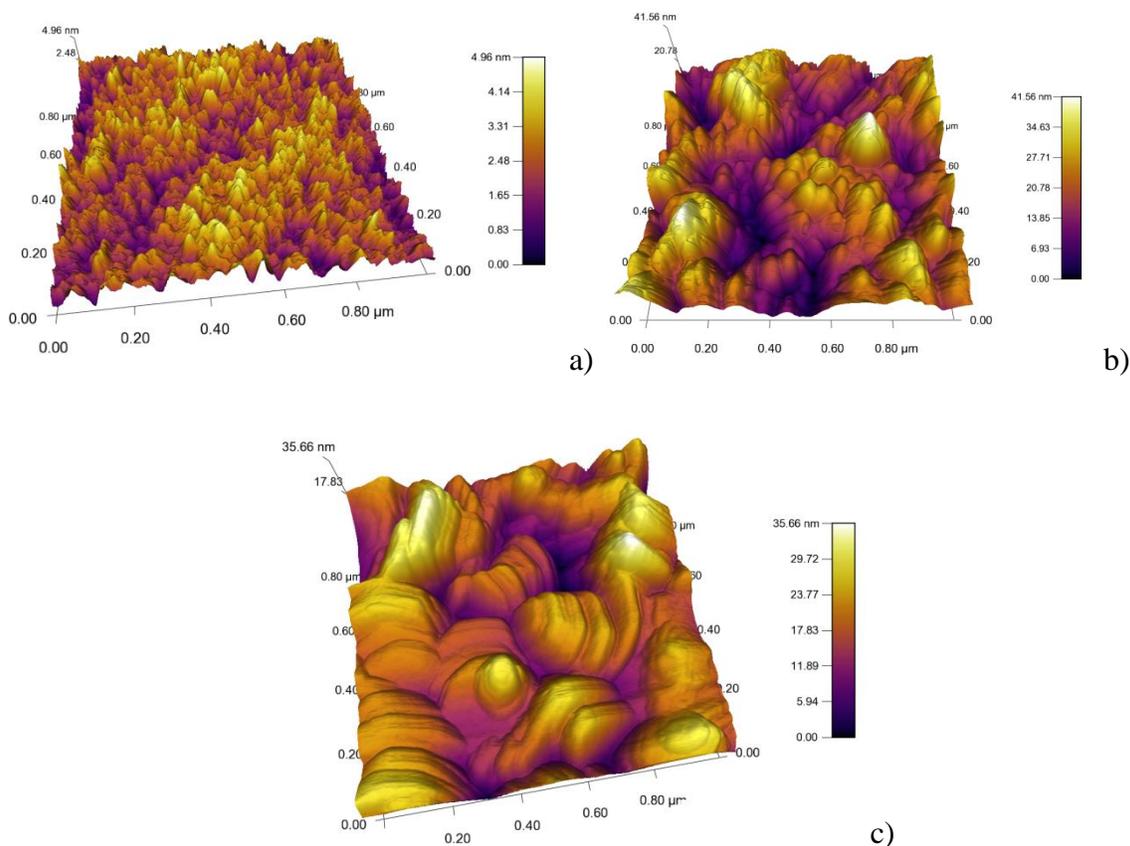


Figura 26. Imágenes de AFM de una película delgada depositada sobre vidrio: a) sin tratamiento térmico, b) tratada térmicamente a 250°C y c) tratada térmicamente a 450°C.

4.1.1.4 Propiedades ópticas (UV-Vis)

Con el propósito de estudiar algunas propiedades ópticas de los materiales depositados, se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Vis a las muestras depositadas sobre vidrio. En la figura 27, se presentan los espectros de absorbancia correspondientes a las muestras depositadas a alta y baja presión, figuras 27 a) y 27 b), respectivamente. En ambos casos se observan comportamientos cualitativamente similares, en los que dependiendo de la condición de depósito es claro un corrimiento al rojo del borde de absorción, esto es, hacia

longitudes onda mayores. Las muestras depositadas a las menores energías cinéticas de iones de V y menores densidades de plasma, exhiben un borde de absorción próximo a los 320 nm, al ir incrementándose la energía cinética y la densidad de plasma de V, alcanza valores del orden de los 550 nm, obteniendo se materiales que absorben longitudes de onda de la región visible del espectro (del azul al verde); por lo tanto, los parámetros del plasma permitirían controlar la región en que estos materiales absorben la radiación electromagnética. Este es un resultado interesante estas películas delgadas podrían ser potencialmente útiles en fotocatalisis activada con luz solar.

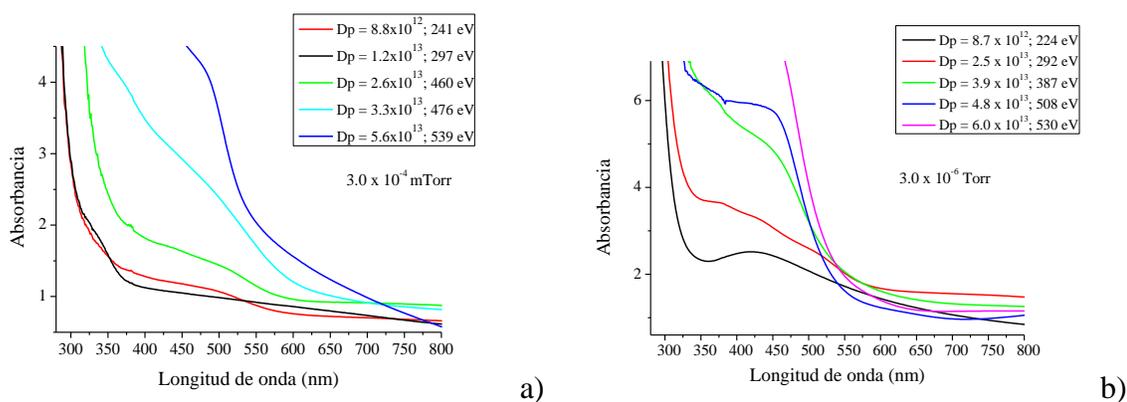


Figura 27. Espectros de absorbancia de las películas delgadas depositadas en alta y baja presión sobre vidrio.

4.1.2 Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de óxidos de vanadio sobre sustratos de vidrio y silicio por medio de la técnica PLD utilizando un blanco de vanadio en una cámara al vacío utilizando presiones de trabajo de 3×10^{-4} Torr y 3×10^{-6} Torr.

La caracterización inicial de los depósitos obtenidos se hizo por espectroscopia Raman revelando que las películas eran amorfas tanto en silicio como en vidrio.

Para promover el ordenamiento y oxidación del vanadio metálico remanente en las películas delgadas estas se trataron térmicamente y se caracterizaron por medio de espectroscopia Raman, observándose que a una temperatura de 450°C ya se tiene una película delgada de V_2O_5 con buena calidad cristalina sobre sustrato de silicio.

Las películas delgadas depositadas en sustratos de vidrio tratadas térmicamente a distintas temperaturas presentan una mezcla de óxidos de vanadio principalmente de V_2O_5 y VO_2 .

Las películas delgadas tratadas térmicamente presentan microestructuras de geometría variada, a mayores energías de depósito utilizadas se observa una mayor cantidad de estas estructuras. Las estructuras de mayor tamaño están formadas por grupos de láminas apiladas.

Por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se pudo comprobar que efectivamente se están obteniendo películas delgadas de pentóxido de vanadio, estando de acuerdo con lo observado por espectroscopía Raman, así mismo el espectro obtenido por XPS de las películas delgadas depositadas en sustratos de vidrio presenta picos característicos de óxidos de vanadio principalmente V_2O_5 .

4.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $V_2O_5:Ag$ POR ABLACIÓN LASER DE PLASMAS ALTERNADOS

Las películas delgadas de V_2O_5 modificadas con plata se depositaron por la técnica de ablación láser usando los plasmas alternados. Con el fin de variar la cantidad de plata que se incorpora en las películas delgadas de V_2O_5 se modificó el blanco de vanadio (25 mm de diámetro, 4 mm de espesor) adicionándole en la superficie discos de plata (4.5 mm de diámetro, 2 mm de espesor); el número de discos de plata se varió de 1 a 8 discos dando como resultado un incremento en la razón de áreas ablacionadas de Ag a V (A_{Ag}/A_V) controlando así la cantidad de plata incorporada en la película delgada. Los plasmas de vanadio y plata son generados por ablación láser usando un láser de Nd:YAG con emisión en la línea fundamental (1064 nm), una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Las películas delgadas fueron depositadas a una presión de trabajo de 2×10^{-4} Torr sobre sustratos de vidrio y silicio (100) colocados paralelos, a una distancia entre blanco-sustrato de 5 cm a lo largo de la línea de expansión de los plasmas como se muestra en la figura 28. La fluencia del láser se fijó para ambos plasmas en 18 J/cm^2 mientras que el tiempo de depósito fue de 60 minutos.

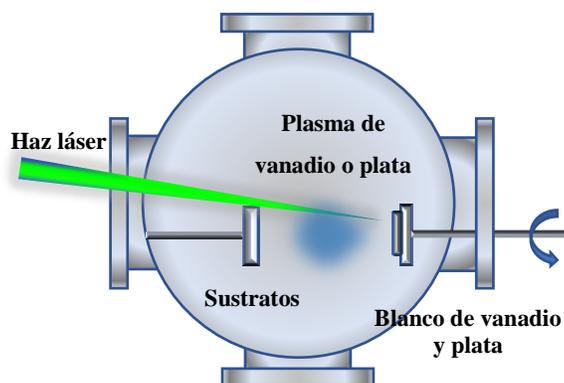


Figura 28. Esquema del arreglo experimental de ablación láser de plasmas alternos

La composición química elemental superficial se determinó por la técnica de espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS) usando una sonda EDX Oxford acoplada a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6510LV. La microestructura se analizó mediante espectroscopía Raman utilizando un sistema Jobin-Yvon HR LabRam 800 acoplado a un microscopio confocal Olympus BX40. Se utilizó un láser Nd:YAG con emisión

en el segundo armónico (532 nm) enfocándolo en la superficie de la película delgada mediante un objetivo de 100x (diámetro $\approx 1 \mu\text{m}$). Todos los espectros fueron calibrados usando la línea característica de un monocristal de silicio en 521 cm^{-1} . Las propiedades ópticas fueron determinadas mediante espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda-35. Se obtuvieron imágenes de la superficie de las películas usando el microscopio óptico acoplado al espectrómetro Raman. La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ag}$ (1 cm^2) fue evaluada en la reacción de degradación de la molécula del colorante verde de malaquita usando 25 ml de una solución con una concentración $10 \mu\text{mol/l}$. El sistema de reacción fue irradiado usando un simulador solar a una densidad de potencia de 30 mW/cm^2 en agitación continua. La reacción de degradación se siguió tomando alícuotas cada 15 minutos monitoreando el decremento en intensidad de la banda de absorción localizada en 619 nm, característica del verde de malaquita.

4.2.1 Resultados y discusión

4.2.1.1 Caracterización composicional

El contenido de plata (% at.) de las películas delgadas como función de la razón de áreas ablacionadas $A_{\text{Ag}}/A_{\text{V}}$ se presenta en la figura 29. En esta figura se observa que el contenido de plata se incrementa de 0.7 hasta 9 % at. al incrementarse la razón $A_{\text{Ag}}/A_{\text{V}}$, sugiriendo que el contenido de plata incorporada en las películas delgadas puede ser controlado utilizando como variable experimental la razón de áreas ablacionadas $A_{\text{Ag}}/A_{\text{V}}$. Este comportamiento es razonable ya que a una mayor área ablacionada de plata corresponde una razón de ablación mayor y en consecuencia más especies de plata llegan a la superficie del sustrato estando disponibles para incorporarse en la película delgada en crecimiento.

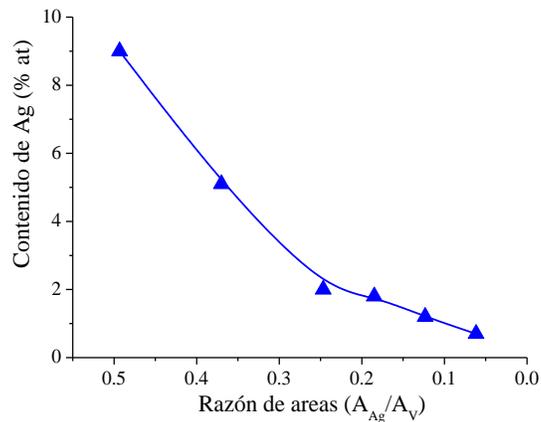


Figura 29. Contenido atómico de Ag como función de la razón de áreas ablacionadas

$$A_{Ag}/A_V.$$

4.2.1.2 Caracterización microestructural

Los espectros Raman de las películas delgadas de hasta 1.6 % at. Ag se presentan en la figura 30, se observan picos centrados en 144, 194, 284, 303, 404, 484, 702 y 994 cm^{-1} . Estas bandas son características para el V_2O_5 cristalino. En función del incremento del contenido de plata en las películas aparecen bandas en 218, 300 y 429 cm^{-1} correspondientes a un óxido de plata con estado de oxidación Ag^+ , AgO [9]. Estos resultados sugieren que incrementando la cantidad de plata que se incorpora en el material se forma en la película una mezcla de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y óxido de plata (AgO). El espectro Raman de la película delgada con el mayor contenido de plata (9.0 % at.) no presenta las bandas características de V_2O_5 , la aparición de las bandas localizadas en 234, 432, 489, 560 cm^{-1} sugieren la formación de Ag_2O [9]. Adicionalmente se observan picos en 176, 228, 890, 943 y 966 cm^{-1} atribuidos al AgVO_3 [10] y en 290, 312, 675 y 776 pertenecientes a un vanadato intermedio Ag_3VO_4 [11]. Estos resultados sugieren que incrementando la cantidad de plata que se incorpora en el material una mezcla de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y óxidos de plata (AgO y Ag_2O) coexisten en concentraciones menores de 5.4 % at. de Ag, si se sigue incrementando la concentración de plata en la formulación del material la película delgada se compone por una mezcla de vanadatos de plata Ag_3VO_4 y AgVO_3 .

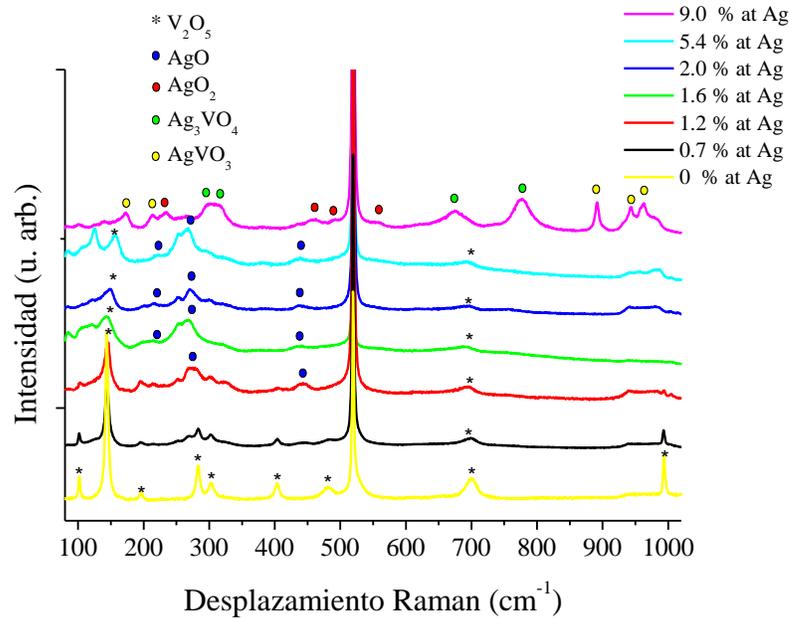


Figura 30. Espectros Raman de las películas depositadas sobre silicio por plasmas paralelos

4.2.1.3 Microscopía óptica

Las imágenes de la morfología superficial obtenidas por microscopía óptica de las películas delgadas con diferentes contenidos de plata se muestran en la figura 31, se adjuntó una imagen del blanco modificado para fines comparativos. Se observa que la superficie de la película empieza a recubrirse con partículas cuasi-esféricas que aumentan en número al crecer el contenido de plata incorporada. La película sin plata presenta una superficie lisa sin partículas, no se presenta la figura. El incremento en número de estas partículas de plata con la cantidad de plata en la película delgada puede ser atribuido a la coalescencia de las especies de plata durante el proceso de depósito. La composición química superficial elemental determinada por el análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) indica que estas partículas son de plata.

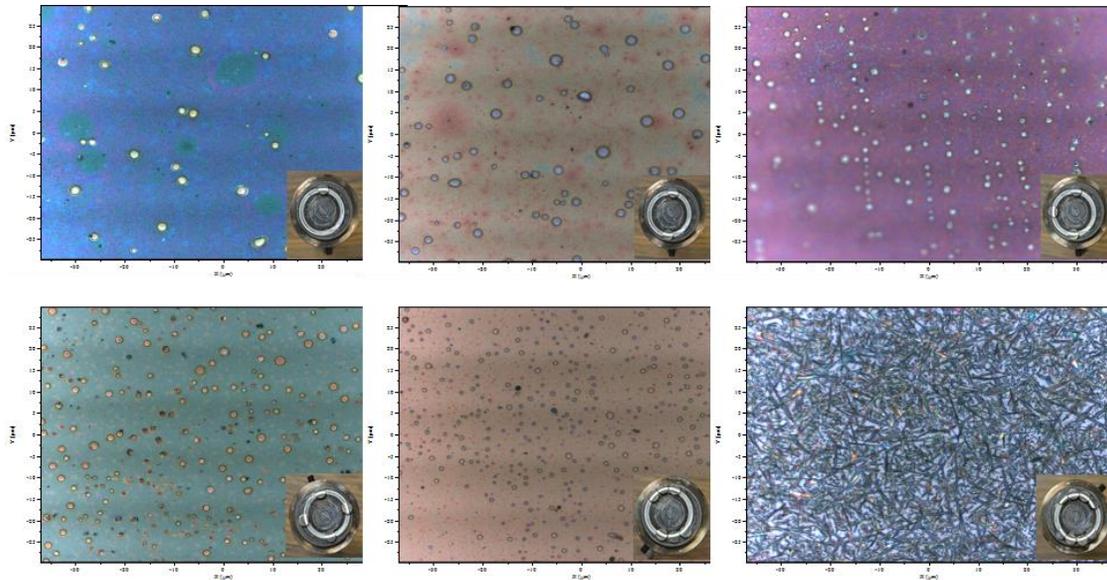


Figura 31. Micrografías ópticas de las películas delgadas con diferente contenido de plata y su correspondiente blanco modificado

4.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de la superficie de las películas delgadas depositadas sobre silicio se presentan en la figura 32, donde se observa que para las muestras con un contenido de hasta 5.4% at. de plata la superficie es razonablemente lisa con algunas partículas cuasi-esféricas de $\approx 2 \mu\text{m}$ de diámetro dispersadas sobre la superficie. Con el incremento en la cantidad de plata en la película se observa una mayor densidad y variedad de tamaños de las partículas. Finalmente, para la muestra con la mayor carga de plata, 9.0 % at., la morfología superficial cambia radicalmente de una superficie lisa a estructuras aciculares de 500 nm hasta 2 μm de espesor y de 5 μm hasta varias decenas de micras de longitud, también se observan nanoalambres de 100 nm de espesor y longitudes entre 5 y 10 μm los cuales están decorados con nanopartículas de plata de entre 50-100 nm de diámetro como se observa en la figura 32 f).

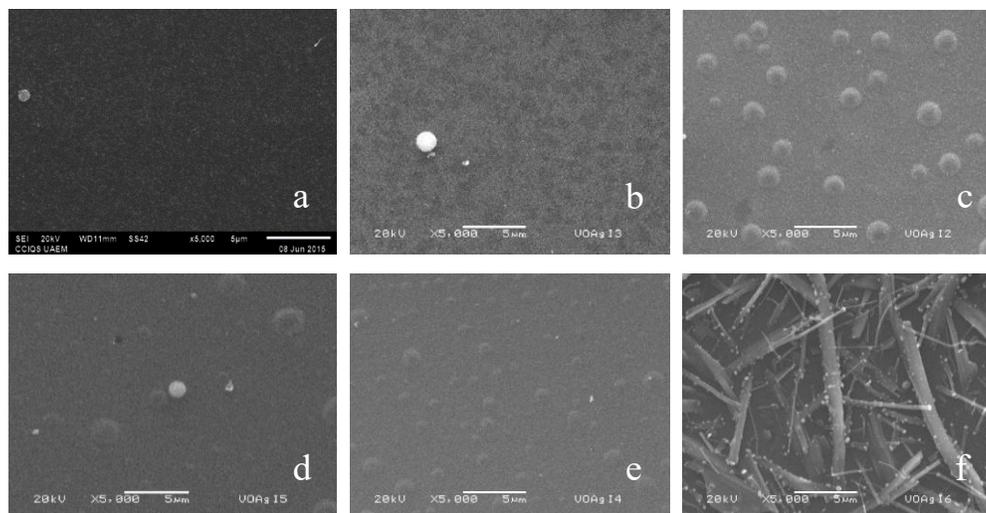


Fig. 32. Micrográficas SEM 5000x de las películas delgadas depositadas por plasmas alternados sobre sustratos de silicio. a) 0.7 % at, b) 1.2 % at, c) 1.6 % at, d) 2.0 % at, e) 5.4 % at, f) 9.0 % at de Ag

4.2.1.5 Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de reflectancia de las películas depositadas, como función del contenido de plata, se presentan en la figura 33. El espectro de la muestra sin plata no presenta ninguna característica, por el contrario, al incorporar plata se observa una banda con su máximo aproximadamente en 600 nm, el cual se corre a menores longitudes de onda al incrementarse el contenido de plata, llegando a aproximadamente 500 nm para la muestra con 5.4 % at de plata; para el contenido más alto de plata, 9.0 % at el máximo está próximo a 400 nm. Esta señal se puede atribuir al plasmón de superficie de las nanopartículas de plata de acuerdo a reportes previos [12]. El corrimiento observado se puede atribuir al diámetro de las nanopartículas, correspondiendo a las más pequeñas la longitud de onda menor, lo cual es congruente con lo observado por microscopía óptica y electrónica de barrido. La presencia de una sola banda sugiere que las nanopartículas son esféricas.

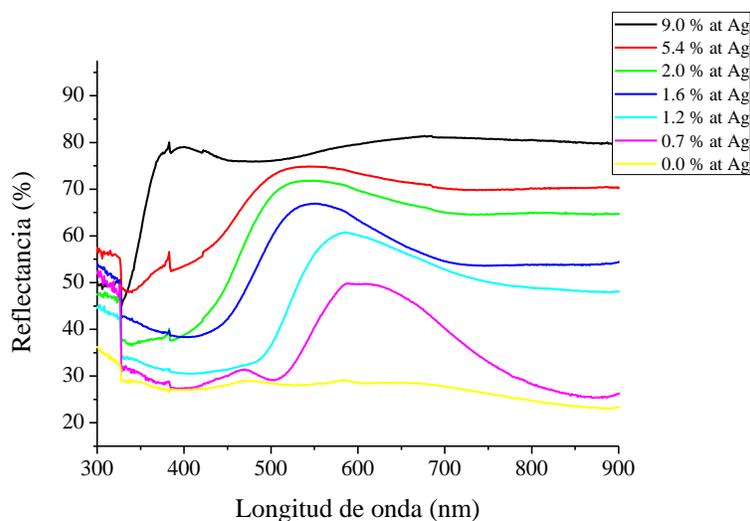


Figura 37. Espectros de reflectancia de las películas delgadas depositadas por plasmas alternos sobre silicio

4.2.1.6 Evaluación fotocatalítica

En la figura 38 se presenta el grado de degradación del colorante verde de malaquita (VM) en función del contenido atómico de plata de los distintos materiales preparados. El catalizador se irradió con luz solar simulada a 30 mW/cm^2 . Se observa que la película delgada sin plata (fotocatalizador de referencia, V_2O_5) degrada solamente un 25 % de la solución de VM mientras que los fotocatalizadores conteniendo plata presentan una mayor actividad fotocatalítica. La adición de plata hasta 1.6 % at. en la formulación, permite alcanzar el mayor grado de degradación, hasta 60% en 180 minutos de tiempo de reacción, aproximadamente un 240% mayor que el fotocatalizador de referencia, sin plata; este comportamiento puede ser explicado en términos del acoplamiento óptico de los semiconductores presentes en las películas delgadas, que se conforman por una mezcla de V_2O_5 y AgO resultando en un efecto sinérgico en la actividad catalítica; sin embargo, al adicionar una mayor concentración de plata al material promueve la formación de Ag_2O y una mezcla de vanadatos de plata, disminuyendo la respuesta fotocatalítica. Es importante mencionar que no se observó la presencia de bandas adicionales a las características de los espectros UV-vis del VM, atribuyendo que no se forman otros compuestos orgánicos intermediarios durante la reacción y que muy probablemente la ruta de reacción para la degradación de la molécula del colorante verde de malaquita es la mineralización.

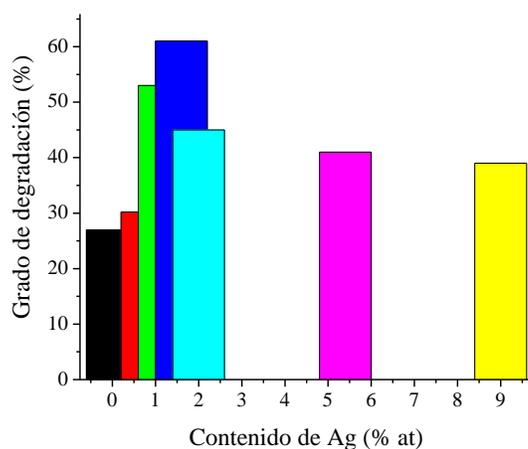


Figura 38. Grado de degradación de VM a 180 minutos de reacción en función del contenido de plata

4.2.2 Conclusiones

Se obtuvieron fotocatalizadores en forma de película delgada basados en V_2O_5 modificado con diferentes contenidos de plata, empleando la ablación laser de blancos múltiples como técnica de depósito. Dependiendo de la carga de plata incorporada en la película, se obtuvo una mezcla de pentóxido de vanadio (V_2O_5), óxidos de plata (AgO y Ag_2O) y vanadatos de plata (Ag_3VO_4 y $AgVO_3$) en las películas. Adicionalmente, al incrementar la cantidad de plata incorporada en la película se forma un mayor número de nanopartículas en la superficie de la película de V_2O_5 , para la película delgada de 9.0 % at aparece la formación de una mezcla de vanadatos de plata y la morfología cambia de lisa a una morfología acicular decorada con nanopartículas cuasi-esféricas. Las películas delgadas modificadas con plata son una opción adecuada para ser usadas como fotocatalizadores ya que presentan una actividad fotocatalítica mayor respecto a la observada usando el fotocatalizador de referencia (película delgada de V_2O_5). Este desempeño fotocatalítico observado puede atribuirse al acoplamiento óptico de los semiconductores presentes en las películas delgadas.

Los resultados de esta sección dieron lugar a la siguiente publicación:

F. González-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, D. Arroyo Rebollar, R. Basurto, E. Haro-Poniatowski; *Deposition and photocatalytic performance of Ag:V₂O₅ thin films*, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 1817, imrc2015abs303 (2016)

4.3 PELÍCULAS DELGADAS DE $V_2O_5:Ag$ DEPOSITADAS POR PLASMAS PARALELOS

Se depositaron películas delgadas de vanadio y plata, resultado de combinar dos plasmas de ablación láser que se expanden paralelamente como lo muestra la figura 39. Las plumas de plasma son generadas empleando un láser Nd:YAG con emisión en la línea fundamental (1064 nm), una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz; para ablacionar los dos blancos simultáneamente el haz láser se divide en dos haciéndolo pasar a través de un divisor de haz. Los haces láser se enfocan en los blancos por medio de dos lentes esféricas de 50 cm de distancia focal. Se utilizaron blancos de vanadio y plata de alta pureza (99.99%) colocados paralelamente uno respecto al otro. La fluencia láser en el vanadio se mantiene constante a 8.2 J/cm^2 para todos los experimentos. La fluencia en el blanco de plata se varía de 0.2 hasta 1.8 J/cm^2 por medio de un atenuador óptico implementado en el laboratorio. Durante el experimento los plasmas de ablación se expanden y combinan en la superficie del sustrato resultando en una película delgada de $V_2O_5:Ag$. La distancia entre los blancos y el sustrato se fija en 5 cm, el tiempo de depósito es de 60 minutos. Las películas delgadas se depositaron en sustratos de vidrio ($2 \times 2 \text{ cm}$) y silicio (1 cm^2).

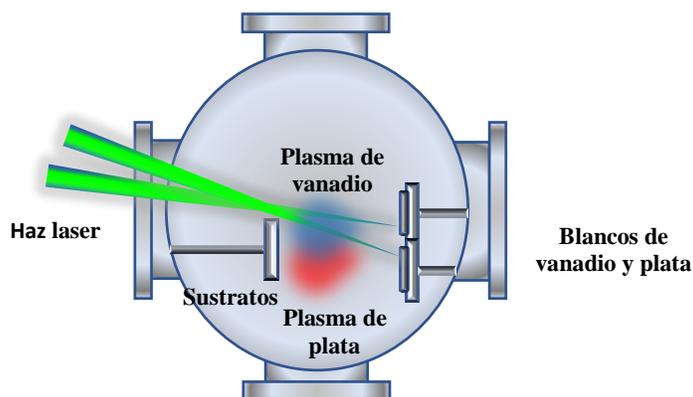


Figura 39. Esquema del arreglo experimental para la ablación láser con los blancos dispuestos en paralelo

La determinación de los parámetros del plasma, energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma, fueron hechos por análisis de tiempo de vuelo (TOF) de las mediciones que se tomaron con una sonda plana de Langmuir. En todos los experimentos la sonda fue polarizada a -40 V, voltaje al que se tiene ya la corriente de saturación; la señal producida

por los iones que arriban a la sonda se monitorea midiendo la caída de voltaje a través de una resistencia de 18Ω . La densidad del plasma se determinó de la máxima corriente de los iones a través de la resistencia. Estas mediciones se llevaron a cabo usando las condiciones experimentales de los depósitos, con el objetivo de tratar de establecer correlaciones entre los parámetros del plasma y las propiedades de las películas obtenidas.

Se determinó el contenido atómico de plata que se incorpora en las películas delgadas, así como el entorno químico de los elementos que componen la película por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) empleando un espectrómetro K-Alpha Thermo Scientific. La microestructura de las películas delgadas se analizó por medio de espectroscopía Raman. Los espectros fueron adquiridos usando un espectrómetro HR LabRam 800 Jobin Yvon equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. Se utilizó un láser de Nd:YAG con emisión en 532 nm enfocado con un objetivo de 100 x sobre la superficie de la muestra. Todos los espectros fueron ajustados usando la banda característica del silicio monocristalino en 521 cm^{-1} . La morfología superficial se observó con microscopía electrónica de barrido usando un microscopio JEOL JSM 6510V. El desempeño fotocatalítico de las películas obtenidas fue evaluado a través de la degradación de una solución con una concentración de $10 \mu\text{mol/l}$ de colorante verde de malaquita (VM). Los catalizadores se activaron usando luz solar simulada con una densidad de potencia de 30 mW/cm^2 , la fuente de iluminación fue colocada a una distancia de 40 cm entre la superficie del catalizador y la fuente de irradiación. El grado de degradación fue monitoreado por la disminución de la banda característica de absorción del VM localizada en 619 nm, tomando alícuotas cada 15 minutos durante el proceso de reacción.

4.3.1 Resultados y discusión

4.3.1.1 Caracterización del plasma

Las mediciones con la sonda plana de Langmuir fueron tomadas para cada uno de los plasmas, así como en la combinación de los mismos para cada experimento. Las energías cinéticas promedio de vanadio y plata se determinaron de las curvas del tiempo de vuelo. Los cálculos se llevaron a cabo asumiendo que los iones predominantes incidentes en la sonda son de vanadio y plata una vez ionizados. Las densidades de plasma se calcularon de los

valores máximos de la corriente colectada por la sonda. Los resultados muestran que los parámetros del plasma de vanadio usados para los depósitos fueron: una energía cinética promedio de 114 eV y una densidad de plasma $4.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. En la figura 40 a) se muestran las diferentes mediciones de la sonda de plana de Langmuir para el plasma de plata, como se mencionó, se estudiará el efecto de los diferentes parámetros de plasma en relación con las propiedades de las películas delgadas obtenidas empleando distintas fluencias. Se puede observar que cuando la fluencia láser utilizada disminuye el máximo en la curva de TOF, es desplazada a tiempos más largos y al mismo tiempo la intensidad va disminuyendo. Este comportamiento es indicativo de una reducción de la energía cinética del ion y de la densidad de plasma. En la figura 40 b) se grafica el promedio de la energía cinética del ion y la densidad del plasma, se observa que la energía cinética de Ag^+ varía de 50 hasta 224 eV y la densidad del plasma de 1.1×10^{11} hasta $3.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Es en este rango de energías de plasma que las películas delgadas se depositaron.

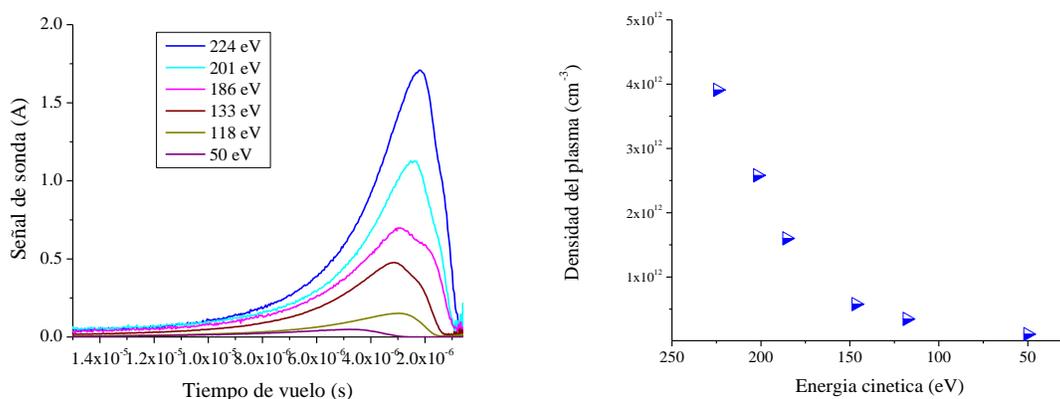


Figura 40. a) curvas de tiempo de vuelo para diferentes condiciones experimentales, b) densidad de plasma vs energía promedio de los iones Ag^+

4.3.1.2 Caracterización composicional

Del análisis de composición realizado por XPS se observó que las películas delgadas presentan contenidos de plata entre 1.7 % hasta 17.2 % at dependiendo de las condiciones del plasma de plata empleadas durante el depósito. En la figura 41 a) y 41 b) se presenta la concentración atómica de las películas delgadas en función de la energía del ion Ag^+ y la

densidad del plasma de plata. Se puede notar que la concentración atómica de plata como función de la energía cinética de Ag^+ sigue un comportamiento lineal para energías de hasta 118 eV. Para energías mayores la incorporación de plata en la película tiene un comportamiento distinto aparentemente tiende a disminuir, sin embargo, el contenido de plata se incrementa de manera no lineal en función del incremento de la densidad del plasma durante el depósito.

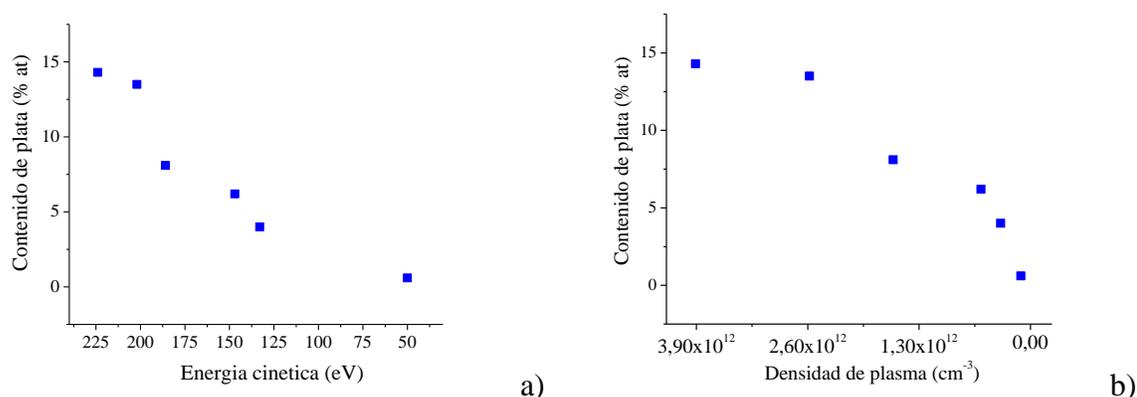


Figura 41. Contenido atómico de plata vs a) Energía cinética y b) Densidad del plasma

Los espectros de XPS de alta resolución correspondientes a la región de $V2p$ se muestran en la figura 42 a), el espectro de la película sin plata muestra un doblete simétrico centrado en 517.1 y 524.6 eV cuyos máximos son atribuidos a los orbitales $V 2p_{3/2}$ y $V 2p_{1/2}$ del V_2O_5 . Cuando se incorpora plata en la película delgada, adicionalmente a las señales en 517.1 y 524.6 eV, el espectro presenta hombros situados en 515.5 y 523.5 eV que se asignan a un estado de oxidación menor, V^{4+} , y se atribuyen a la presencia de VO_2 [12]. Para el contenido de plata de 17.2 % at. la señal se ensancha y se sitúa en 517.1 y 524.6 eV lo que sugiere un estado de oxidación menor del vanadio, muy probablemente debido a la formación de $AgVO_3$ [13]. En la figura 42 b) se grafica el espectro de alta resolución de XPS para la región de $Ag3d$. Se observan dos picos situados en 368 y 374 eV atribuidos a los orbitales $Ag3d_{5/2}$ y $Ag3d_{3/2}$; adicionalmente se muestra el espectro de una muestra de plata de alta pureza con fines comparativos. Los espectros de los contenidos de plata de 1.7, 6.2 y 8.1 % at presentan picos centrados en 367.4 y 373.4 eV atribuidos a plata Ag^+ [14]. Al incrementar el contenido de plata en las películas los picos se desplazan hacia 367.4 y 374.4 eV sugiriendo la coexistencia de Ag^0 y Ag^+ . En contenidos de plata mayores los picos se localizan en 368.2 y

374.2 eV revelando la presencia de plata metálica (Ag^0) en mayor proporción [14]. Este resultado puede ser atribuible a la formación de partículas cuasi-esféricas de dimensiones micrométricas originadas por la coalescencia de la plata.

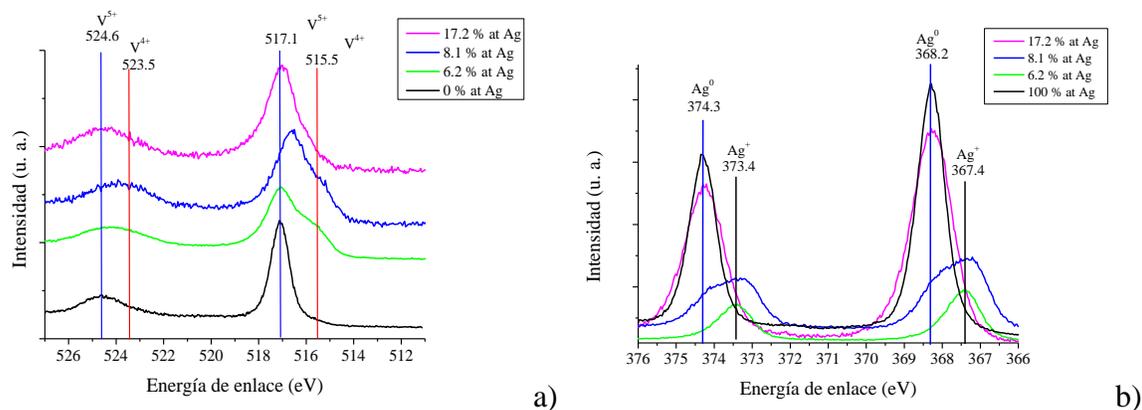


Figura 42. Espectro XPS de las películas delgadas depositadas en silicio a) en la región de vanadio b) en la región de plata

4.3.1.3 Espectroscopía Raman

En la figura 43 se presentan los espectros Raman de los fotocatalizadores depositados en sustratos de silicio. El espectro Raman obtenido de la película delgada sin plata (fotocatalizador de referencia) presenta picos centrados en 145, 197, 284, 305, 407, 482, 702 y 996 cm^{-1} , estando de acuerdo con lo reportado para el V_2O_5 cristalino [3-4]. El pico en 994 cm^{-1} se asigna al modo A_g de estiramiento simétrico del enlace corto ($\text{V}=\text{O}$). El pico en 765 cm^{-1} es asignado a la flexión del enlace $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. En 702 cm^{-1} es característico del estiramiento del enlace V_3O . Finalmente, el pico con la mayor intensidad en 145 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión del esqueleto mientras que las señales alrededor de 300 cm^{-1} pertenecen a los modos de flexión de los grupos VO_3 [4]. El espectro Raman de las muestras con 1.7% at de plata son muy similares al de la muestra sin plata, presentando los mismos picos, pero con menor intensidad. El espectro Raman de las muestras con 8.1 y 14.3 % at de plata presentan picos adicionales en 222, 256, 267, 313, 381, y 440 cm^{-1} atribuidos al VO_2 [8]; adicionalmente se observan señales en 163, 894 y 940 cm^{-1} que se pueden asignar a nanotubos de óxido de vanadio (VO_x NT) [15]. El pico en 766 cm^{-1} permanece sin identificar. Cuando se tiene la mayor concentración de plata, el espectro Raman presenta bandas afiladas localizadas en 172, 249, 338, 388, 699, 734, 808, 846 and 885 cm^{-1} atribuido a $\beta\text{-AgVO}_3$

[16]. Los espectros Raman muestran la evolución cristalina de las películas delgadas en función de la cantidad de plata incorporada. El material basado en V_2O_5 conserva la estructura cristalina cuando se tienen bajas concentraciones de plata; con forme se incrementa la cantidad de plata la estructura cristalina cambia radicalmente a VO_2 coexistiendo con otras fases como las de V_6O_{13} y VO_x NT; para el mayor contenido de plata la película delgada contiene solamente de β - $AgVO_3$, no sé muestra. En la tabla 3 se resume la evolución cristalina de las películas delgadas de óxido de vanadio modificadas con plata en función del contenido de plata.

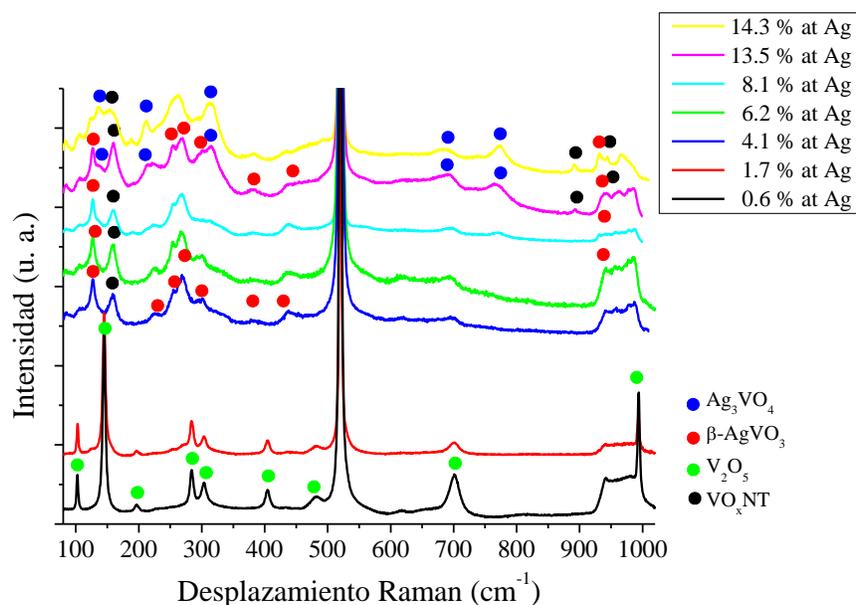


Figura 43. Espectros Raman de las películas delgadas depositadas en silicio

Tabla 3. evolución cristalina de $V_2O_5:Ag$

Contenido Ag (% at.)	0	1.7	4.1-8.1	13.5-14.3	17.2
Fases cristalinas presentes	V_2O_5	V_2O_5	β - $AgVO_3+VO_x$ NT	β - $AgVO_3+$ Ag_3VO_4 $+VO_x$ NT	β - $AgVO_3$

4.3.1.4 Caracterización morfológica

Los resultados de la caracterización superficial de las películas delgadas por microscopía electrónica de barrido se presentan en la figura 44. La muestra sin plata y hasta 1.7 % at de plata muestran superficies lisas como se muestra en la figura 44 a) con algunas partículas

esféricas de aproximadamente 4 μm de diámetro sobre la película. Las películas delgadas modificadas con plata con contenidos mayores a 4.1 % at muestran la aparición de estructuras aciculares, barras y tabloncillos de más de 5 μm de longitud y espesores entre 500 nm y 2.5 μm , como se observa en la figura 44 b); la superficie de la muestra de contenido 8.1 % at está compuesta por estructuras aciculares de longitudes cercanas a 12 μm y de espesores entre 500 nm además de estructuras con espesores entre 2-4 μm como se muestra en la figura 44 c). El tamaño y densidad de estas nanoestructuras incrementa en función de la cantidad de plata en la película, para la muestra con 14.3 % at las estructuras miden entre 2-5 μm de ancho por 20-30 μm de largo, figura 44 d). Finalmente, para el mayor contenido de plata, 17.2 % at la superficie está cubierta por nanoestructuras aciculares de alrededor de 1 μm de espesor y 40 μm longitud, adicionalmente se observa la aparición de nanoalambres con espesores de entre 100-300 nm y varias decenas de micras de longitud, figura 44 e) y f).

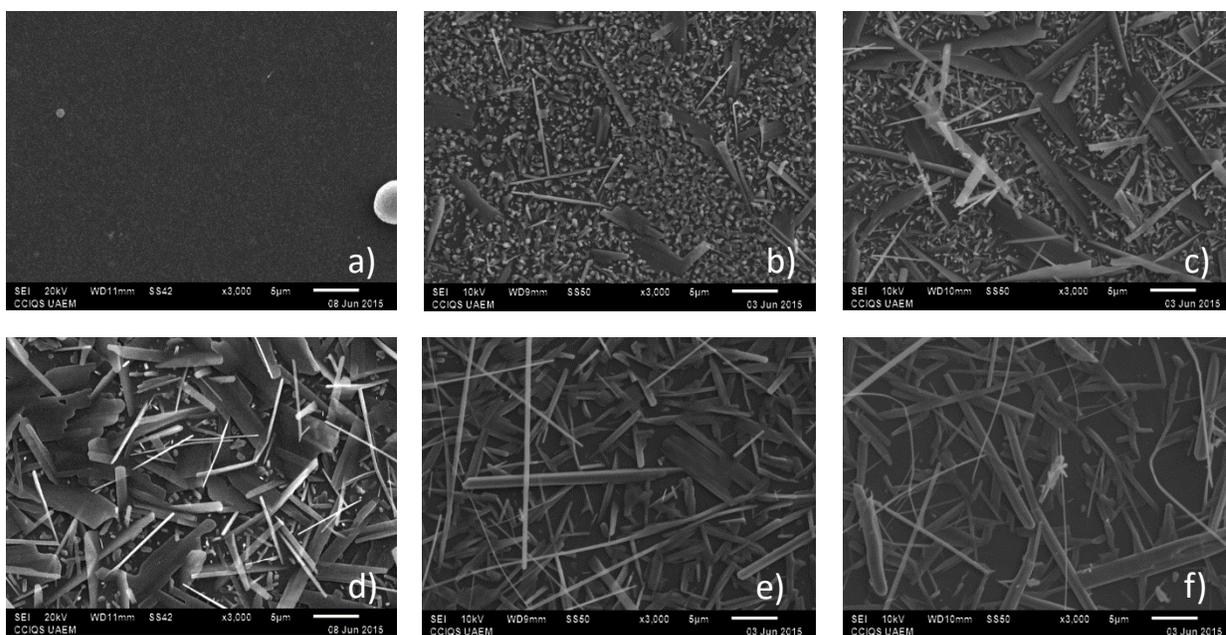


Figura 44. Micrografías de las películas delgadas depositadas por plasmas paralelos simultáneos sobre silicio. a) 1.7 % at, b) 4.1 % at, c) 6.2 % at, d) 8.1 % at, e) 13.5 % at y f) 14.3 % at de Ag.

4.2.1.5 Evaluación fotocatalítica

El desempeño fotocatalítico de las películas obtenidas se evaluó en la reacción de degradación del colorante verde malaquita determinando el grado de degradación a través de

la disminución en intensidad de la banda característica de absorción centrada en 619 nm. No se observaron bandas adicionales en el espectro UV-vis revelando la ausencia de compuestos orgánicos intermediarios; se asume del análisis de contenido de carbón orgánico total (COT) que la ruta de reacción preferente es la mineralización, esto es, que ocurre la transformación de la molécula orgánica, en este caso del colorante verde de malaquita en CO_2 y agua. La figura 45 muestra el grado de degradación como función del tiempo de reacción bajo radiación solar simulada, se utilizó una densidad de potencia cercana a 30 mW/cm^2 . La película delgada de V_2O_5 presenta una degradación que alcanza 27% después de 180 minutos de reacción; la adición de 1.7 % at de plata a la película delgada presenta una mejora en la respuesta fotocatalítica mostrando un 36% de degradación, la película delgada con 6.2% at de plata presenta la mejor respuesta fotocatalítica, alcanzando un grado de degradación del 63%, casi un 130% mayor que la película delgada de V_2O_5 sin modificar. La subsecuente adición de plata, 8.1 % at, disminuye el grado de degradación cercano al que se observa en la película que contiene 1.7% at de plata. La película delgada que contiene un 17.2% at de plata muestra un ligero aumento en el grado de degradación alcanzando un 35% de degradación.

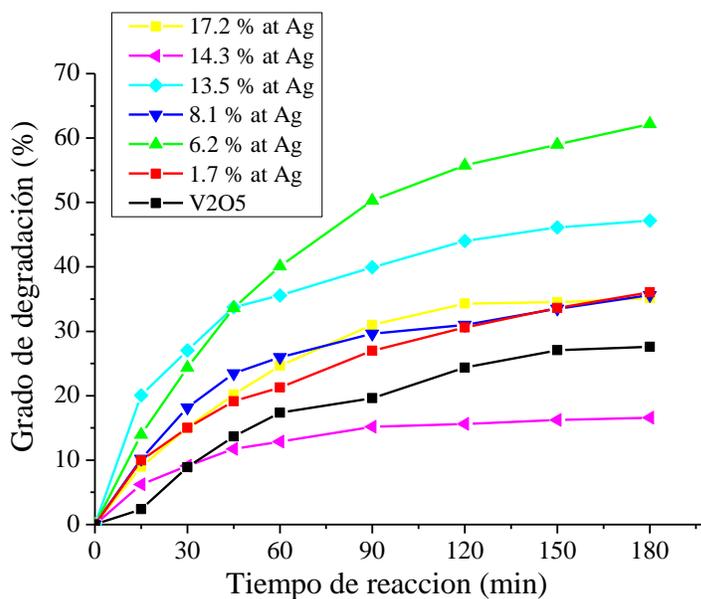


Fig. 45. a) Grado de degradación de las películas delgadas y b) degradación a 60 minutos de reacción vs contenido de plata.

4.2.2 Conclusiones

Se empleó una configuración alternativa de depósito de películas delgadas por ablación laser, las películas de óxido de vanadio son depositadas por la interacción de los plasmas de ablación laser de vanadio y plata simultáneos que se expanden paralelamente. El contenido de plata en las películas delgadas se varió modificando las propiedades del plasma de plata. La incorporación de distintos contenidos de plata presenta efectos importantes en las propiedades de los materiales obtenidos. La caracterización estructural revela que la incorporación de plata promueve una evolución cristalina desde V_2O_5 a mezclas de VO_2 coexistiendo con β - $AgVO_3$, Ag_3VO_4 y VO_x NT y finalmente β - $AgVO_3$. La morfología superficial también presenta cambios importantes al incorporar plata partiendo de superficies totalmente lisas a mezclas de nanoestructuras aciculares que pueden ser útiles para procesos de fotocatalisis ya que el área superficial y morfología es controlable. En términos generales, las películas que contienen plata presentan un mejor desempeño fotocatalítico en la degradación del colorante verde malaquita que las películas de pentóxido de vanadio sin modificar, alcanzando grados de degradación de hasta 130% mayores para la película con el contenido de 6.2 % at de plata que la presentada por la película de V_2O_5 sin modificar.

Los resultados de esta sección dieron lugar al siguiente trabajo:

F. Gonzalez-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, R. Basurto, E. Haro-Poniatowski, *Ag-modified vanadium oxide photocatalytic-thin-films deposited by a two parallel ablation plasmas configuration*, **Thin Solid Films**, enviado (2017)

4.4 PELÍCULAS DELGADAS DE V₂O₅:Ag DEPOSITADAS POR CONFIGURACIÓN HÍBRIDA

En esta configuración se combina la técnica de depósito por ablación láser con la de evaporación térmica. Se genera una pluma de plasma por ablación láser de un blanco de alta pureza de vanadio usando un láser de Nd:YAG con emisión en el tercer armónico (355nm) con una duración de pulso de 10 ns. El haz láser se enfoca sobre la superficie del blanco por medio de una lente esférica con longitud focal de 50 cm y un ángulo de incidencia de 45° aproximadamente. La fluencia se mantiene constante para todos los experimentos en 10 J/cm². Simultáneamente un flujo de vapor de plata es producido por evaporación térmica de plata. Previo a la síntesis de la película, la tasa de depósito como función de la corriente de evaporación se determinó por medio de una micro-balanza de cuarzo localizada en posición del sustrato con el propósito de tener un medio de control del experimento. En la figura 46 se presenta la curva obtenida que se utiliza para controlar la cantidad de plata sobre el sustrato.

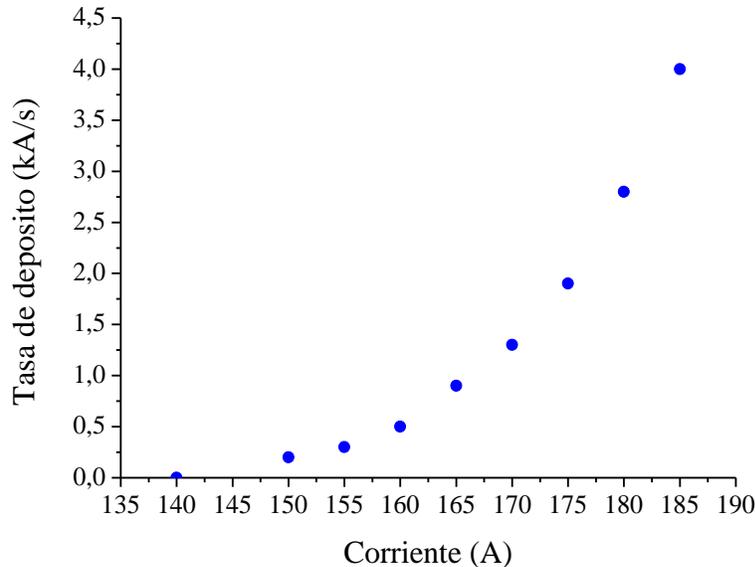


Figura 46. Tasa de depósito de Ag vs corriente de evaporación

Durante los experimentos, el plasma de vanadio y el vapor de plata se interceptan a un ángulo de 12° combinándose y dando como resultado una película de V₂O₅:Ag sobre el sustrato que se coloca a una distancia de 5 cm y paralela a la superficie del blanco de vanadio. Las

películas delgadas fueron depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio (4 cm^2) y silicio ($100, 1\text{ cm}^2$). En la figura 47 se muestra un esquemático de la configuración utilizada.

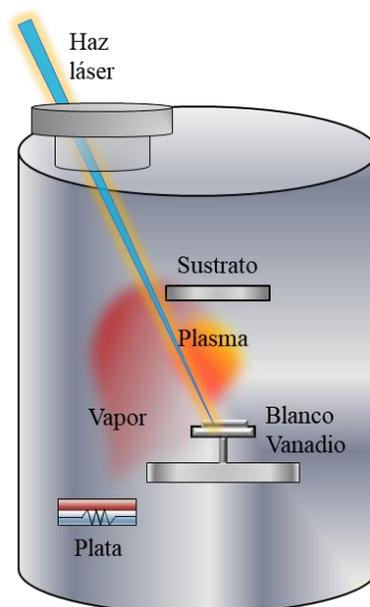


Fig. 47. Esquemático de la configuración híbrida

Se determinó el contenido atómico de la plata, así como su entorno químico por medio de espectroscopía XPS usando un espectrómetro K-Alpha Thermo Scientific. La morfología superficial se observó por microscopía SEM utilizando un microscopio JEOL JSM 6510LV. La microestructura se estudió por espectroscopía Raman, los espectros se obtuvieron con un sistema microRaman HR LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus BX40. Se utilizó un láser de Nd:YAG (532nm) enfocándolo con un objetivo de 100x sobre la superficie de la muestra. Todos los espectros fueron calibrados usando la banda característica del silicio monocristalino en 521 cm^{-1} . Las películas delgadas depositadas en vidrio se utilizaron para la caracterización de las propiedades ópticas y desempeño fotocatalítico. Las propiedades ópticas fueron determinadas de los espectros de absorción obtenidos con un espectrofotómetro PerkinElmer lambda 35. EL desempeño fotocatalítico de las películas de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ag}$ se evaluó a través de la degradación de una solución de $10\mu\text{mol/l}$ de verde malaquita. El catalizador fue activado por luz solar simulada empleando una densidad de potencia de 30 mW/cm^2 . La fuente de irradiación se colocó a 40 cm de la superficie de la solución. La degradación fue monitoreada por la disminución de la banda de

absorción característica en 619 nm del verde malaquita; para esto se tomaron alícuotas cada 15 minutos de reacción.

4.4.1 Resultados y discusión

4.4.1.1 Caracterización composicional

El contenido de plata en las diferentes muestras se determinó por espectroscopía XPS. Se encontró que la concentración de plata en las películas delgadas varía desde 11.7 hasta 24.6 % at. en función de la tasa de evaporación empleada. Los espectros de alta resolución de las películas delgadas de V_2O_5 modificadas con plata en la región $2p$ del vanadio se presentan en la figura 48 a), se observan dos picos centrados en 516.8 y 524.3 eV atribuidos al doblete $V 2p_{3/2}$ y $V 2p_{1/2}$ de V^{5+} ; además se observa, para la muestra de contenido 11.7 % at Ag, la presencia de hombros situados en 513.4 y 520.9 eV que se asignan a un estado de oxidación menor, V^{4+} , atribuible a una mezcla de vanadatos de plata [14]. Se observa además que conforme se incrementa el contenido de plata el pico se hace más ancho y menos intenso sugiriendo una mezcla de distintos estados de oxidación y en consecuencia la formación de compuestos ternarios. En la figura 48 b) se grafica el espectro de alta resolución de XPS para la región de $Ag3d$. Para la película de contenido 11.7 % at. se observan dos picos centrados en 368.1 y 374.1 eV atribuidos a los orbitales $Ag3d_{5/2}$ y $Ag3d_{3/2}$ atribuidos a plata Ag^+ . En contenidos de plata mayores los picos se desplazan hacia 368.4 y 374.4 revelando la presencia de plata metálica (Ag^0), la forma asimétrica de las señales es atribuible a la coexistencia de una mezcla de Ag^+ y Ag^0 [16].

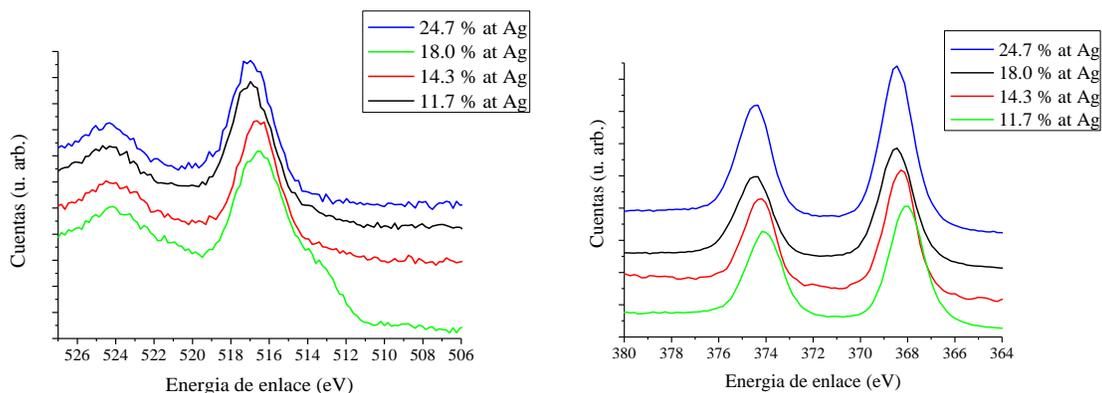


Figura 48. Espectros XPS en la región de a) $V2p$ y b) $Ag3d$

4.4.1.2 Caracterización Raman

La caracterización microestructural de las películas delgadas se hizo en los depósitos sobre sustratos de silicio. En la figura 49 se muestran los diferentes espectros obtenidos para las muestras con diferentes contenidos de plata. El espectro Raman para las muestras de contenido 11.7 y 14.3 % at de plata muestran picos centrados en 966, 943, 890, 383, 228, y 176 cm^{-1} atribuidos al AgVO_3 [10]. Estas señales se asignan al estiramiento simétrico de las unidades VO_4 , estiramiento asimétrico de las unidades VO_4 , a la flexión de los enlaces V-O-Ag o O-V-O, modos de deformación simétrica del tetraedro VO_3^{3-} , modos simétricos de flexión y modos de la red, respectivamente. Adicionalmente se observan señales Raman en 776, 677, 457, 319, 305 y 212 cm^{-1} que no han sido identificados, pero se puede asumir que corresponden a mezclas de vanadatos de plata. El espectro Raman de la muestra con los mayores contenidos de plata presentan picos centrados en 885, 845, 808, 734, 392, 338, 249 y 172 cm^{-1} atribuidos a $\beta\text{-AgVO}_3$ [10]. De acuerdo con lo observado por Raman, la evolución estructural de las fases cristalinas en función al incremento del contenido atómico de plata es el siguiente: el material inicial es V_2O_5 , cuando la plata es incorporada en las muestras de contenido 11.7 y 14.3 % at el material consiste en una mezcla de $\text{Ag}_x\text{V}_x\text{O}_x$ y AgVO_3 , para finalmente en las películas con el mayor contenido de plata consisten de solo $\beta\text{-AgVO}_3$.

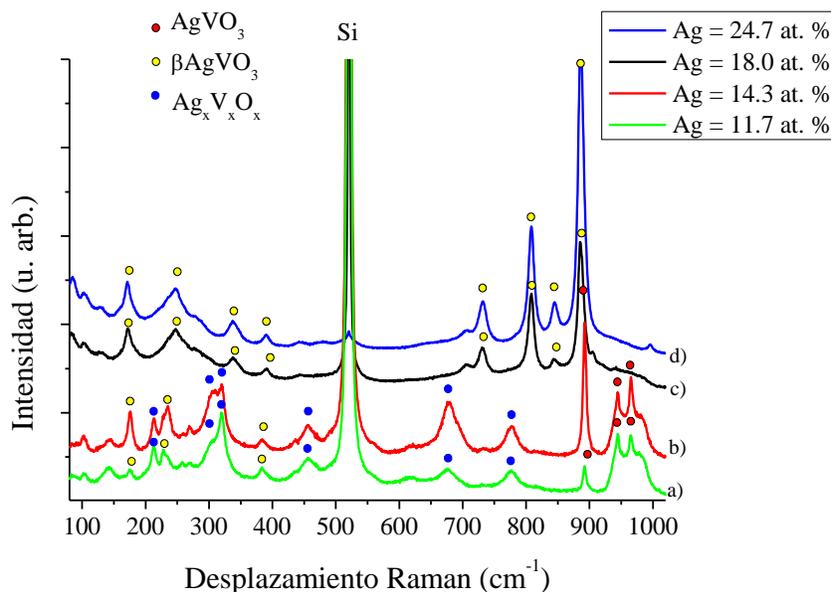


Figura 49. Espectros Raman de las películas depositadas con sistema híbrido sobre silicio

4.4.1.3 Caracterización morfológica

La morfología superficial se analizó por SEM, tomando imágenes a una amplificación de 5000x y que son mostradas en la figura 50; la figura 50 a) pertenece a la película con el menor contenido de plata, 11.7 % at, la superficie es cubierta por nanoestructuras aciculares en promedio de 5 μm de largo por 500 nm de espesor. El tamaño de estas nanoestructuras incrementa en función de la plata incorporada, para el contenido de 14.3 % at, figura 50 b), las estructuras alcanzan longitudes de 10 μm de longitud y mantienen el espesor de 500nm; adicionalmente, aparecen algunas estructuras con forma de cinta de longitudes en promedio de 30 μm y 300 nm de espesor. Al seguir incrementando el contenido de plata en la película se observa un cambio drástico en la morfología, en la figura 50 c) para un contenido atómico de 18% la superficie es cubierta por partículas cuasiesféricas de tamaños promedios entre 0.5 y 2.5 μm , de acuerdo a lo medido por EDS estas partículas son de plata; en este caso, las nanobarras disminuyen en longitud drásticamente. Finalmente, para contenidos de 24.6 % at de Ag, la superficie es cubierta por partículas de plata con tamaños entre 0.5 y 4.5 μm , mientras que el tamaño de las nanobarras disminuye aún más aglomerándose alrededor de las cuasiesferas como se muestra en la figura 50 d). Estos resultados sugieren un proceso de coalescencia en función del incremento de la concentración de plata en las películas delgadas permitiendo que exista un mecanismo de formación de nanopartículas y la coexistencia con la película delgada de óxido de vanadio haciendo que se formen morfologías que pudieran mejorar la respuesta fotocatalítica en función del incremento del área superficial efectiva.

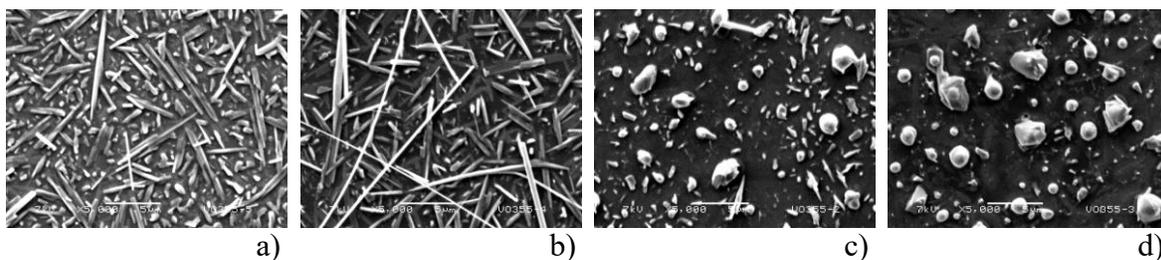


Figura 50. Micrografías SEM a 5000x de películas delgadas depositadas sobre silicio.

a) 11.7 % at, b) 14.3 % at, c) 18.0 % at y d) 24.7 % at de Ag

4.4.1.4 Caracterización óptica

Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras se muestran en la figura 51. Las películas con diferente contenido de plata se caracterizan por una banda de absorción en la región visible ($\lambda > 400$ nm). En función del incremento del contenido de plata, se observa la aparición de una banda atribuible al plasmón de superficie de nanopartículas de plata centrada en 412 nm para la película con un contenido de 11.7 % at que se desplaza a longitudes de onda más largas a medida que se incrementa el contenido de plata llegando hasta 421 nm para la muestra con 24.7 % at indicando que las partículas de plata aumentan de tamaño; estando de acuerdo con lo observado por SEM. Se determinó el ancho de banda prohibida por medio de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) usando el método de Kubelka-Munk. Este método fue empleado debido a que las superficies de las películas delgadas, observadas por SEM, están cubiertas por nanoestructuras, nanobarras y nanopartículas que presentan una fuerte dispersión de la luz incidente. Se observa que en función al incremento de contenido de plata en las películas delgadas el valor del ancho de banda prohibida disminuye a valores cercanos a 2.9 eV sugiriendo que estos materiales fotocatalizadores son susceptibles de ser excitados con luz visible.

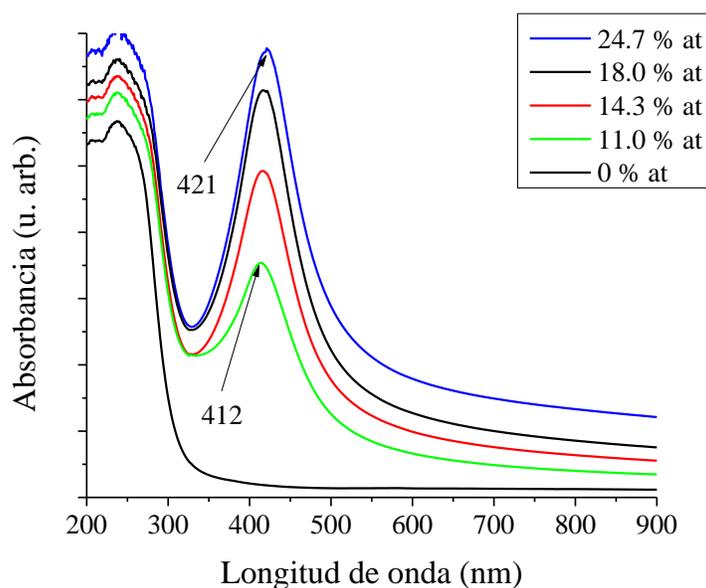


Figura 51. Espectros de absorción de las películas delgadas depositadas en vidrio

4.4.1.5 Evaluación fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados empleándolos como fotocatalizadores en una reacción de degradación de verde malaquita. La reacción se siguió por la disminución en la banda de absorción del colorante centrada en 619 nm. Es importante mencionar que no se observan la aparición de nuevas bandas de absorción en los experimentos realizados por lo que se supone la ausencia de compuestos intermediarios. En la figura 52 a) se muestra el grado de degradación como función del tiempo de reacción bajo irradiación con luz visible usando un simulador solar con una densidad de potencia de 30 mW/cm². Se observa que las muestras que contienen plata exhiben una mejor respuesta fotocatalítica en comparación con las películas de V₂O₅ sin modificar, alcanzando un 25 % de conversión, 2.5 veces mayor que lo alcanzado por la película de V₂O₅. En la figura 52 b) se presenta el grado de degradación de la reacción a 60 minutos. Se observa claramente que el material que contiene 14.3 % at de plata muestra la conversión más alta. La mayor respuesta fotocatalítica de la película de 14.3 % at de plata puede ser atribuida a un efecto sinérgico de diferentes factores como pueden ser la morfología superficial, la coexistencia de vanadatos de plata y la variedad de formas y tamaños de las nanoestructuras.

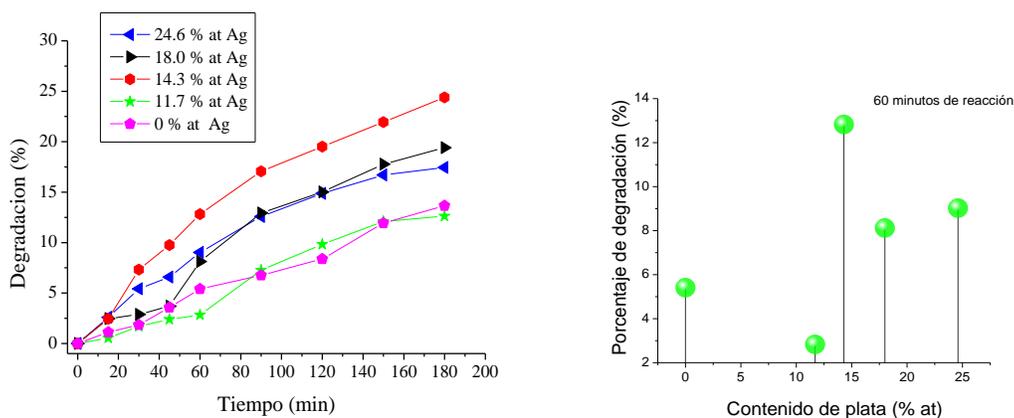


Figura 52. a) Grado de degradación de la solución VM durante la reacción de degradación, b) Grado de degradación a 60 minutos de reacción vs contenido de plata

4.4.2 Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de V_2O_5 con diferentes contenidos de plata empleando una técnica de depósito híbrida, en la que se combina un plasma de ablación láser de vanadio con un flujo de vapor de plata. La incorporación de plata en las películas tiene efectos importantes en varias propiedades químicas y físicas de los materiales obtenidos. La caracterización estructural revela que los materiales formados con la incorporación de plata consisten en mezclas de V_2O_5 , $Ag_xV_xO_x$ y $AgVO_3$, a la mayor concentración de plata solo el vanadato de plata β - $AgVO_3$ está presente, adicionalmente por UV-vis se observa el plasmón de superficie característico de nanopartículas de plata en todas las películas delgadas. La morfología superficial se ve afectada por los diferentes contenidos de plata, cambiando de una superficie lisa para la película de V_2O_5 a nanocintas y nanobarras para finalmente formar nanopartículas cuasiesféricas. Las películas con plata presentan una mejor respuesta fotocatalítica en la degradación del colorante verde malaquita que la mostrada por la película de V_2O_5 sin modificar, se encontró que la concentración de 14.3 % at de plata proporciona la mayor degradación.

Los resultados de esta sección dieron lugar al siguiente trabajo:

F. Gonzalez-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, M. Fernández, E. Haro-Poniatowski, E. Rodríguez-Castellón, *Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications*, **Catalysis Today**, (2017), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.007>

REFERENCIAS

- [1] R. Larsson, B. Folkesson, G. Schon, *Chem. Scr.* 88, 1973.
- [2] R.J. Colton, A.M. Guzmán, J.W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, 409, 1978.
- [3] C. Julien, I. Ivanov, A. Gorestein, *Mater. Sci. Eng.*, 168, 1995.
- [4] C. X. Zhang, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.*, 847, 1998
- [5] C. Julien, E. Haro Poniatowski, M.A. Camacho López, L. Escobar Alarcón, J. Jiménez Jarquín, *Mater. Sci. Eng. B*, 170, 1999.
- [6] L. Abello, E. Husson, Y. Repelein y G. Lucazeu, *Spectrochim. Acta*, 641, 1983
- [7] C. Sanchez, J. Livage, and G. Lucazeu, *J. Spectrosc.*, 68, 1982.
- [8] Mei Pan, Jie Liu, Hongmei Zhong, Shaowei Wang, Zhi-feng Li, Xiaoshuang Chen, Wei Lu, *J. Cryst. Growth*, 268, 178, 2004.
- [9] Irene Martina, Rita Wiesinger, Dubravka Jembrih-Simbürger, Manfred Schreiner, *e-PS* 9, 1, 2012.
- [10] Q. Bao, S. Bao, C.M. Li, X. Qi, C. Pan, J. Zang, W. Wang, D.Y. Tang, *Chem. Mater.* 19, 5965, 2007.
- [11] S. M. Aouadi, D. P. Singh, D. S. Stone, K. Polychronopoulou, F. Nahif, C. Rebholz, C. Muratore, A. A. Voevodin A., *Acta Materialia*. 58, 5326, 2010.
- [12] O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.V. Kotko, J. Verdál, A.O. Pinchuk, *Ukr. J. Phys.*, 57, 2, 2012
- [12] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 71, 249, 1995.
- [13] Wei Zhao, Yang Guo, Yasir Faiz, Wen-Ting Yuan, Cheng Sun*, Shao-Mang Wang, Yue-Hua Deng, Yuan Zhuang, Yong Li, Xiao-Meng Wang, Huan He, Shao-Gui Yang, *Appl. Catal. B*, 163, 288, 2015.
- [14] H.S. Hwang, S.H. Oh, H.S. Kim, W.I. Cho, B.W. Cho, D.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 50, 485, 2004.
- [15] Xueqin Liu, Chunming Huang, Jiawen Qiu, Yinyue Wang, *Appl. Surf. Sci.* 253, 2747, 2006.
- [16] Ana Maria Ferraria, Ana Patrícia Carapeto, Ana Maria Botelho do Rego, *Vacuum*, 86, 1988, 2012.

Contribuciones

Los resultados anteriores dieron origen a las siguientes publicaciones:

F. González-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, C. Rivera-Rodríguez, R. Basurto, E. Haro-Poniatowski, *Preparation of vanadium oxide thin films modified with Ag using a hybrid deposition configuration*, **Appl. Phys. A.**, 2016, 122-461

F. González-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, D. Arroyo Rebollar, R. Basurto, E. Haro-Poniatowski; *Deposition and photocatalytic performance of Ag:V₂O₅ thin films*, **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 2016, 1817, imrc2015abs303

F. Gonzalez-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, M. Fernández, E. Haro-Poniatowski, E. Rodríguez-Castellón, *Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications*, **Catal. Today**, 2017
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.007>

F. Gonzalez-Zavala, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, R. Basurto, E. Haro-Poniatowski, *Ag-modified vanadium oxide photocatalytic-thin-films deposited by a two parallel ablation plasmas configuration*, **Thin Solid Films**, 2017, en preparación

F. González-Zavala, L. Escobar Alarcón, S. Romero, D. A. Solís-Casados, R. Basurto-Sánchez, *Caracterización composicional y estructural de óxidos de vanadio obtenidos por PLD*, **Trabajo Técnico científico ININ-SUTIN 2014**, pp. 173-180, ed. Lagares, ISBN: 978-607-812-003-1

Adicionalmente se colaboró en las siguientes publicaciones:

L Escobar-Alarcón, D A Solís-Casados, **F Gonzalez-Zavala**, S Romero, M Fernandez, E Haro-Poniatowski, *Preparation of nanostructured Bi-modified TiO₂ thin films by crossed-beam laser ablation plasmas*, **J. Phys. Conf. Ser.**, 792 (2017) 012006, doi:10.1088/1742-6596/792/1/012006.

J. Garcés, L Escobar-Alarcón, P. Gonzalez-Martínez, D A Solís-Casados, S Romero, **F. Gonzalez-Zavala**, E. Haro-Poniatowski, *Thermoluminescent response of C-modified Al₂O₃ thin films deposited by parallel laser ablation plasmas*, **J. Phys. Conf. Ser.**, 792 (2017) 012007 doi:10.1088/1742-6596/792/1/012007.

L. Escobar-Alarcón, **F. Gonzalez-Zavala**, D. A. Solis-Casados, S. Romero, J. Aspiazu, E. Haro-Poniatowski, *Zn-modified TiO₂ thin films deposited by combining plasmas produced by laser ablation and magnetron sputtering*, **Appl. Phys. A**, en preparacion (2017)

Participaciones en congresos

“Synthesis and characterization of vanadium oxide thin films deposited by laser ablation” VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Octubre 6-10 2014, Ensenada B. C., México

“Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxidos de vanadio depositadas por ablación laser” en 7 Congreso Internacional de Ingeniería Física, noviembre 24-28 2014, D. F., México

“Caracterización composicional y estructural de óxidos de vanadio obtenidos por PLD” en 24 congreso técnico-científico ININ-SUTIN, diciembre 2-4 2014, Ocoyoacac, Edo Mex., México

“Preparación de películas delgadas de V_2O_5 modificando con nanopartículas de Ag para aplicaciones fotocatalíticas” en Curso-taller: eliminación de compuestos tóxicos del agua: adsorción y procesos avanzados de oxidación, marzo 11-14 2015, San Luis Potosí, SLP., México

“Degradación fotocatalítica de verde de malaquita usando películas delgadas de V_2O_5 modificadas con Ag” en XIV Congreso Mexicano y V Congreso Internacional de Catálisis, abril 19-24 2015, Valle de Bravo, Edo Méx., México

“Deposition and photocatalytic performance of Ag: V_2O_5 thin films” en XXIV International Materials Research Congress, agosto 16-20 2015, Cancun, QR; México

“Vanadium oxide compounded with silver prepared by pulsed laser deposition using a two parallel plasmas configuration” en VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, septiembre 21-25 2015, Puebla, Pue., México

“Preparation of vanadium oxide thin films modified with Ag using an hybrid deposition configuration” at International Conference on Laser Ablation, agosto 31- septiembre 4 2015, Cairns, Australia

“Películas delgadas de V_2O_5 :Ag obtenidas utilizando plasmas paralelos de ablación láser” en XXV congreso técnico-científico ININ-SUTIN, diciembre 8-10 2015, Ocoyoacac, Edo Mex., México

“Preparation of nanostructured Bi-modified TiO_2 thin films by crossed-beam laser ablation plasmas” en VIII International Congress of Physics Engineering, noviembre 7-11 2016, Mérida, Yucatán, México

“Thermoluminescent response of C-modified Al_2O_3 thin films deposited by parallel laser ablation plasmas” en VIII International Congress of Physics Engineering, noviembre 7-11 2016, Mérida, Yucatán, México

“Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications” en International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions ISAHOF 2017, junio 4-8, Cd. México, México

“Zn-modified TiO₂ thin films deposited by combining plasmas produced by laser ablation and magnetron sputtering” en International Conference on Laser Ablation, septiembre 3-8 2017, Marsella, Francia