

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA**  
ESCUELA DE POSGRADO  
UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES  
Y FORMALES



**EFECTO DEL GROSOR DE LA PELÍCULA DELGADA DE  
SnO<sub>2</sub> SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES,  
ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE LAS BICAPAS  
SUSTRATO/SnO<sub>2</sub>(x)/TiO<sub>2</sub> Y SUSTRATO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(x)**

Tesis presentada por la bachiller:

**De la Torre Pari, Sonia Alina**

Para optar el Grado Académico de:

Maestra en Ciencias: con mención en Física

**Asesor:**

Dr. Herrera Aragón, Fermín Fidel

**Co-asesores:**

Dr. Romero Aquino, Juan Carlos

Dr. Pacheco Salazar, David Gregorio

Dr. Solís Véliz, José Luis

Arequipa – Perú

2022

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Sonia Alina De la Torre Pari**

**“EFECTO DEL GROSOR DE LA PELÍCULA DELGADA DE SnO<sub>2</sub> SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE LAS BICAPAS SUSTRATO/SnO<sub>2</sub>(x)/TiO<sub>2</sub> Y SUSTRATO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(x)”**

Tesis presentada a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el Grado de Maestra en ciencias: con mención en Física.

Asesor: Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón

1. Películas delgadas 2. Pulverización catódica 3. Bicapas 4. Difracción de rayos X 5. Espectroscopía UV - Vis. 6. Propiedades Eléctricas (método de Van der Pauw) 7. Sensor

## **FICHA DE APROBACIÓN**

### **“EFECTO DEL GROSOR DE LA PELÍCULA DELGADA DE SnO<sub>2</sub> SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE LAS BICAPAS SUSTRATO/SnO<sub>2</sub>(x)/TiO<sub>2</sub> Y SUSTRATO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(x)”**

**Sonia Alina De la Torre Pari**

Tesis presentada a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, para optar el Grado Académico de Maestra en Ciencias: con mención en Física.

## **JURADO DICTAMINADOR**

---

**Dr. Wilmer Alexe Sucasaire Mamani**  
(Presidente)

---

**Mag. Rolando Moisés Perca Gonzales**  
(Secretario)

---

**Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón**  
(Asesor)

**Fecha de aprobación: 24 de enero del 2022**

*Agradezco en primer lugar a Dios por ser mi Padre y confidente, forjador de mi camino; a mi familia en especial a mis hijas Ana María y Sofía por su apoyo, comprensión y sacrificio.*

# AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo es dedicado a mi familia, porque son lo más sagrado que tengo en la vida, por ser el motor que me impulsa a seguir adelante.*

*Mi especial agradecimiento al Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón por su asesoría, el apoyo continuo en el progreso de este trabajo y su abierta predisposición en cualquier momento.*

*Así mismo, un enorme agradecimiento al Dr. Juan Carlos Romero Aquino por su apoyo, por sus acertados consejos y continuo soporte para la redacción de la presente tesis.*

*Quiero agradecer en especial al Dr. David Gregorio Pacheco Salazar, investigador Principal del Laboratorio de Películas Delgadas, por su apoyo y generosidad de permitirme realizar el trabajo de tesis en el área que él dirige.*

*Al Dr. José A. Huamani Coaquira por su orientación y sugerencias recibidas en la discusión de resultados, además de su cooperación en la realización de algunas medidas.*

*Quiero agradecer al Dr. José Luis Solís Véliz de la UNI, por su apoyo desinteresado por proporcionarme los sustratos de alúmina interdigitados.*

*Al Dr. Jorge Andrés Guerra Torres de la PUCP, por la implementación del método de las Envoltentes en el Software Wolfram Matemática el cual permitió estimar los espesores de las películas.*

*Al Mag. Carlos A. Vilca Huayhua por su desinteresado apoyo en las medidas Raman de las películas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en la Universidad de Brasilia, Brasil.*

*También estoy agradecida con el Lic. Antony Fredy Carlos Chilo, Bach. José Carlos Cahuana Vilca y Bach. Bill Darwin Aparicio Huacarpuma por haber implementado la cámara tubular con luz ultravioleta (UV-A), porque gracias a ello fue posible realizar las medidas de fotoconductividad de las películas.*

*A todo el grupo de Películas Delgadas que de alguna manera me ofrecieron su valiosa ayuda: Karla, Apuniano, Joyce, Carmen, Lucero, Sonia del Carmen y a todas aquellas personas que me brindaron su confianza.*

*Este trabajo fue financiado por el CONCYTEC – PROCIENCIA en el marco de la convocatoria E038-01 [Contrato 07-2019-FONDECYT-BM-INC.INV]*

## RESUMEN

Películas delgadas de óxidos semiconductores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y bicapas<sup>1</sup>  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  fueron depositadas por la técnica de pulverización catódica DC (*Sputtering*), en sustratos de vidrio y alúmina. Primeramente, han sido estudiadas las películas delgadas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), variando los parámetros de crecimiento como presión de trabajo y tiempo de crecimiento con el fin de determinar los parámetros adecuados para el crecimiento de las heteroestructuras, y considerando dos tipos de configuraciones como son sustrato/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  y sustrato/ $\text{SnO}_2$ / $\text{TiO}_2$ . Todas las películas fueron tratadas térmicamente a 500 °C en ambiente de aire durante dos horas con el fin de obtener la cristalinidad de las películas. El análisis estructural por difracción de rayos X (DRX) de las películas revela una estructura de fase anatasa tetragonal para  $\text{TiO}_2$  y un tipo de rutilo tetragonal para  $\text{SnO}_2$ , las cuales fueron mantenidas en las heteroestructuras ( $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ ). Es utilizado el método de Rietveld para encontrar los parámetros de red y el tamaño de los cristalitos. Las medidas Raman realizadas para  $\text{TiO}_2$  y las heteroestructuras sustrato/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  confirman los resultados obtenidos por DRX. Fue determinado el parámetro de rugosidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  a través de las medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), el cual está relacionado con el efecto de la presión de trabajo mantenido durante el crecimiento de las películas. Se realizaron medidas ópticas con el espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-Vis), obteniendo la transmitancia de las películas y utilizando el método de las envolventes, es estimada el espesor de las películas ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), que tiende a un aumento con el tiempo de crecimiento y con la presión de trabajo; utilizando la técnica de *Tauc* es determinado la energía de banda prohibida óptica de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa (transición indirecta) y  $\text{SnO}_2$  (transición directa) y también de las heteroestructuras. También son realizadas las medidas eléctricas utilizando la técnica de Van der Pauw; las heteroestructuras presentan menor resistencia superficial en comparación con las de un solo óxido ( $\text{SnO}_2$ ). Las medidas de fotocorriente fueron realizadas utilizando la fuente UV-A, donde las heteroestructuras más delgadas presentan mayor respuesta. De la misma forma, es encontrado que las heteroestructuras sustrato/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  tienen mejores respuestas de detección a gases como el etanol y gas licuado de petróleo (GLP), a la temperatura ambiente, en comparación de un solo óxido ( $\text{SnO}_2$ ), debido a la mayor modulación de corriente a través de la barrera de heterounión que se forma en la interfaz de la heteroestructura ( $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ ).

**PALABRAS CLAVES:** Películas delgadas, pulverización catódica DC, heteroestructuras, Difracción de rayos X, Ultravioleta visible (UV-Vis), método de la envolvente, método de *Van der Pauw*, Fotosensibilidad, Sensor de etanol y GLP

---

<sup>1</sup> En este trabajo la palabra bicapa se denotará como la heteroestructura formada por las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$

# ABSTRACT

Thin films of semiconductor oxides of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  heterostructures were deposited by DC sputtering technique on glass and alumina substrates. Firstly, thin films ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) have been studied, varying the growth parameters such as working pressure and growth time in order to determine the appropriate parameters for the growth of heterostructures and considering two types of configurations such as substrate/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  and substrate/ $\text{SnO}_2$ / $\text{TiO}_2$ . All the films were thermally treated at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in an air environment for two hours in order to obtain the crystallinity of the films. Structural X-ray diffraction (XRD) analysis of the films reveals a tetragonal anatase phase structure for  $\text{TiO}_2$  and a tetragonal rutile type for  $\text{SnO}_2$ , both of which were maintained in the ( $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ ) heterostructures. The Rietveld method is used to find the lattice parameters and the size of the crystallites. The Raman measurements performed for  $\text{TiO}_2$  and the substrate/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  heterostructures confirm the results obtained by XRD. The roughness parameter of the  $\text{TiO}_2$  films was determined through Atomic Force Microscopy (AFM) measurements, which is related to the effect of the working pressure maintained during the growth of the films. Optical measurements were made with the visible ultraviolet spectrophotometer (UV-Vis), obtaining the transmittance of the films and using the envelope method, the thickness of the films ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) is estimated, which tends to increase with time of growth and with work pressure; using the Tauc technique, the optical gap of the anatase phase  $\text{TiO}_2$  (indirect transition) and  $\text{SnO}_2$  (direct transition) and also of the heterostructures is determined. Electrical measurements are also performed using the Van der Pauw technique; the heterostructures present lower surface resistance compared to those of a single oxide ( $\text{SnO}_2$ ). Photocurrent measurements show a greater response for the thinnest heterostructures using the UV-A source. In the same way, it is found that the substrate/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  heterostructures have better detection responses to gases such as ethanol and liquefied petroleum gas (LPG), at room temperature, due to the greater current modulation through the heterojunction barrier that forms at the interface of the heterostructure ( $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ ).

## KEYWORDS:

Thin films, sputtering, heterostructures, X-ray diffraction, Ultraviolet visible (UV-Vis), envelope method, *Van der Pauw's* method, Photosensitivity, ethanol and GLP sensor



# ÍNDICE

<i>RESUMEN</i> _____	<i>vi</i>
<i>ABSTRACT</i> _____	<i>vii</i>
<i>LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS</i> _____	<i>xix</i>
<i>CAPÍTULO 1</i> _____	<i>1</i>
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	5
OBJETIVO GENERAL .....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<i>CAPÍTULO 2</i> _____	<i>6</i>
FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	6
2.1. INGENIERÍA DE MATERIALES EN PELÍCULAS DELGADAS POLICRISTALINAS .....	6
2.2. HETEROESTRUCTURAS FORMADAS POR CAPAS SEMICONDUCTORAS .....	7
2.3. MECANISMO DE DETECCIÓN DE GASES .....	10
2.4. FOTOCONDUCTIVIDAD .....	11
<i>CAPÍTULO 3</i> _____	<i>12</i>
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	12
3.1. SUSTRATOS Y BLANCOS METÁLICOS UTILIZADOS .....	12
3.2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS .....	15
3.2.1. Crecimiento de las películas de TiO <sub>2</sub> variando los parámetros de presión de trabajo y tiempo de deposición .....	16
3.2.2. Crecimiento de las películas de SnO <sub>2</sub> variando los parámetros de presión de trabajo y tiempo de deposición .....	17
3.2.3. Crecimiento de las bicapas de TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	17
3.3. TRATAMIENTO TÉRMICO .....	18
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	19
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	19
3.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	20
3.4.3. ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE (UV-Vis) .....	21
3.4.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....	23
3.4.5. MEDIDAS ELÉCTRICAS POR EL MÉTODO DE VAN DER PAUW .	24
3.4.6. MEDIDAS DE FOTOCONDUCTIVIDAD .....	26
3.4.7. MEDIDAS DE SENSIBILIDAD .....	27
3.4.7.1. Cámara de sensibilidad para flujo de gases dinámicos	27
3.4.7.2. Cámara de sensibilidad para gases estáticos	28
<i>CAPÍTULO 4</i> _____	<i>30</i>

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES .....	30
4.1. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS Y/O GRUESAS SEMICONDUCTORAS DE TiO <sub>2</sub> Y SnO <sub>2</sub> .....	31
4.1.1. TiO <sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo.....	31
4.1.1.1. Caracterización estructural por medio de Difracción de rayos X	31
4.1.1.2. Espectroscopia Raman para las películas de TiO <sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones	34
4.1.1.3. Análisis por Microscopia de fuerza atómica (MFA)	36
4.1.1.4. Caracterización por Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	38
4.1.1.5. Resultados teóricos observados por cálculos de primeros principios	40
4.1.2 TiO <sub>2</sub> variando el tiempo de crecimiento.....	43
4.1.2.1. Caracterización estructural de las películas de TiO <sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos	43
4.1.2.2. Estudio vibracional del sistema del TiO <sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos	45
4.1.2.3. Estudio óptico en el sistema de TiO <sub>2</sub> por espectroscopia ultravioleta –visible (UV-Vis)	47
4.1.3. SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones.....	50
4.1.3.1. Caracterización estructural de las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo	50
4.1.3.2. Estudio de las propiedades ópticas UV-Vis del SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones	52
4.1.4. SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos .....	55
4.1.4.1. Caracterización estructural para las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos	55
4.1.4.2. Caracterización óptica por UV-Vis de las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos	57
4.1.4.3. Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos	59
4.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS Y/O GRUESAS SEMICONDUCTORAS DE LA BICAPA TiO <sub>2</sub> / SnO <sub>2</sub> .....	64
4.2.1. Bicapas sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3 h).....	64
4.2.1.1. Caracterización estructural para las bicapas de sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3h)	64
4.2.1.2. Caracterización óptica por UV-Visible a las bicapas sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3 h)	66
4.2.2. Bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min) .....	69
4.2.2.1. Caracterización estructural para las bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	69
4.2.2.2. Caracterización por espectroscopia Raman para las bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	71
4.2.2.3. Caracterización óptica UV-Visible para las bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	73
4.2.2.4. Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	75

4.2.2.5. Caracterización eléctrica para las bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	78
4.3. PRUEBAS DE SENSIBILIDAD .....	81
4.3.1. Pruebas sensoriales para el gas etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) .....	83
4.3.2. Pruebas sensoriales para el gas GLP .....	88
<i>CAPÍTULO 5</i> .....	93
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	93
5.1. CONCLUSIONES .....	93
5.2. RECOMENDACIONES .....	94
<i>6. REVISION BIBLIOGRÁFICA</i> .....	95
<i>ANEXO A</i> .....	107
<i>ANEXO B</i> .....	109
<i>ANEXO C</i> .....	111
<i>ANEXO D</i> .....	114

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Una variedad de aplicaciones y tecnologías emergentes basadas en semiconductores de óxido de banda ancha. Figura adaptada de la referencia (Shi, Zhang et al. 2021). \_\_\_\_\_ 7
- Figura 2.2 (a) Microscopia de barrido de la sección transversal y (b) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de la heterounión p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO (Zhao, Yin et al. 2019). \_\_\_\_\_ 8
- Figura 2.3 Diagrama esquemático de la banda de energía de TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> que no están en contacto (a), y en contacto en equilibrio (b). \_\_\_\_\_ 9
- Figura 2.4. Representación esquemática del mecanismo de detección de gases basado en un metal óxido semiconductor tipo n. (a) Adsorción de oxígenos moleculares en la superficie de los granos. (b) Interacción del gas, R(g), con la superficie, donde la reacción para el caso de **O<sub>2</sub>** – es según la ecuación (2.6). \_\_\_\_\_ 10
- Figura 3.1. Sustrato de alúmina con caminos de Pt (imagen izquierda) y con electrodos interdigitados de Au (imagen derecha). \_\_\_\_\_ 13
- Figura 3.2 (a) Pantalla donde se encuentra el patrón a imprimir. (b) Equipo de screen printing. \_\_\_\_\_ 13
- Figura 3.3. (a) Sustratos dentro de un vaso de pirex con alcohol isopropílico. (b) Limpieza de los sustratos con una limpiadora ultrasónica con temporizador. \_\_\_\_\_ 14
- Figura 3.4. Blancos metálicos de alta pureza con 99.9 % para el crecimiento de películas delgadas y/o gruesas (a) Ti, (b) Sn. \_\_\_\_\_ 14
- Figura 3.5. (a) Sistema de crecimiento de películas delgadas y/o gruesas. (b) Posición del blanco y sustrato dentro de la cámara de vacío. (c) Formación del plasma en el interior de la cámara. \_\_\_\_\_ 16
- Figura 3.6. Representación esquemática de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min). (a) Bicapa sobre sustrato de vidrio. (b) Bicapa sobre sustrato de alúmina con electrodos interdigitados de Au. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 3.7. Representación esquemática de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h). (a) Bicapa sobre sustrato de vidrio. (b) Bicapa sobre sustrato de alúmina con electrodos interdigitados de Au. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 3.8. (a) Horno tubular para tratamientos térmicos. (b) Barquito de crisol de alúmina para colocar las películas dentro del horno para ser tratadas térmicamente. \_ 19
- Figura 3.9. Equipo de difracción de rayos X. \_\_\_\_\_ 19
- Figura 3.10. (a) Espectrómetro Raman. (b) Lente para focalizar una región. \_\_\_\_\_ 21
- Figura 3.11. (a) posición de las regiones en la muestra donde se han realizado las medidas Raman. (b) Película depositada sobre un sustrato de vidrio. \_\_\_\_\_ 21

Figura 3.12. (a) Espectrofotómetro UV/Vis. (b) Componentes básicos de un espectrofotómetro. (c) Curvas $T_M$ y $T_m$ trazadas junto con el espectro de transmisión	23
Figura 3.13. (a) Esquema que muestra los elementos del AFM. Imagen sacada de <a href="https://histoptica.wordpress.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/">https://histoptica.wordpress.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/</a> . (b) Microscopio de fuerza atómica.	24
Figura 3.14. (a) Sistema de cuatro puntas. (b) Pantalla de la computadora donde se visualiza la curva I-V. (c) Nanovoltímetro y fuente de corriente usados para la realización de las medidas eléctricas.	25
Figura 3.15. Esquema de configuraciones para obtener la resistencia superficial: (a) configuración para determinar <b>R21, 34</b> , (b) configuración para determinar <b>R32, 41</b> .	26
Figura 3.16. (a) Cámara tubular que contiene la fuente UV-A. (b) Lámpara UV-A y posición de la película dentro de la cámara. (c) Esquema que muestra la configuración experimental para la medición de fotocorriente en las películas delgadas.	27
Figura 3.17. (a) Cámara de sensibilidad de gases dinámicos. (b) Posición de las películas dentro de la cámara. (c) Multímetro marca Keithley y la pantalla de un computador.	28
Figura 3.18. (a) Cámara de sensibilidad de gases estáticos. (b) Parte interna de la cámara donde es colocado la película. (c) Multímetro marca KEITHLEY y pantalla del computador.	29
Figura 4.1. (a) Patrones de difractogramas de DRX de las películas de $TiO_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo. (b) El refinamiento Rietveld de DRX de $TiO_2$ crecida a presión de $8,6 \times 10^{-2}$ mbar. Los datos experimentales y teóricos calculados se representan con puntos y líneas continuas respectivamente. La línea azul continua representa la diferencia entre los datos experimentales y calculados. (c) volumen de la celda unitaria en función de la presión de trabajo.	32
Figura 4.2. (a) Espectros Raman obtenidos en las películas de $TiO_2$ crecidas en diferentes presiones de trabajo. (b) Ajustes del espectro Raman de la película de $TiO_2$ crecida a presión de $8,6 \times 10^{-2}$ mbar.	34
Figura 4.3. Comportamiento de la posición del pico principal ( $E_g$ ) en función del volumen de la celda unitaria de las películas de $TiO_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo.	36
Figura 4.4. Imágenes de la topografía de las películas de $TiO_2$ crecidas a diferentes presiones ( $0,86; 1,5; 1,0; 3,0$ ) $\times 10^{-1}$ mbar, depositados todos por 5 h.	37
Figura 4.5. Parámetro de rugosidades en función de la presión de trabajo calculadas a través del análisis de las medidas de AFM.	38
Figura 4.6. (a) Transmitancia en función de longitud de onda de las películas de $TiO_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo. (b) Curvas de envolventes superior ( $T_M$ ) e inferior ( $T_m$ ) trazadas junto con el espectro de transmitancia. En la figura insertada se muestra el espesor de la película en función de la presión de trabajo.	39

Figura 4.7. (a) Región para el cálculo de la energía de banda prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ); para la muestra de $TiO_2$ crecidas a $1,0 \times 10^{-1}$ mbar. (b) $E_g^{opt}$ en función del volumen de la celda unitaria. _____	39
Figura 4.8. (a) Volumen de celda unitaria en función de la presión hidrostática. (b) Presión hidrostática en función del volumen de la celda unitaria para realizar el ajuste utilizando la función de Birch Murnaghan (Aragón, Aquino et al. 2017). _____	41
Figura 4.9. Energía de banda prohibida en función de la presión hidrostática. _____	42
Figura 4.10. (a) Patrones de difractogramas de rayos X de las películas de $TiO_2$ crecidas en diferentes tiempos. (b) Refinamiento del difractograma de la película de 5 h, los círculos de color negro representan los datos experimentales, línea roja el ajuste y la línea azul, la diferencia entre los datos experimentales y la curva de ajuste. (c) Ampliación del pico (101) de los difractogramas de rayos X de las películas de $TiO_2$ . _____	43
Figura 4.11. Espectros Raman a la temperatura ambiente para las películas de $TiO_2$ crecidas en tiempos de 3; 5 y 7 h con una línea del láser de 532 nm. _____	45
Figura 4.12. (a) Transmitancia en función de longitud de onda de las películas de $TiO_2$ crecidas en tiempos en 3; 5 y 7 h. (b) Curvas de $T_m$ y $T_M$ trazadas junto con el espectro de transmisión. En el cuadro se observa el espesor en función del tiempo de trabajo. _____	47
Figura 4.13. $(\alpha hv)^{0,5}$ vs. $(hv)$ para las películas de $TiO_2$ crecidas a diferentes tiempos (3; 5 y 7 h). _____	48
Figura 4.14. (a) Patrones de difracción de rayos X de las películas de $SnO_2$ crecidas a diferentes presiones $9,6 \times 10^{-2}$ ; $1,0 \times 10^{-1}$ ; $1,5 \times 10^{-1}$ y $2,0 \times 10^{-1}$ mbar. (b) Ampliación del pico (101) de las películas de $SnO_2$ . (c) El refinamiento Rietveld de DRX de $SnO_2$ crecida a una presión de $1,0 \times 10^{-1}$ mbar. _____	51
Figura 4.15. (a) Espectros de Transmitancia versus longitud de onda correspondiente a las películas de $SnO_2$ crecidas a diferentes presiones. (b) Curvas $T_m$ y $T_M$ trazadas junto con el espectro de transmisión. En la figura insertada se tiene el espesor de la película en función de la presión de trabajo. _____	53
Figura 4.16. (a) Método de Tauc utilizada para determinar el <b><i>E<sub>gopt</sub></i></b> en las películas de $SnO_2$ crecidas a diferentes presiones. (b) Comportamiento del <b><i>E<sub>gopt</sub></i></b> en función de la presión de trabajo. _____	54
Figura 4.17. (a) Los patrones de difracción de rayos X para las películas de $SnO_2$ crecidas en diferentes tiempos (12; 15; 20; 25 y 30 min). (b) Refinamiento de Rietveld del patrón de DRX para la película de $SnO_2$ crecida en 25 min. (c) Estrés residual en función del tiempo de crecimiento. _____	55
Figura 4.18. (a) Transmitancia en función de longitud de onda. (b) Determinación de la transmisión simulada (ajuste) de una película de $SnO_2$ crecida por un tiempo de 30 min (puntos de color negro). Donde se incluyen las curvas envolventes $T_M$ y $T_m$ . En la figura insertada se muestra el espesor en función del tiempo de crecimiento de las películas obtenidas del análisis. _____	57
Figura 4.19. (a) Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs. $hv$ (gráfico de Tauc). (b) Muestra $E_g^{opt}$ en función del tiempo de crecimiento. _____	58

Figura 4.20. (a)-(e) Corriente eléctrica en función del tiempo para la película de SnO<sub>2</sub> (30 min) irradiado con luz UV-A a diferentes voltajes. (f) Fotosensibilidad en función de voltaje. \_\_\_\_\_ 60

Figura 4.21. (a)-(d) Corriente eléctrica en función del tiempo de crecimiento para las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos (15 a 30 min) sobre sustrato de alúmina utilizando 3,3 V. (e) Fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para voltaje de 3,3 y 5,0 V. \_\_\_\_\_ 62

Figura 4.22. Fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para la película de SnO<sub>2</sub> irradiada con luz UV-A (320 – 400 nm). \_\_\_\_\_ 63

Figura 4.23. (a) Patrones de DRX de las bicapas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x=15; 20; 25; 30; 35 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h) ( $\Psi$ -representa la fase TiO<sub>2</sub> y  $\Phi$ - representa la fase SnO<sub>2</sub>). En la parte inferior muestra el difractograma de TiO<sub>2</sub>(3 h) para una comparación. (b) Refinamiento del difractograma de la heteroestructura de sustrato/SnO<sub>2</sub>(20 min) /TiO<sub>2</sub>(3h). (c) Ampliación de los picos (101) de la fase TiO<sub>2</sub> y (110) de la fase SnO<sub>2</sub> perteneciente a las películas delgadas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x=0; 15; 20; 25; 30; 35 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h). \_\_\_\_ 64

Figura 4.24. (a) Gráfica de la Transmitancia en función de la longitud de onda. (b) Muestra el grafico  $(\alpha hv)^2$  versus  $(hv)$  para la determinación de **Egopt** (n = 2). (c) Muestra el grafico  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $(hv)$  para la determinación del **Egopt** (n = 1/2). (d) Comparación de los **Egopt** para las bicapas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3 h) con una transición directa e indirecta. \_\_\_\_\_ 67

Figura 4.25. (a) Patrones de DRX de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 25; 30; 35 min) ( $\Delta$ -representa la fase TiO<sub>2</sub> y  $\Theta$ - representa la fase SnO<sub>2</sub>). A modo de comparación, se incluye el patrón de DRX de la película de SnO<sub>2</sub>(30 min). (b) Refinamiento del difractograma de la heteroestructura sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(25 min). (c) Ampliación del pico (101) de la fase TiO<sub>2</sub> y del pico (110) de la fase SnO<sub>2</sub> de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) / SnO<sub>2</sub>(x= 15; 20; 25; 30; 35 min). \_\_\_\_\_ 69

Figura 4.26. (a) Espectros Raman de la película de TiO<sub>2</sub>(3 h) y heteroestructura sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(35 min). (b) Espectros Raman de toda la serie sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub>(x min) donde x min = 15; 20; 25; 30 y 35 min. \_\_\_\_\_ 72

Figura 4.27. (a) Gráfica de la Transmitancia en función de la longitud de onda. Gráficas de  $(\alpha hv)^n$  versus  $hv$  de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) para (b) n = 2, (c) n = 1/2 y (d) E<sub>g</sub><sup>opt</sup> en función del tiempo de crecimiento para transición directa (n = 2) y transición indirecta (n = 1/2). \_\_\_\_\_ 74

Figura 4.28. (a)-(d) Gráficos de corriente eléctrica en función del tiempo de crecimiento de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 25 y 30 min). \_\_\_\_\_ 76

Figura 4.29. Gráfica de fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> y heteroestructuras sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x=15; 20, 25, 30 min) y sustrato/SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 30 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h). \_\_\_\_\_ 77

Figura 4.30. (a) Mediciones V-I para las bicapas [sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min)]. (b) Resistencia superficial versus tiempo de crecimiento para bicapas y tamaños medios de los cristalitas. \_\_\_\_\_ 78

Figura 4.31. (a) Sustrato de alúmina. (b) Crecimiento de las películas SnO <sub>2</sub> (15; 20; 25; 30 min), (c) Bicapas sustrato/ TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (15; 20; 25; 30 min). En la parte de abajo de (b) y (c) es colocado una representación esquemática de una estructura de grano electrónico	81
Figura 4.32. (a) Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de SnO <sub>2</sub> crecida por 15 min en sustrato de alúmina. (b) Parámetro de sensibilidad en función de la concentración de etanol.	83
Figura 4.33. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas sobre sustrato de vidrio en tiempos de (a) 15, (b) 20, (c) 25 y (d) 30 min en ambiente de gas etanol a 33,3 ppm a temperatura ambiente.	84
Figura 4.34. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de SnO <sub>2</sub> crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) 15, (b) 20, (c) 25 y (d) 30 min en ambiente de etanol a 33,3 ppm a temperatura ambiente.	85
Figura 4.35 Comparación del parámetro de sensibilidad en función del tiempo de crecimiento de las películas SnO <sub>2</sub> (15; 20; 25 y 30 min) crecidas en sustrato de vidrio y alúmina en ambiente de etanol a temperatura ambiente.	86
Figura 4.36. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de bicapas de sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempo de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min a 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.	87
Figura 4.37. Comparación de la sensibilidad de las películas SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas en sustratos de vidrio y alúmina y las películas sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas en alúmina en presencia de 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.	88
Figura 4.38. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas delgadas de SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min en ambiente de 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.	90
Figura 4.39. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min, en presencia de un flujo dinámico del gas GLP a temperatura ambiente.	91
Figura 4.40. Comparación de la sensibilidad de las películas SnO <sub>2</sub> (x min) y sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min) crecidas en alúmina en presencia del gas GLP a temperatura ambiente.	92
Figura A1. Estructura cristalina de la celda unitaria, para las fases de TiO <sub>2</sub> . (a) rutilo, (b) anatasa (c) brookita. Fuente: American Mineralogist Crystal Structure Database(Downs and Hall-Wallace 2003).	107
Figura A2. Estructura cristalina (izquierda), estructura de octaedros espacialmente enlazados (derecha) para SnO <sub>2</sub> (Downs and Hall-Wallace 2003).	108
Figura B1. Difracción de Rayos X de la muestra de silicio utilizado para la calibración del equipo de rayos X.	109



Figura B2. Ajuste de FWHM de la parte Gaussiana y Lorentziana con una función polinomial de segundo grado.	110
Figura D1. SEM de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (15 min)	114
Figura D2. SEM de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (20 min)	115
Figura D3. SEM de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25 min)	115
Figura D4. SEM de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (30min)	116
Figura D5. SEM de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (35 min)	116
Figura D6. EDS de la muestra de sustrato/TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> con tiempos de deposición de la capa de Sn de 15 min a 35 min	117

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades de detección de sensores de gas de nanocompuestos ( $\text{SnO}_2$ / $\text{TiO}_2$ ); depositados por diferentes técnicas de crecimiento que tienen una máxima sensibilidad a diferentes temperaturas de funcionamiento que están reportados en la literatura. Donde S y T son sensibilidad y temperatura, respectivamente. $S = R_a/R_g$ (gases reductores) y $R_g/R_a$ (gases oxidantes), donde $R_a$ es la resistencia en aire y $R_g$ es la resistencia en gas. _____	2
Tabla 2.1 Propiedades electrónicas de los semiconductores estudiados con energía de banda gap ( $E_g$ ), función de trabajo ( $\phi$ ) y afinidad electrónica ( $\chi$ ), obtenidos de las referencias (Rimoldi, Meroni et al. 2019). _____	9
Tabla 4.1. Lista de los parámetros estructurales de las películas de $\text{TiO}_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo por pulverización catódica. Donde S es el valor que cuantifica la calidad del ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ). _____	33
Tabla 4.2. Ancho de línea, área de modos vibracionales de las bandas y posiciones obtenidos de los ajustes de los espectros Raman de las películas de $\text{TiO}_2$ con fase anatasa crecidas a distintas presiones. _____	35
Tabla 4.3. Energías de banda prohibida óptica y grosor de las películas de $\text{TiO}_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo. _____	40
Tabla 4.4. Lista de los parámetros obtenidos de los refinamientos de Rietveld de los difractogramas de las películas de $\text{TiO}_2$ crecidas a diferentes tiempos (3; 5 y 7 h). S es el índice de la calidad de ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ). _____	44
Tabla 4.5. Ancho de línea ( $\Gamma$ ), área y posiciones de modos vibracionales de las bandas, obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las películas de $\text{TiO}_2$ crecidas a distintos tiempos. _____	46
Tabla 4.6. Valores de la energía de banda prohibida óptica y el espesor de la película obtenidos mediante los métodos de Tauc y AFM, respectivamente. _____	49
Tabla 4.7. Lista de los parámetros estructurales de las películas de $\text{SnO}_2$ crecidas a diferentes presiones. Donde S es el valor que cuantifica la calidad del ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ). _____	51
Tabla 4.8. Espesor y energía de banda prohibida óptica de las películas de $\text{SnO}_2$ crecidas a diferentes presiones de trabajo _____	54
Tabla 4.9. Lista de los parámetros estructurales de las películas de $\text{SnO}_2$ crecidas por pulverización catódica a diferentes tiempos. S es el índice de bondad de ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ). _____	56
Tabla 4.10. Lista de banda de energía prohibida y espesor de las películas obtenidas por métodos de envolvente y método de Tauc. _____	59
Tabla 4.11. Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de las bicapas de $\text{SnO}_2(x = 0; 15; 20; 25; 30; 35 \text{ min})/\text{TiO}_2(3 \text{ h})$ : parámetros de red (a y c), volumen (V), tamaño medio del cristalito ( $\langle D \rangle$ ), estrés residual ( $\langle \epsilon \rangle$ ) y ancho de media altura (FWHM). _____	65

Tabla 4.12. Valores de banda de energía prohibida para transición de banda directa e indirecta, para las películas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3 h) obtenidos por el método de Tauc \_\_\_\_\_ 68

Tabla 4.13. Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) SnO<sub>2</sub>(x = 0; 15; 20; 25; 30; 35 min), parámetros de red (a y c), volumen (V), tamaño medio del cristalito (<D>), estrés residual (<ε>) y ancho de media altura (FWHM). \_\_\_\_\_ 70

Tabla 4.14. Resultados de la energía de banda prohibida óptica para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) con transición directa (n = 2) e indirecta (n = 1/2). \_ 74

Tabla 4.15. Resultados de la resistencia superficial de las monocapas y bicapas \_\_\_\_ 79

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

nm	nanómetro
$\Omega$	Ohmio
mA	miliamperio
$\theta$	Teta (ángulo)
$\beta$	Ancho total de media altura del pico de DRX
$a, c$	Parámetros de red del TiO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub>
m	metro
°C	Grados Celsius o centígrados
DRX	Difracción de rayos-X
eV	Electronvoltio
mA	Miliamperios
mbar	Milibar
Å	Angstrom
s	Segundo
T	Temperatura
V	Voltio
$E_g^{opt}$	Banda prohibida o gap óptico
$\lambda$	Longitud de onda
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta - visible
V	Volt
ppm	Partes por millón
$E_g, A_{1g}, B_{2g}$ y $E_u$	Modos vibracionales
fs	fotosensibilidad
GLP	Gas licuado de petróleo
S	Sensibilidad de las películas
$E_{gap}$	Energía de banda prohibida

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, nuevas aplicaciones de películas delgadas, basadas en sensores de gas, vienen siendo investigados extensivamente, dentro de las cuales podemos resaltar el uso para el monitoreo de gases peligrosos, analizadores de gases portátiles, biomarcadores, monitoreo de gases en las industrias etc. Los sensores de este tipo pueden integrarse en aparatos eléctricos portátiles, para lo cual la industria requiere nuevos sensores con características específicas como: tamaño pequeño, trabajo de operación a temperaturas menores (preferentemente a temperatura ambiente), bajo consumo de energía, alta sensibilidad, buena selectividad, estabilidad a largo plazo, tiempos de respuesta/recuperación rápidos y límites de detección bajos (Shankar and Rayappan 2015). Actualmente, los óxidos de metales semiconductores ( $MO_x$ , donde  $M$  es un metal y  $O$  es oxígeno) se utilizan como material activo en los sensores de gas quimioresistivos, debido a su sensibilidad a un amplio espectro de gases oxidantes y reductores (Deng 2019). Los más estudiados son los semiconductores de tipo  $n$  como ZnO (Tamvakos, Calestani et al. 2015),  $WO_3$  (Penza, Tagliente et al. 1998),  $In_2O_3$  (Ali, Wang et al. 2008),  $SnO_2$  (Di Giulio, Micocci et al. 1995),  $TiO_2$  (Rzaij and Abass 2020), entre otros. Los sensores de gases compuestos por bicapa (heteroestructuras) basadas en  $MO_x$  son utilizados con éxito con el fin de modificar las propiedades sensoriales de las películas de un solo óxido; esto se debe a que sus propiedades fisicoquímicas son modificadas en la interface de las películas (principalmente), lo que promueve los cambios de transferencia de transporte de electrones (Ji, Zeng et al. 2019). Dicho esto, con el objetivo de mejorar aún más los parámetros de detección, las heteroestructuras surgen como una alternativa promisoría en esta área, en donde estas heteroestructuras  $MO_x$  constan de dos o más capas que forman una interfaz; la sensibilidad aumenta en comparación con un  $MO_x$  de una sola capa debido a una mayor modulación de corriente a través de la barrera de heterounión (Zappa, Galstyan et al. 2018). Cabe resaltar que los  $MO_x$  se pueden preparar por muchos métodos, dentro de los cuales podemos resaltar la síntesis hidrotérmica (Caramazana, Dunne et al. 2018), la evaporación térmica (Mahan 2000), la oxidación térmica (Abdullah, Ismail et al. 2018), deposición física de vapor (PVD)

## 1. INTRODUCCIÓN

---

(Rossnagel 2003), deposición química de vapor (CVD) (Hunt, Carter et al. 1993), pirolisis por aspersión (Perednis and Gauckler 2005), electrohilado (He, Zheng et al. 2017), métodos sol-gel (Brinker, Hurd et al. 1992), entre otras técnicas. Las heteroestructuras pueden presentarse en forma de películas gruesas y/o delgadas, nanoestructuras como nanopolvos, nanofibras, nanocinturones, nanobarras, partículas núcleo-cáscara entre otras (Zappa, Galstyan et al. 2018).

Una comparación del rendimiento de estos materiales nanocompuestos  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  preparados por varios métodos físicos y químicos se muestra en la Tabla 1.1. Como se observa en la tabla, los sensores basados en  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  fueron probados para la detección de hidrógeno (Lyson-Sypien, Kusior et al. 2017), acetona (Wang, Sang et al. 2015), (Maziarz, Kusior et al. 2016), (Li, Gao et al. 2017), etanol (Yeh, Hwang et al. 2004), (Van Duy, Van Hieu et al. 2008), (Tricoli, Righettoni et al. 2009),  $\text{NH}_3$  (Patil, Dhodamani et al. 2018), y óxidos de nitrógeno (Nowak, Maziarz et al. 2020), (Maziarz 2019). Sus temperaturas de trabajo óptimo encontrado para esos gases están generalmente por encima de los 150 °C y los valores de respuesta del sensor se dan normalmente para concentraciones de gas menores a 3000 ppm. Cabe resaltar que las respuestas dependen del tipo de gas, la concentración y la temperatura de trabajo.

Tabla 1.1. Propiedades de detección de sensores de gas de nanocompuestos ( $\text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$ ); depositados por diferentes técnicas de crecimiento que tienen una máxima sensibilidad a diferentes temperaturas de funcionamiento que están reportados en la literatura. Donde S y T son sensibilidad y temperatura, respectivamente.  $S = R_a/R_g$  (gases reductores) y  $R_g/R_a$  (gases oxidantes), donde  $R_a$  es la resistencia en aire y  $R_g$  es la resistencia en gas.

Material de detección	Estructura	Técnica de deposición	Gas y concentración	S	T (°C)	Referencia
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	Películas doble - capa	RF magnetron sputtering	Etanol 2000 ppm	~1300	300	Meng-Heng Yeh 2004 (Yeh, Hwang et al. 2004)
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	SW y MW CNT	sol – gel spin coating	Etanol 1000 ppm	~41	380	Van Duy, et.al.2008(Van Duy, Van Hieu et al. 2008)
$\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	nanopolvos	Flame Spray pirolisis (FSP)	Etanol 50 ppm	~86	300	Tricoli, 2009(Tricoli, Righettoni et al. 2009)

## 1. INTRODUCCIÓN

SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	nanocinturones	Proceso hidrotermal	Acetona 500 ppm	~50	350	Xiaohang, 2015 (Wang, Sang et al. 2015)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	Flower like nanoestructuras	Oxidación química	Acetona 8 ppm	~348	308	Maziarz, 2016 (Maziarz, Kusior et al. 2016)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	nanohojas	PLD, crecimiento directo	TEA 100 ppm	~50	260	Hongyan 2016 (Xu, Ju et al. 2016)
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	nanopolvos pellets	Flame spray pirolisis	H <sub>2</sub> 1-3000 ppm	~200	200 - 400	Lyson-Sypien, 2017 (Lyson-Sypien, Kusior et al. 2017)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	Core-shell nanofibras	electrospinning	acetona 100 ppm	~13	280	Feng Li, 2017 (Li, Gao et al. 2017)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	Hollow heteroestructuras	Mineralización hidrotermal + síntesis topo táctico	TEA 100 ppm	~200	240	Changchao, 2018 (Jia, Dong et al. 2018)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	nanocompuestos	Sol-gel	NH <sub>3</sub> 100 ppm	~15	200	Patil, 2018 (Patil, Dhodamani et al. 2018)
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	Nanoestructuras películas delgadas	Magnetron sputtering	NO <sub>2</sub> 4 ppm	~4500	150	Maziarz, 2019 (Maziarz 2019)
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Películas delgadas nanoestructurados	Magnetron sputtering + LB	NO <sub>2</sub> 20 ppm H <sub>2</sub> 314 ppm	~450 ~6	400 400	Nowak, 2020 (Nowak, Maziarz et al. 2020)

PLD – pulsed laser deposition, SW and MW CNT – single-wall and multi-wall carbon nanotubes, LB- Langmuir-Blodgett technique, TEA – triethylamine

La literatura científica publicada hasta el momento muestra una falta de datos sobre las respuestas de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> al etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) a niveles de concentración menor y temperaturas más bajas. En este trabajo, se estudia las diferencias en el rendimiento de detección de gas de la película delgada SnO<sub>2</sub> frente a la bicapa TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (que forma una heterounión n-n) para gases etanol y GLP a temperatura ambiente.

Una motivación para este trabajo fue investigar heteroestructuras del tipo n-n de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, similares a las que son reportadas anteriormente por (Yeh, Hwang et al.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

2004) y (Maziarz 2019), y que trabajen a bajas temperaturas (cerca de temperatura ambiente) y para concentraciones menores de gases. En el futuro, un sensor de gases como el etanol ( $C_2H_5OH$ ), lo suficientemente selectivo y sensible que funcione a bajas temperaturas, puede ser utilizado en dispositivos electrónicos portátiles de baja potencia como parte del monitoreo ambiental o como un componente del dispositivo utilizado para rastrear el biomarcador de  $C_2H_5OH$ , y determinar la concentración de bebida alcohólica en una persona, analizando el aire exhalado de los pulmones, el cual ¡es un desafío para la seguridad de tránsito!, ya que diariamente personas tanto infractoras como inocentes pierden la vida. Dicho esto, el presente proyecto se encuentra centrado en estudiar nuevos nanomateriales en forma de películas delgadas (heteroestructuras) altamente sensibles, confiables, baratos y producidos en el Perú, ya que estos sistemas mencionados en la literatura pueden cumplir con estas especificaciones (Tamvakos, Calestani et al. 2015). A su vez, una segunda prioridad del proyecto se centra en la producción de sensores que puedan detectar gases altamente peligrosos y explosivos como el gas licuado de petróleo (GLP) (Pandit and Sankapal 2021).



# OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del grosor de la película delgada de SnO<sub>2</sub> sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las bicapas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x)/TiO<sub>2</sub> y sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (x).

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de crecimiento de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y bicapa TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> por el método de pulverización catódica.
- Realizar la caracterización estructural de las películas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y bicapa TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.
- Realizar la caracterización óptica de las películas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> utilizando espectroscopia de UV-Visible.
- Realizar las caracterizaciones eléctricas por el método de Van der Pauw de las películas de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>. Determinar sus propiedades fotoconductoras.
- Determinar la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ante la presencia del gas licuado de petróleo (GLP) y etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las propiedades de los materiales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  están relacionados a sus estructuras cristalinas (ver Anexo A), estas se clasifican de acuerdo a la regularidad con la que sus átomos están ordenados entre sí, los cuales están situados en una matriz periódica o repetida (McKelvey and Corona Rodríguez 1994), es decir, que existe un orden de largo alcance en el que cada átomo está enlazado a sus átomos vecinos más cercanos, estas dimensiones están en el orden de angstroms y cambios en escala nanométrica pueden alterar profundamente sus propiedades. En este sentido recientes avances en áreas como la microscopía han brindado a los científicos nuevas herramientas para comprender y aprovechar los fenómenos que ocurren naturalmente cuando la materia se organiza a nanoescala. En esencia, estos fenómenos se basan en "efectos cuánticos" y efectos de superficie. Además, el hecho de que la mayoría de los procesos biológicos ocurren a nanoescala, les da a los científicos modelos y patrones para imaginar y construir nuevos procesos, que pueden mejorar su trabajo en medicina, imágenes, computación, impresión, catálisis química, síntesis de materiales y muchos otros campos. La nanotecnología no se limita a trabajar en dimensiones cada vez más pequeñas; más bien, trabajar a nanoescala permite a los científicos utilizar las propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas únicas de los materiales que ocurren naturalmente a esta escala.

### 2.1. INGENIERÍA DE MATERIALES EN PELÍCULAS DELGADAS POLICRISTALINAS

Las propiedades físicas de los materiales se pueden alterar significativamente sin cambiar su composición, mejorando o inhibiendo las propiedades o incluso invocando nuevas funcionalidades. Estos cambios se pueden aplicar a través de distorsiones de la red (deformación), cambios microestructurales / morfológicos (por ejemplo, tamaño de grano, porosidad) o creando una interfaz entre dos materiales que exhibe propiedades que ninguno de los compuestos originales tiene. Las distorsiones de la celda unitaria en un cristal cambian las longitudes de los enlaces y, por lo tanto, la densidad de los electrones,

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

lo que puede influir fuertemente en las características fisicoquímicas del mismo. La deformación afecta a los materiales de muchas formas diferentes, como la banda prohibida electrónica, la conductividad térmica, la multiferroicidad, las propiedades catalíticas y el transporte de carga. El ajuste de las propiedades del material a través de distorsiones en la celda unitaria se conoce como ingeniería de deformación (Fluri, Schneider et al. 2018).

### 2.2.HETEROESTRUCTURAS FORMADAS POR CAPAS SEMICONDUCTORAS

Como es sabido existe dos tipos de semiconductores tipo n y tipo p donde los electrones y huecos son los principales tipos de portadores, respectivamente.



Figura 2.1. Una variedad de aplicaciones y tecnologías emergentes basadas en semiconductores de óxido de banda ancha. Figura adaptada de la referencia (Shi, Zhang et al. 2021).

Las heteroestructuras son la unión de las diferentes combinaciones de estos tipos de semiconductores. Dentro de los semiconductores que pueden formar estos tenemos los

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

llamados semiconductores óxido metálicos (MOS, del inglés *Metal oxide semiconductors*) de amplia banda prohibida. Los semiconductores de óxido de banda ancha (por ejemplo, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) combinan las propiedades de transparencia a la luz visible, alta conductividad y alta movilidad de electrones en un solo material. Estas propiedades únicas ofrecen una variedad de usos en dispositivos optoelectrónicos comercializados (Figura 2.1). El gran éxito de los semiconductores de óxido se basa en su estructura electrónica única, facilidad para el dopaje tipo n, así como estabilidad intrínseca. Los semiconductores de óxido tienen un intervalo de banda superior a 3 eV, lo que permite la transparencia en el espectro visible. La banda de conducción (CB) de los semiconductores de óxido se compone típicamente de orbitales ns vacíos ( $n \geq 4$ ) de metales de transición y tierras raras. Los orbitales ns esféricos grandes dan lugar a una alta movilidad de electrones incluso en fases amorfas, así como a un alto límite de solubilidad (capacidad de dopabilidad) para albergar una alta densidad de electrones. Por lo tanto, los semiconductores de óxido se pueden modificar mediante dopaje para que sean un semiconductor transparente o un conductor transparente, según los propósitos de las aplicaciones del dispositivo. Por otro lado, estos semiconductores pueden agruparse a través de interfaces, denominados heterouniones. Un ejemplo de heteroestructuras es el trabajo de (Zhao, Yin et al. 2019) quienes fabricaron con éxito una heterounión p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO.

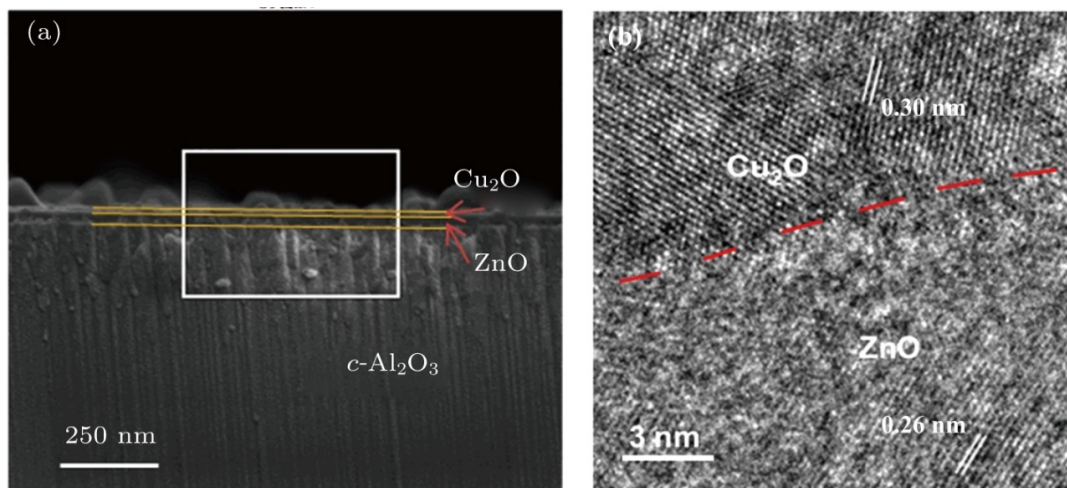


Figura 2.2 (a) Microscopia de barrido de la sección transversal y (b) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de la heterounión p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO (Zhao, Yin et al. 2019).

Por otro lado, en el presente trabajo serán estudiadas las monocapas de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en su estructura tipo rutilo y anatasa, respectivamente. También la formación de

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

heterounión con estos semiconductores. Se sabe que estos dos semiconductores son del tipo-n, con energía de banda gap ( $E_g$ ), función de trabajo ( $\phi$ ) y afinidad electrónica ( $\chi$ ), como se muestran en la Tabla 2.1. La afinidad electrónica y la función de trabajo se definen como la energía requerida para remover un electrón de la parte inferior de la banda de conducción  $E_c$  y del nivel de Fermi, respectivamente, a una posición justo fuera de la superficie del material (nivel de vacío). En este caso, en ausencia de un método sencillo para determinar la afinidad electrónica del semiconductor *bulk*, se utiliza un método indirecto y empírico basado en las electronegatividades de los átomos, en la cual la electronegatividad *bulk*  $E_n$ , corresponde a la energía de Fermi  $E_F$  en relación con el vacío (Islam and Hakim 1986).

$$E_F = E_n = E_g - \frac{1}{2}\chi \quad (2.1)$$

Tabla 2.1 Propiedades electrónicas de los semiconductores estudiados con energía de banda gap ( $E_g$ ), función de trabajo ( $\phi$ ) y afinidad electrónica ( $\chi$ ), obtenidos de las referencias (Rimoldi, Meroni et al. 2019).

Semiconductor	$E_g$ (eV)	$\phi$ (eV)	$\chi$ (eV)
SnO <sub>2</sub> (rutilo)	3,43	6,28	5,70
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	3,20	5,51	4,62

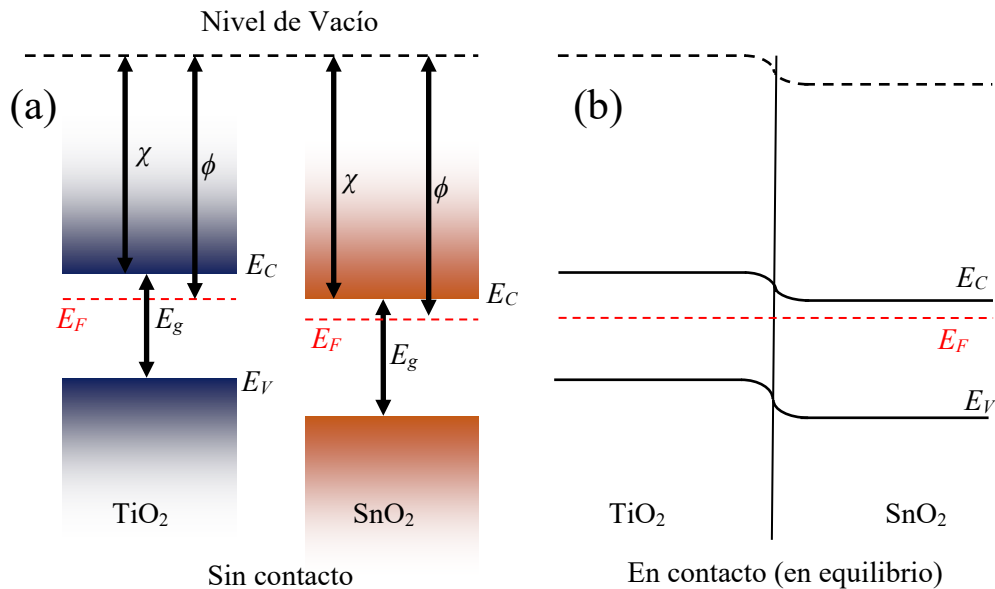


Figura 2.3 Diagrama esquemático de la banda de energía de TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> que no están en contacto (a), y en contacto en equilibrio (b).

2.3. MECANISMO DE DETECCIÓN DE GASES

A continuación se presenta el método de detección de gases para un semiconductor tipo n, que consiste en la respuesta del material sensor en presencia de aire, en el que el oxígeno molecular ( $O_2$ ) presente en este medio se adsorbe en la superficie del semiconductor mediante la captura de electrones (ver Figura 2.4) (Yeh, Hwang et al. 2004), cuando existe más electrones en la superficie, crean más adsorciones de oxígeno y pueden ser de diferente especie ( $O^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ), su cinética se describe como:

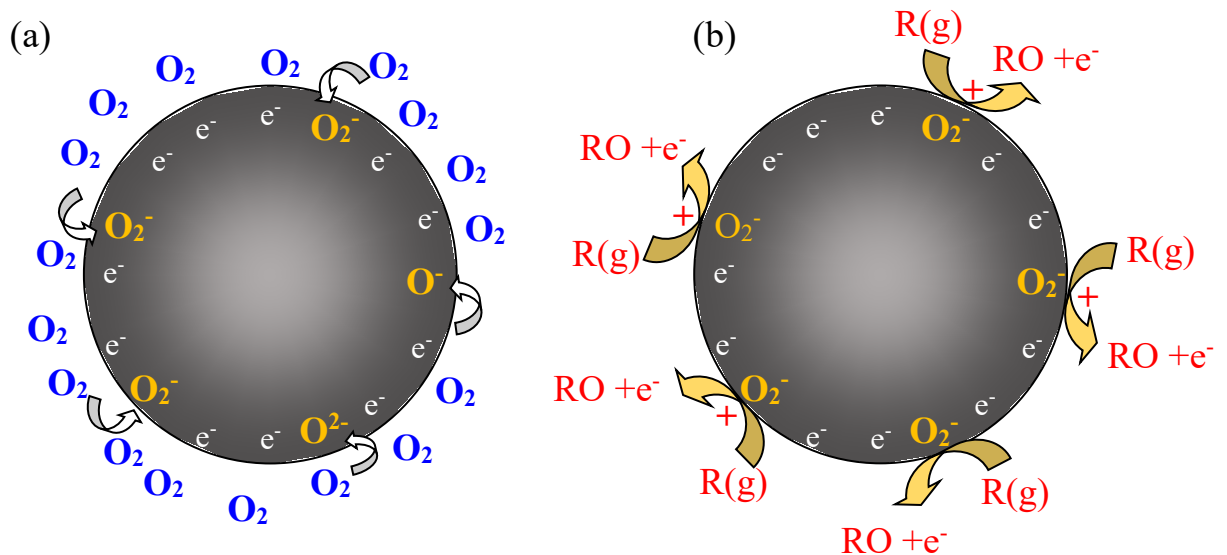
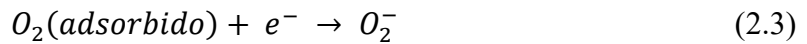
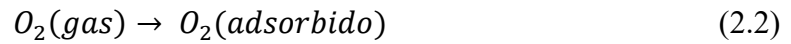


Figura 2.4. Representación esquemática del mecanismo de detección de gases basado en un metal oxido semiconductor tipo n. (a) Adsorción de oxígenos moleculares en la superficie de los granos. (b) Interacción del gas,  $R(g)$ , con la superficie, donde la reacción para el caso de  $O_2^-$  es según la ecuación (2.6).

La adsorción de oxígeno molecular en su superficie conduce a una disminución en la conductividad. Seguidamente, cuando el sensor está expuesto a un determinado gas,  $R(g)$ , las moléculas de estos interactúan con el oxígeno quimio adsorbido y este disminuye la resistividad del MOS, debido a que esta reacción sede electrones (observe se la Figura 2.4) (Shankar and Rayappan 2015) de acuerdo a la siguiente reacción, para el caso de  $O_2^-$ :



### 2.4. FOTOCONDUCTIVIDAD

La fotoconductividad es el incremento de la conductividad eléctrica de ciertos materiales cuando éstos son expuestos a la luz. La radiación de luz incidente debe tener una longitud de onda apropiada de tal forma que pueda excitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y esta longitud de onda debe ser inferior a la longitud de onda determinado por la ecuación ( $\lambda = hc/E$ ) (Lee and Hwang 2005), donde  $h$  es la constante de Planck,  $E$  es la energía de la banda prohibida del material,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, en este sentido la fotoconductividad es definida como:

$$\sigma_{ph} = \sigma_{light} - \sigma_{dark} \quad (2.7)$$

Donde  $\sigma_{light}$  es la conductividad cuando el material está siendo irradiado con luz y  $\sigma_{dark}$  cuando no está siendo irradiado (Farooqi, Hasan et al. 2020).

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1. SUSTRATOS Y BLANCOS METÁLICOS UTILIZADOS

Para el presente estudio se utilizaron dos tipos de sustratos como son: (i) vidrio (borosilicato en dimensiones de  $\sim 0,6 \times 0,6$  cm), utilizados para realizar las diversas caracterizaciones (estructurales, ópticas y eléctricas), (ii) sustratos de alúmina (con electrodos interdigitados de Au donde fueron depositadas las películas y caminos de Pt que son usados para calentar las muestras), como se observa en la Figura 3.1; estos últimos fueron proporcionados por el Dr. José Luis Solís Véliz de la UNI (Universidad Nacional de Ingeniería).

Los caminos de Au y Pt en sustratos de alúmina son imprimidos mediante el método de *screen printing* (serigrafía) o *pad printing* (tampografía) (Golovanov, Solis et al. 1996); el *screen printing* es una técnica que consiste en transferir una pasta, por ejemplo, Au, Pt sobre un sustrato mediante una pantalla (*screen*), esta pantalla consta de un marco que sostiene una malla donde está adherida un estencil que contiene el diseño que se desea obtener, como se muestra en la Figura 3.2 (a); se utiliza un *squeegee* (espátula flexible de caucho) para presionar la pasta a través de la pantalla para lograr la impresión sobre el sustrato (Adam and Robertson 2003). La impresión se realiza en un equipo de *screen printing*, como se observa en la Figura 3.2 (b). Las dimensiones de este sustrato visto en la Figura 3.1 son de  $\sim 8,55$  mm de largo, de 6,40 mm de ancho y de 0,65 mm de grosor.



### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

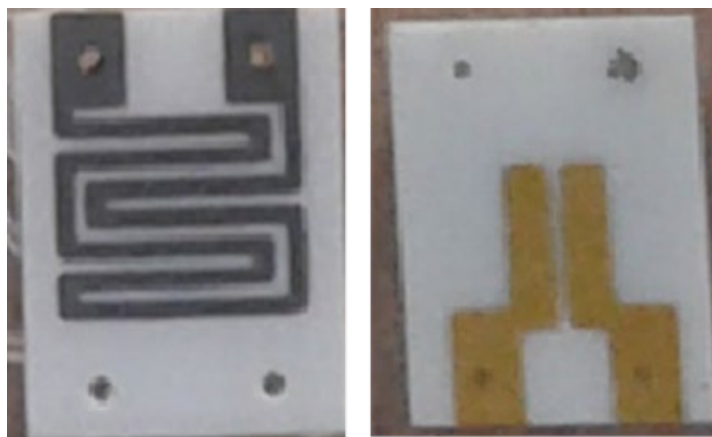


Figura 3.1. Sustrato de alúmina con caminos de Pt (imagen izquierda) y con electrodos interdigitados de Au (imagen derecha).



Figura 3.2 (a) Pantalla donde se encuentra el patrón a imprimir. (b) Equipo de *screen printing*.

El procedimiento de preparación de las muestras antes del crecimiento por pulverización catódica es descrito en dos partes: (i) los sustratos de vidrio son lavados con detergente con el fin de eliminar algún tipo de contaminación, haciendo uso de guantes para su manipulación, abundante agua y una secadora de aire caliente para su secado, (ii) posteriormente los sustratos son colocados dentro de un vaso pirex con alcohol isopropílico y es sometido a una limpieza aproximadamente de 10 a 15 min con una limpiadora ultrasónica con temporizador para remover o eliminar posibles restos de grasa presentes en los sustratos (ver Figura 3.3), luego se procedió a ser enjuagado con agua y secado con aire caliente.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---



Figura 3.3. (a) Sustratos dentro de un vaso de pirex con alcohol isopropílico. (b) Limpieza de los sustratos con una limpiadora ultrasónica con temporizador.

Para el crecimiento de las películas, fueron utilizados blancos metálicos de Ti, Sn de alta pureza con 99.9%, con dimensiones de 1,3 y 1,5 cm de diámetro, respectivamente como se observa en la Figura 3.4.

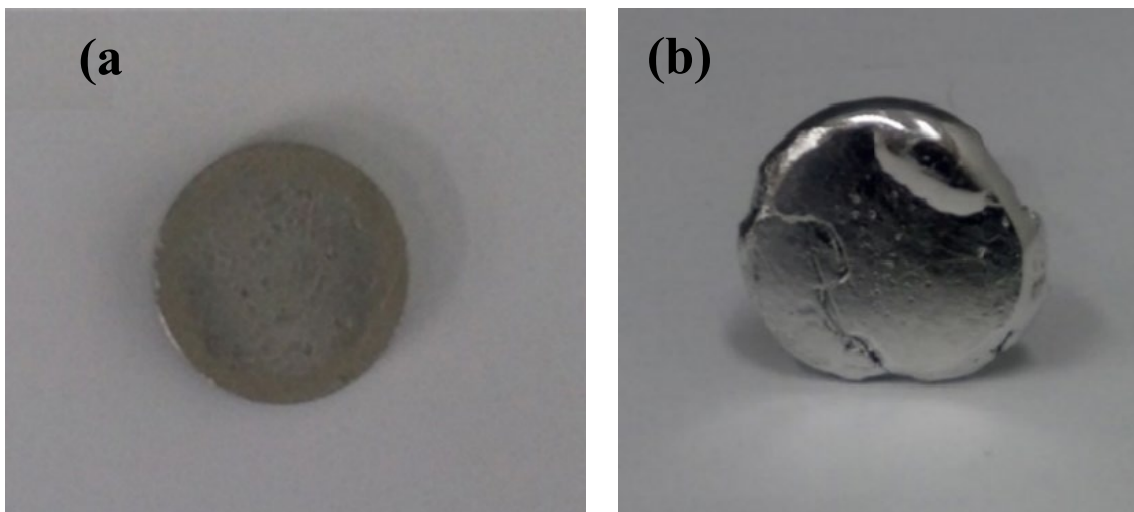


Figura 3.4. Blancos metálicos de alta pureza con 99.9 % para el crecimiento de películas delgadas y/o gruesas (a) Ti, (b) Sn.

#### 3.2. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

Para el crecimiento de las películas delgadas y/o gruesas, se ha utilizado un sistema de cámara de vacío de fabricación alemana marca Balzer [ver Figura 3.5 (a)], perteneciente al Laboratorio de Películas Delgadas de la Escuela Profesional de Física de la Universidad Nacional de San Agustín; este sistema permite crecer películas mediante la técnica de pulverización catódica DC (Westwood 1976). Para el crecimiento de las películas, se siguió el siguiente procedimiento: (i) primeramente, se realiza una limpieza profunda del interior de la cámara con alcohol isopropílico y/o acetona; (ii) posteriormente se colocan los sustratos de vidrio y/o alúmina en el ánodo y el blanco metálico en el cátodo, como se observa en la Figura 3.5 (b); (iii) se utiliza una bomba mecánica para el vacío correspondiente hasta alcanzar una presión de  $\sim 6,0 \times 10^{-2}$  mbar, luego se introduce el gas argón hasta alcanzar la presión de  $1,0 \times 10^0$  mbar y se corta el paso del gas argón hasta llegar a una presión de  $\sim 10^{-2}$  mbar (presión base); (iv) posteriormente se ingresa el gas argón hasta llegar a la presión de trabajo, a la cual se crecen las películas; alcanzada la presión de trabajo, se enciende la fuente de voltaje regulando la corriente adecuada para cada blanco metálico (Alvarez Solis 2021), formando un plasma uniforme sin descargas eléctricas para el crecimiento de la película, como se observa en la Figura 3.5 (c).

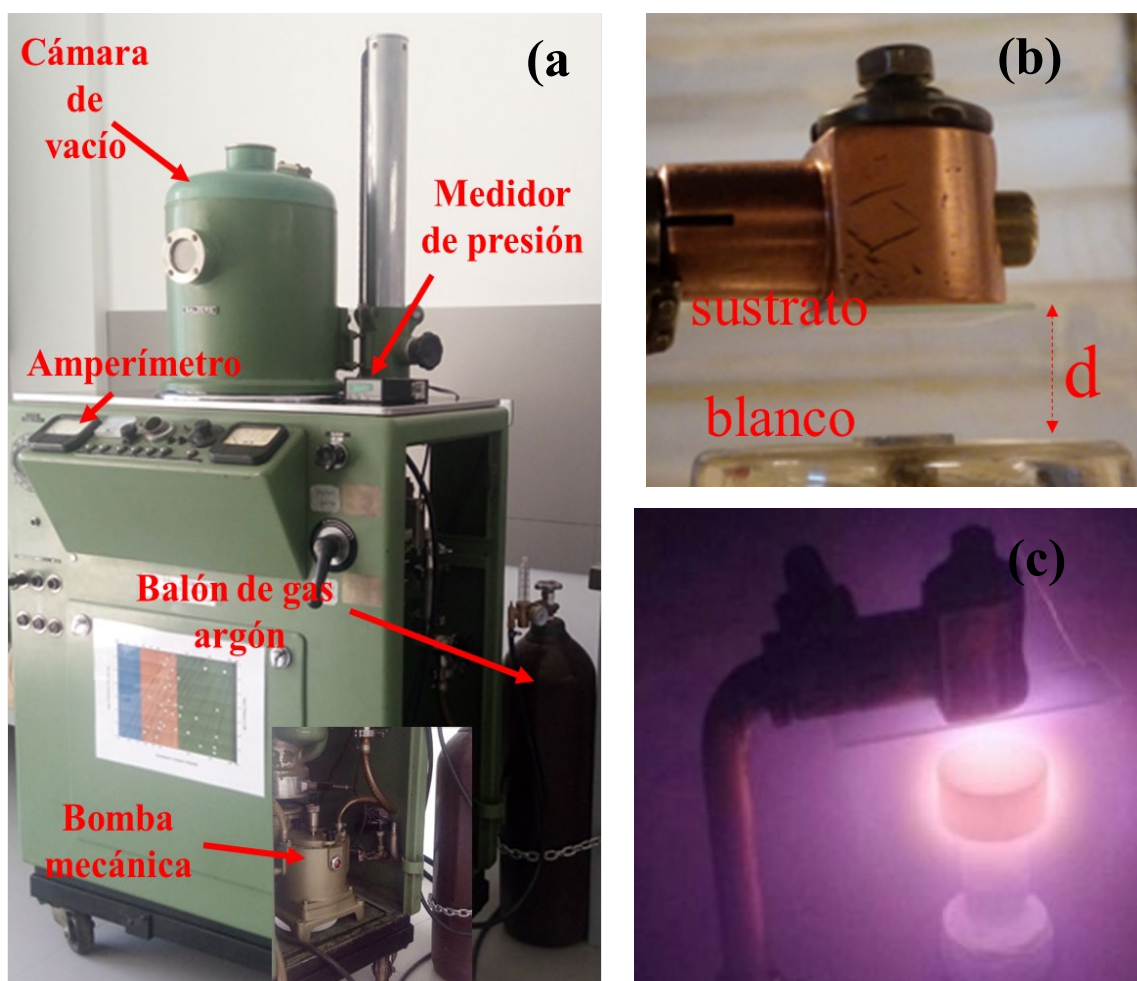


Figura 3.5. (a) Sistema de crecimiento de películas delgadas y/o gruesas. (b) Posición del blanco y sustrato dentro de la cámara de vacío. (c) Formación del plasma en el interior de la cámara.

#### 3.2.1. Crecimiento de las películas de $\text{TiO}_2$ variando los parámetros de presión de trabajo y tiempo de deposición

Primeramente, fueron crecidas las películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando el blanco metálico de Ti, para el cual se varió la presión de trabajo ( $3,0; 2,2; 1,5; 1,0; 0,86$ )  $\times 10^{-1}$  mbar, manteniendo constante el tiempo de deposición de 5 h y una corriente de 2 mA; posteriormente fueron depositadas las películas de  $\text{TiO}_2$ , variando el tiempo de deposición en 3; 5 y 7 horas, la presión de trabajo constante a  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar y una corriente de 2 mA; todas estas películas de  $\text{TiO}_2$  han sido depositadas en sustratos de vidrio colocando a una distancia de 1,5 cm desde el blanco de Ti.

#### 3.2.2. Crecimiento de las películas de SnO<sub>2</sub> variando los parámetros de presión de trabajo y tiempo de deposición

También fueron crecidas las películas de SnO<sub>2</sub> utilizando el blanco metálico de Sn; una primera serie de películas de SnO<sub>2</sub> se han crecido variando la presión de trabajo (2,0; 1,5; 1,0; 0,92)  $\times 10^{-1}$  mbar, manteniendo constante el tiempo de crecimiento de 30 min y con 1,4 mA de corriente. Para el crecimiento de la otra serie de SnO<sub>2</sub> se varió el tiempo de deposición en 12; 15; 20; 25 y 30 min, manteniendo constante la presión de trabajo a  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar y una corriente de 1,4 mA; estas películas han sido depositadas en sustratos de vidrio y alúmina, que han sido colocados a una distancia de 1,5 cm del blanco de Sn.

#### 3.2.3. Crecimiento de las bicapas de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

Para el crecimiento de las bicapas se ha considerado dos configuraciones: (i) la primera, mostrada en la Figura 3.6 (a), corresponde a la bicapa **sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min)** depositadas en sustratos de vidrio y sustratos de alúmina con electrodos interdigitados de Au, como se observa en la Figura 3.6 (b); para ambos sustratos primeramente fue depositada la película de TiO<sub>2</sub> durante 3 h aplicando una corriente de 2 mA y la presión de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar; posteriormente sobre la película TiO<sub>2</sub> es depositada SnO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de crecimiento 15; 20; 25; 30 y 35 min, aplicando una corriente de 1,4 mA y la presión de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar; en ambos casos la distancia entre blanco y sustrato fue de 1,5 cm; (ii) la otra configuración es como se observa en la Figura 3.7, en donde las películas fueron depositadas con los mismos parámetros de crecimiento considerados anteriormente, la diferencia es que fueron depositados primeramente SnO<sub>2</sub> encima del sustrato, posteriormente es depositado el TiO<sub>2</sub> por 3 horas. Estas películas son denominadas **sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h)**, donde x min corresponde a 15; 20; 25; 30 y 35 min de crecimiento.

Las bicapas depositadas en sustratos de alúmina fueron utilizadas para el estudio de fotocorriente y respuesta de detección de gases.

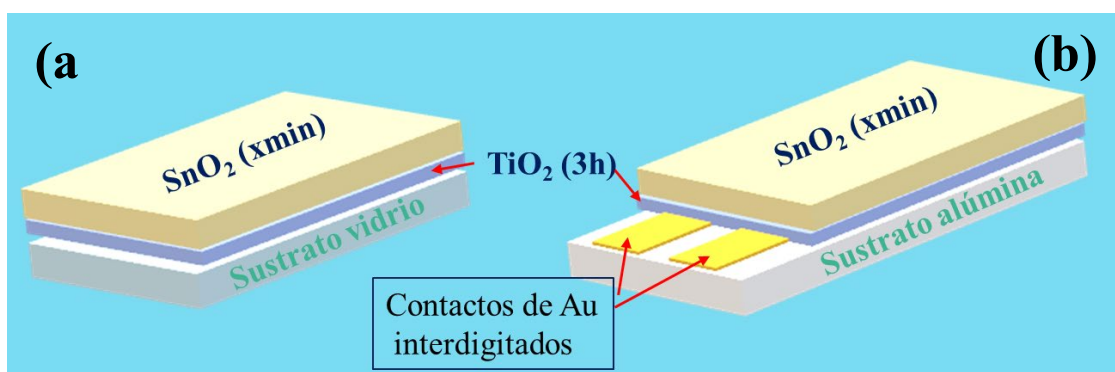


Figura 3.6. Representación esquemática de sustrato/ $\text{TiO}_2(3\text{h})/\text{SnO}_2(x\text{min})$ . (a) Bicapa sobre sustrato de vidrio. (b) Bicapa sobre sustrato de alúmina con electrodos interdigitados de Au.

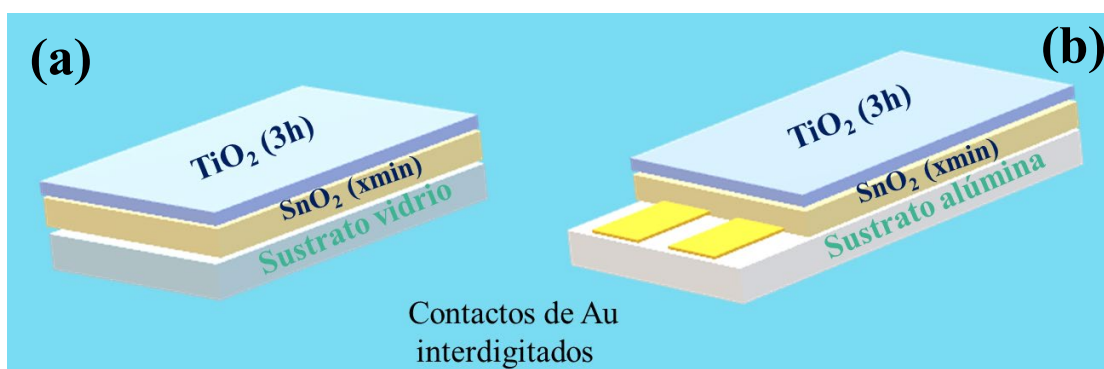


Figura 3.7. Representación esquemática de sustrato/ $\text{SnO}_2(x\text{min})/\text{TiO}_2(3\text{h})$ . (a) Bicapa sobre sustrato de vidrio. (b) Bicapa sobre sustrato de alúmina con electrodos interdigitados de Au.

### 3.3. TRATAMIENTO TÉRMICO

Luego del crecimiento de las películas a temperatura ambiente por el método de pulverización catódica DC, las películas presentan una estructura amorfa (evidenciada por las medidas previas de DRX) y para mejorar la cristalinidad fue necesario realizar tratamientos térmicos. Se ha utilizado el horno tubular marca *Naberyherm* perteneciente al Laboratorio de Películas Delgadas de la Escuela Profesional de Física de la Universidad Nacional de San Agustín, como se muestra en la Figura 3.8 (a); las películas son colocadas en un barquito de crisol de alúmina, como se observa en la Figura 3.8 (b), para el tratamiento térmico en aire a 500 °C durante 2 horas; todas las películas consideradas en este trabajo han tenido ese proceso de tratamiento térmico.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---



Figura 3.8. (a) Horno tubular para tratamientos térmicos. (b) Barquito de crisol de alúmina para colocar las películas dentro del horno para ser tratadas térmicamente.

### 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para realizar la caracterización estructural de las películas ha sido utilizado un Difractómetro de rayos X marca RIGAKU – MINIFLEX 300/600 como se muestra en la Figura 3.9, que está ubicado en el laboratorio de Física Experimental 3 de la Escuela Profesional de Física – UNSA (Universidad Nacional de San Agustín); este equipo utiliza una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  igual a  $1,54178 \text{ \AA}$ , los patrones de difracción son producidos en un rango  $2\theta$  desde  $20$  a  $80^\circ$  con tamaño de paso de  $0,05^\circ$  y una velocidad de  $2,0^\circ/\text{min}$ .



Figura 3.9. Equipo de difracción de rayos X.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

Los espectros que se obtienen mediante el Difractómetro de rayos X son analizados por el método Rietveld (Rietveld 1967), el cual es un método que nos permite obtener con mayor precisión los parámetros de red, posiciones atómicas, tamaños de cristal, micro deformaciones y cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para ello es utilizado el software GSAS (*General Structure Analysis System*) (Larson and Von Dreele 1985), con la ayuda de la interface EXPGUI (Toby 2001); antes de ello es necesario conocer las fases que están presentes en la muestra y además algunas informaciones de tales fases como grupo espacial, posiciones de átomos en la celda unitaria.

Para determinar el tamaño de partícula es utilizado el método de Scherrer, el cual es un estudio matemático que se basa en el alargamiento de los picos de la difracción de rayos X; el cual está relacionado con el tamaño del cristalito y se estima por la ecuación siguiente:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos(\theta_\beta)}, \quad (3.1)$$

donde  $\beta$  es la anchura de media altura del pico de difracción experimental, que está localizado en el ángulo  $\theta_\beta$ ,  $k$  es una constante que tiene un valor de 0,9 para cristalitos de forma esférica,  $\lambda$  es la longitud de onda que utiliza el equipo para irradiar la muestra (Abazari, Mahjoub et al. 2014).

#### 3.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para la obtención de los espectros Raman fue utilizado un espectrómetro LabRAM HR Evolution de marca HORIBA (RAMAN SPECTROMETER – HORIBA Scientific) que pertenece al Laboratorio de Espectroscopia Raman del Instituto de Física – UnB (Universidad de Brasilia). Este espectrómetro, mostrado en la Figura 3.10, usa una luz láser verde de 532 nm con 5,35 de potencia; las medidas fueron realizadas en el intervalo de 109 a 1810  $\text{cm}^{-1}$ .



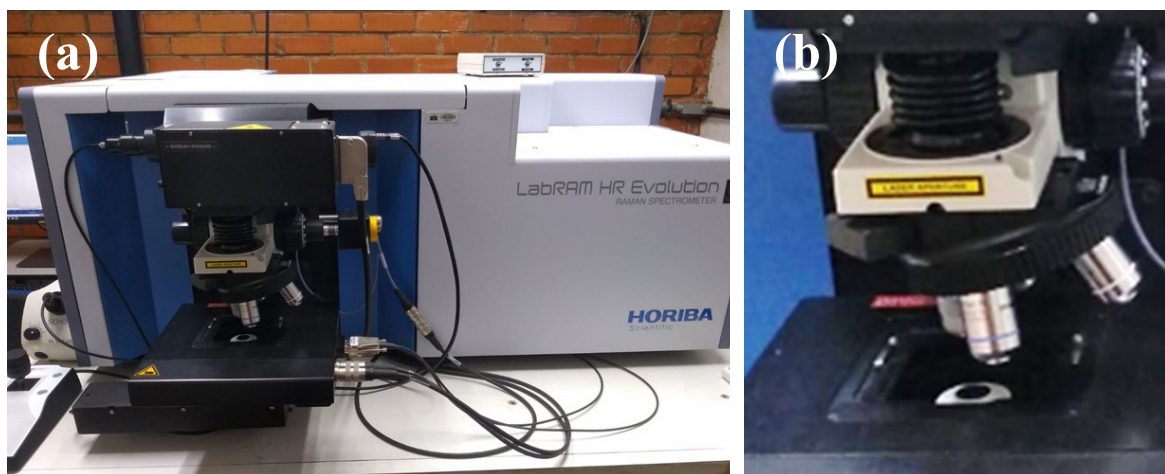


Figura 3.10. (a) Espectrómetro Raman. (b) Lente para focalizar una región.

Las medidas Raman fueron realizadas para toda la serie de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes presiones y tiempos de crecimiento; estas medidas fueron realizadas en diferentes regiones de la muestra, como se observa en la Figura 3.11 (a) y (b) y se obtuvo un promedio de todas ellas.

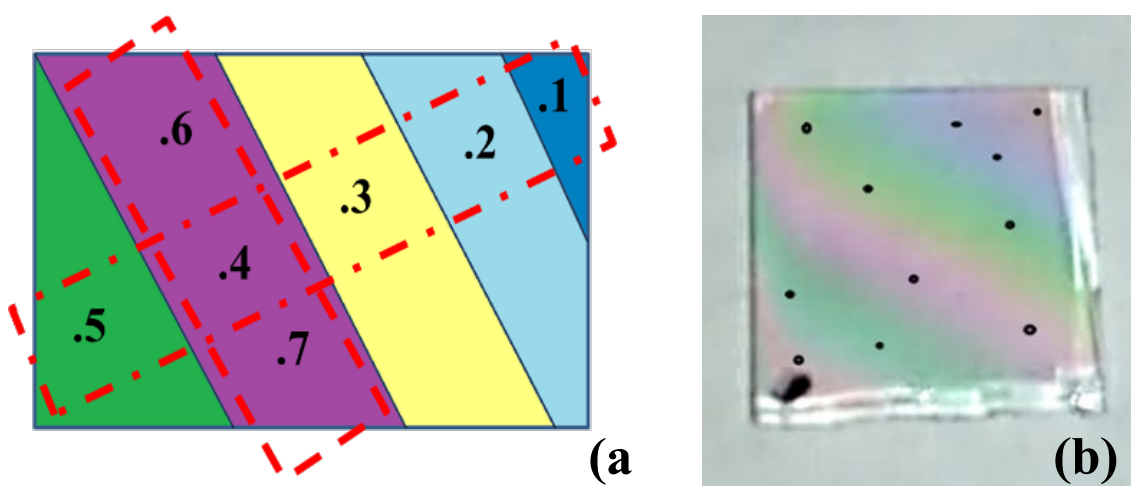


Figura 3.11. (a) posición de las regiones en la muestra donde se han realizado las medidas Raman. (b) Película depositada sobre un sustrato de vidrio.

#### 3.4.3. ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE (UV-Vis)

Para estudiar las caracterizaciones ópticas fue utilizado el espectrofotómetro UV-Vis marca UV – 1800 SHIMADZU, como muestra la Figura 3.12 (a), que se encuentra en el Laboratorio de Fabricación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados de la Escuela Profesional de Física en la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Fueron realizadas las medidas en un rango de 190 – 1100 nm.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

En la Figura 3.12 (b) se observa los componentes básicos de un espectrofotómetro, los cuales son la fuente de luz, el monocromador, el compartimento de muestras (donde se coloca la película) y el detector (Perkampus 2013).

El gap óptico ( $E_g^{opt}$ ) de las películas es calculado mediante el Modelo de Tauc (Tauc, Grigorovici et al. 1966); el cual está descrito en la siguiente ecuación

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g^{opt}), \quad (3.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $A$  es una constante de proporcionalidad,  $n$  es un parámetro que es determinado según el tipo de transición de la banda prohibida permitida. Para materiales de transición directa  $n = 2$  y para transición indirecta  $n = 1/2$  (Schneider 2020).

A partir de las medidas de Transmitancia es estimado el grosor de las películas, utilizando un programa desarrollado en el Software Wolfram Mathematica 12.0, el cual está basado en el método *Swanepoel* o también conocido como el método de las envolventes (Guerra Torres 2016). Este método consiste en determinar el índice de refracción experimental de la película delgada utilizando la ecuación

$$n_\lambda = [N^2 + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (3.3)$$

$$N = 2S \frac{T_M + T_m}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2}, \quad (3.4)$$

donde  $S$  es el índice de refracción del vidrio cuyo valor es de  $\sim 1,5$ ;  $T_M$  y  $T_m$  son las envolventes que son curvas que conectan los picos y valles respectivamente de la curva de transmitancia (ver Figura 3.12 (c)); a partir de la ecuación (3.3) son determinados los índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$  localizadas en las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  respectivamente para estimar el valor del espesor de las películas utilizando la siguiente ecuación:

$$d = 1/2(\lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)). \quad (3.5)$$

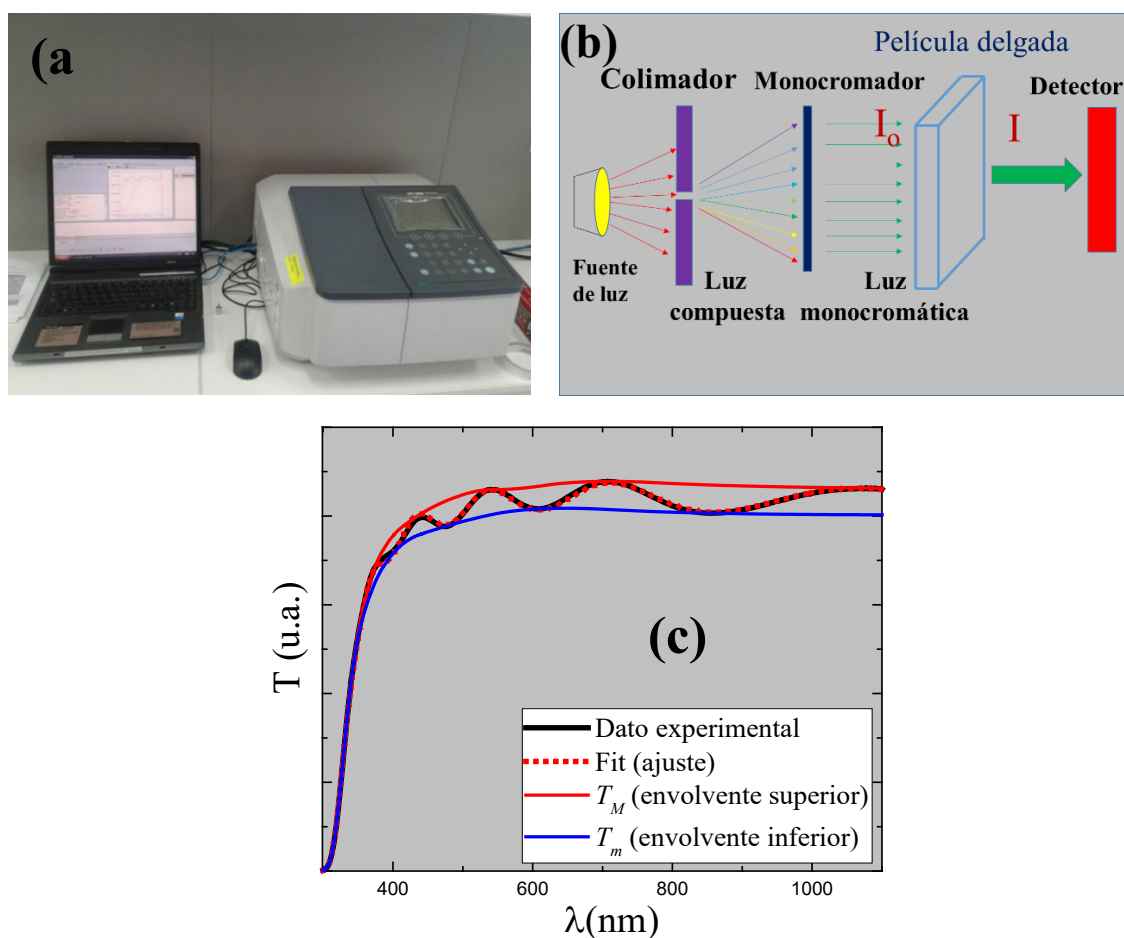


Figura 3.12. (a) Espectrofotómetro UV/Vis. b) Componentes básicos de un espectrofotómetro. (c) Curvas  $T_M$  y  $T_m$  trazadas junto con el espectro de transmisión

#### 3.4.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La AFM es una técnica que permite obtener imágenes de la topografía de la superficie de las películas; la cual está basada en un contacto entre una sonda que escanea la superficie de la película que se mueve en el eje X – Y [ver Figura 3.13 (a)] y la palanca que sostiene la punta de deflexión en el eje Z (arriba o abajo); esta deflexión es detectada a través de un láser que incide en la superficie de un fotodetector.

Fue usado un microscopio Nanosurf Flex-Axiom AFM con un controlador Nanosurf C3000, como se observa en la Figura 3.13 (b), este equipo se encuentra en el Laboratorio de Superficies e Interfaces (LabSInt) que pertenece al Instituto de Física de la UnB (Brasilia-DF).

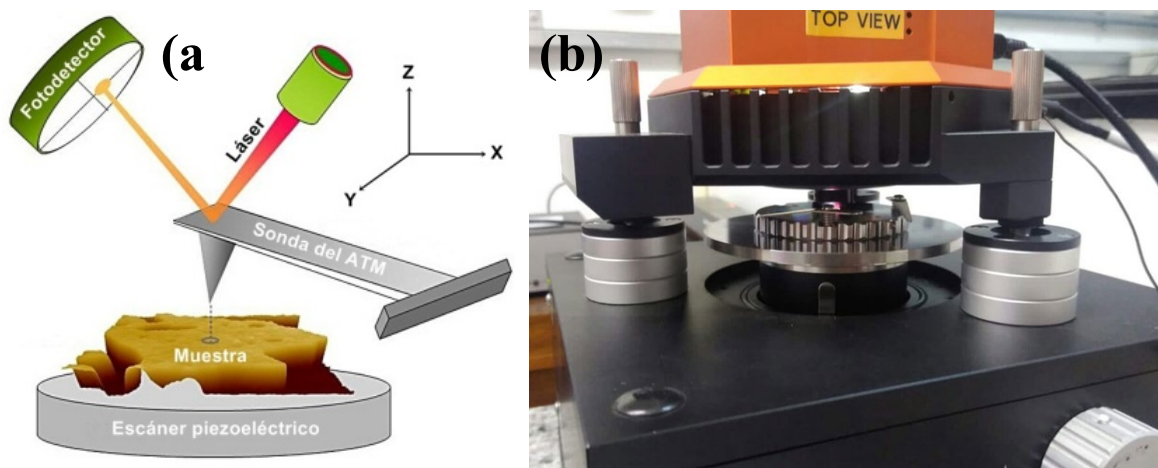


Figura 3.13. (a) Esquema que muestra los elementos del AFM. Imagen sacada de <https://histoptica.wordpress.com/microscopio-de-fuerza-atmica-afm/>. (b) Microscopio de fuerza atómica.

El parámetro importante, que se puede obtener mediante la AFM, es la determinación del parámetro de rugosidad (RMS del inglés *root mean square*), que describe las fluctuaciones de alturas de superficies alrededor de una superficial media (Ocampo 2013). El software utilizado para encontrar la rugosidad es el Gwyddion, el cual es un programa modular para visualización y análisis de datos de AFM.

#### 3.4.5. MEDIDAS ELÉCTRICAS POR EL MÉTODO DE VAN DER PAUW

Con el objetivo de caracterizar las propiedades eléctricas de las películas delgadas, fueron realizadas las medidas de resistencia superficial por el método de Van der Pauw (Look 1989). Para estas medidas, se utilizó un sistema que consta de cuatro puntas, como se observa en la imagen de la Figura 3.14 (a), donde se aplica una corriente constante y se mide el voltaje en configuraciones preestablecidas, como será mostrada más adelante. La adquisición de datos se realizó a través de la automatización de los instrumentos utilizando el software Labview; para realizar las medidas eléctricas, se han utilizado un nanovoltímetro modelo 2182/2182A marca KEITHLEY y una fuente de corriente modelo 6221 DC and AC current source marca KEITHLEY, que son mostrados en la Figura 3.14 (c).

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

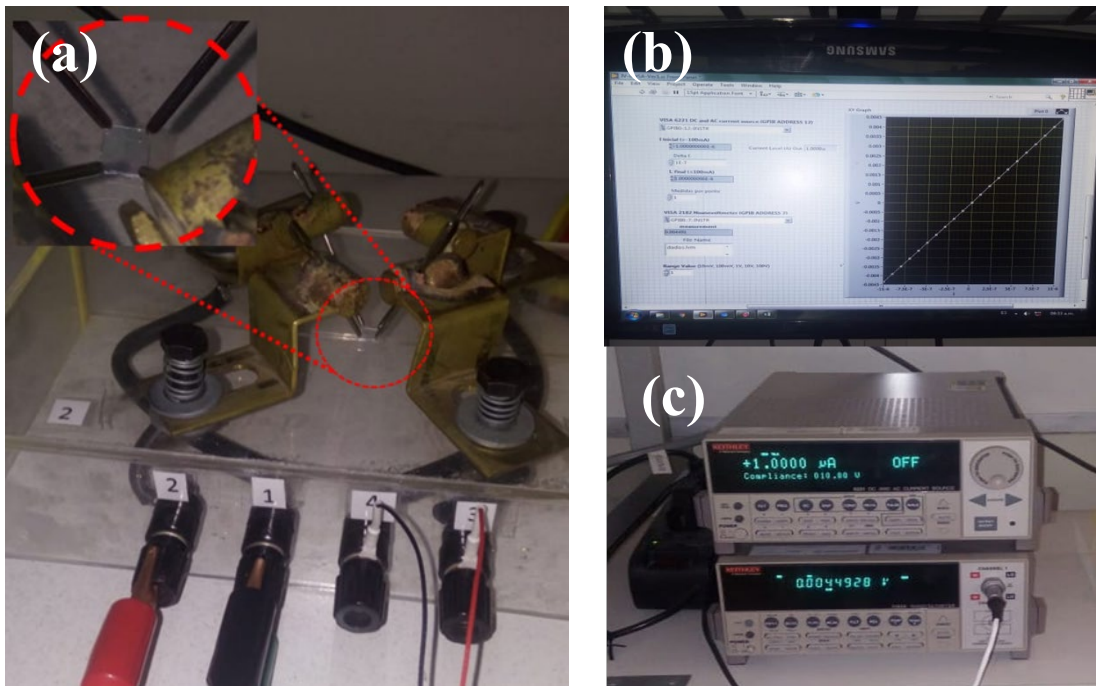


Figura 3.14. (a) Sistema de cuatro puntas. (b) Pantalla de la computadora donde se visualiza la curva I-V. (c) Nanovoltímetro y fuente de corriente usados para la realización de las medidas eléctricas.

Para calcular el valor de la resistencia superficial, fue utilizada la siguiente ecuación

$$R_{superficial} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln(2)} \left( \frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right) f, \quad (3.6)$$

donde  $\rho$  es la resistividad,  $d$  es el espesor de la película; para determinar la resistencia  $R_{21,34}$  se coloca la película según la configuración mostrada en la Figura 3.15 (a), siendo  $R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}$ , y para la resistencia  $R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}}$ , la película es colocada como en la configuración de la Figura 3.15 (b);  $f$  es un factor de corrección que está descrita en el trabajo de (Ramadan, Gould et al. 1994).

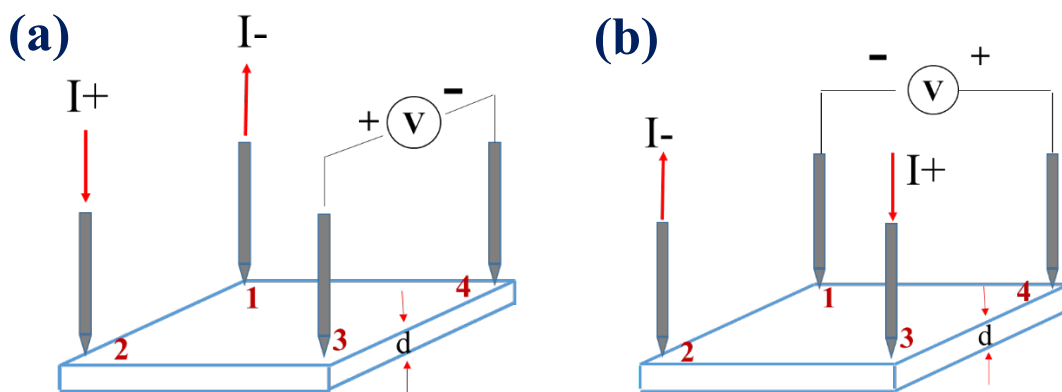


Figura 3.15. Esquema de configuraciones para obtener la resistencia superficial: (a) configuración para determinar  $R_{21,34}$ , (b) configuración para determinar  $R_{32,41}$ .

#### 3.4.6. MEDIDAS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

Fueron realizadas las medidas de fotoconductividad utilizando una lámpara de intensidad de luz UV-A (320 - 400 nm) para las películas de SnO<sub>2</sub> (x min) y las bicapas TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> crecidas en sustrato de vidrio y alúmina. Estas medidas han sido realizadas en una cámara tubular, como se muestra en la Figura 3.16 (a); dentro de ella se encuentra una lámpara UV-A para irradiar las películas, mostrada en la Figura 3.16 (b); a estas muestras se le aplica un cierto voltaje y mediante un electrómetro marca KEITHLEY se observó la cantidad de corriente que está atravesando la película, y esta se conecta a una computadora que está implementado el programa Labview para la adquisición de datos; la lámpara UV-A está conectada a un relé que está controlado mediante el Arduino para que en ciclos de 10 minutos se prenda y apague automáticamente la lámpara, [ver Figura 3.16 (c)].

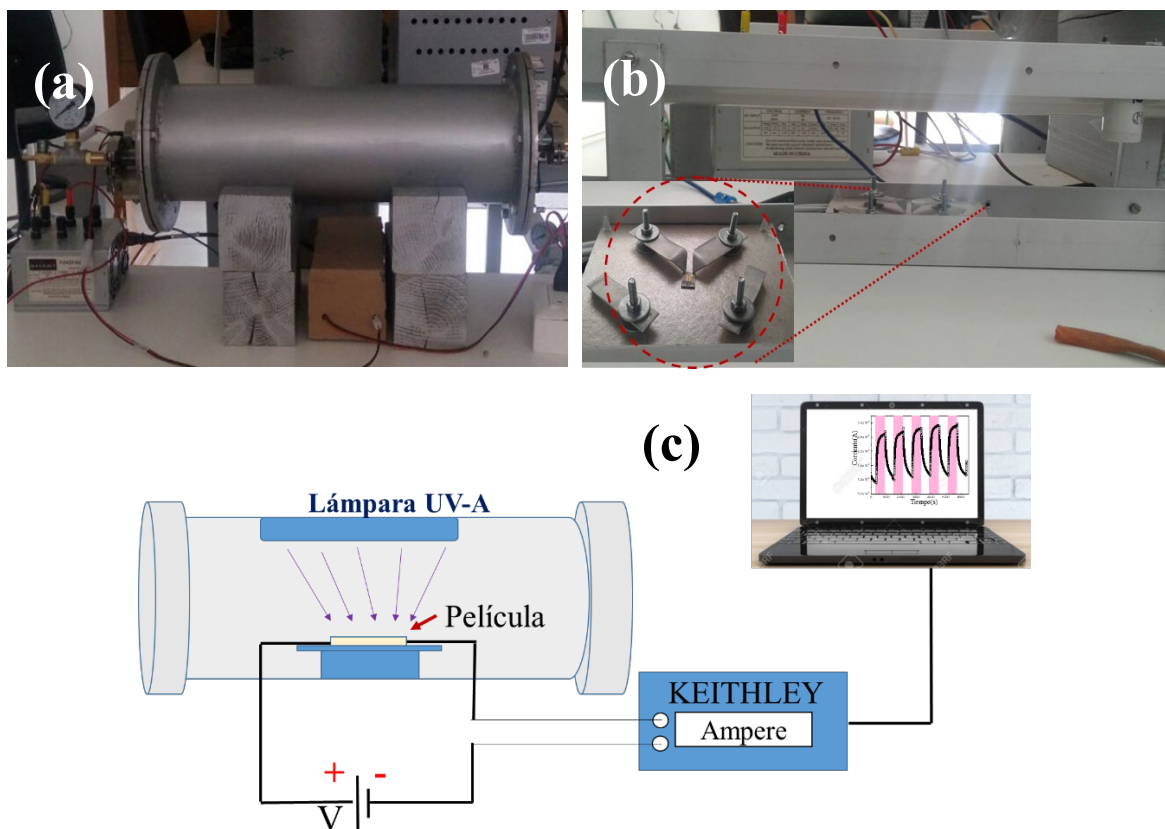


Figura 3.16. (a) Cámara tubular que contiene la fuente UV-A. (b) Lámpara UV-A y posición de la película dentro de la cámara. (c) Esquema que muestra la configuración experimental para la medición de fotocorriente en las películas delgadas.

#### 3.4.7. MEDIDAS DE SENSIBILIDAD

##### 3.4.7.1. Cámara de sensibilidad para flujo de gases dinámicos

Se han realizado las medidas de sensibilidad de las películas  $\text{SnO}_2$  (x min) y de las bicapas sustrato/ $\text{TiO}_2$ (3h) / $\text{SnO}_2$ (x min), crecidas en sustratos de alúmina, en presencia del gas licuado de petróleo (GLP), a temperatura ambiente, usando una cámara de flujo dinámico mostrada en la Figura 3.17 (a); esta cámara tiene un volumen interno de aproximadamente de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , en donde en la parte interna de la cámara hay la posibilidad de colocar hasta cuatro películas simultáneamente que pueden ser medidas la sensibilidad en las mismas condiciones, como muestra en la Figura 3.17 (b); para medir el cambio de la resistencia es utilizado un multímetro de marca KEITHLEY, que está conectado a un computador para la adquisición de datos mediante el programa Labview [ver Figura 3.17 (c)].

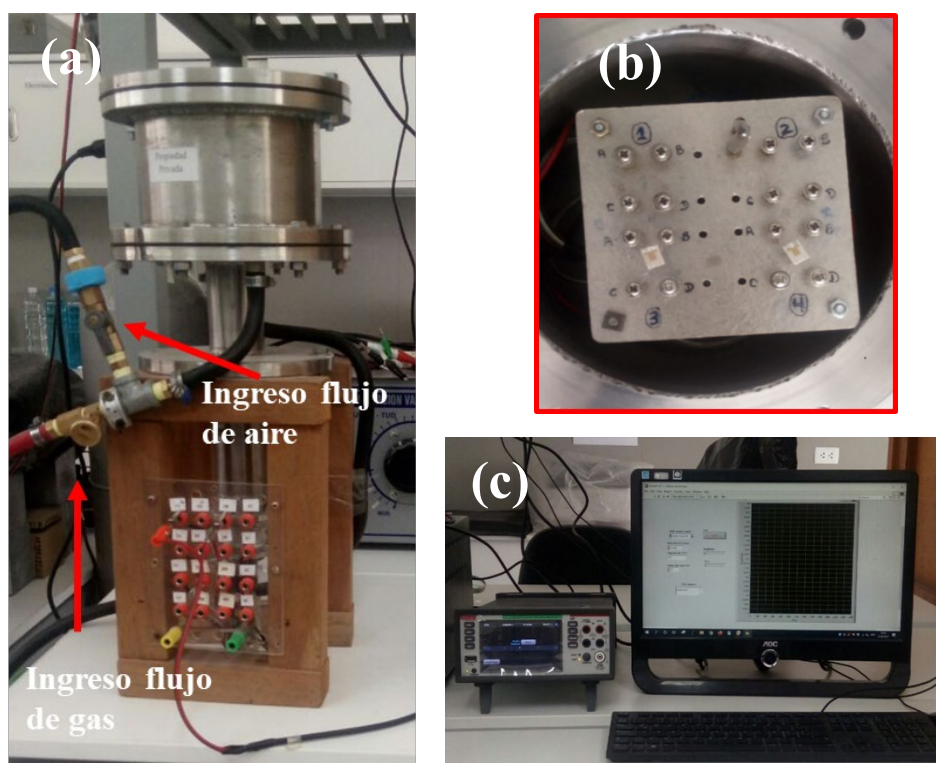


Figura 3.17. (a) Cámara de sensibilidad de gases dinámicos. (b) Posición de las películas dentro de la cámara. (c) Multímetro marca Keithley y la pantalla de un computador.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente: una vez colocada la película dentro de la cámara, inicialmente se ingresa aire durante 500 s, posteriormente se ingresa el gas GLP durante 1300 s, luego de ese tiempo se cierra el paso del gas GLP y se abre el paso del aire durante otros 1300 s, repitiéndose lo mismo para los demás ciclos.

#### 3.4.7.2. Cámara de sensibilidad para gases estáticos

La cámara de sensibilidad que se muestra en la Figura 3.18 (a) es utilizada para medir la sensibilidad de las bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas en sustrato de alúmina, y las películas SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas tanto en sustrato de vidrio como en alúmina en presencia del gas de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), la cámara tiene un volumen de aproximadamente 9 litros; la Figura 3.18 (b) muestra la parte interna de la cámara en donde se coloca la película, además se encuentra un vasito de alúmina envuelto con alambre de micrón alimentado por una fuente de voltaje para calentar el vasito y evaporar el etanol. El procedimiento, para determinar la sensibilidad, es la siguiente: se ingresa el aire a la cámara aproximadamente 500 s, posteriormente mediante una jeringa se ingresa lentamente el etanol, el tiempo de la sensibilidad de las películas en presencia del gas de



### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

etanol fue considerado 600 s; una vez terminado el tiempo se elimina el gas atrapado dentro de la cámara ingresando aire durante 700 s y este procedimiento es repetido por los demás ciclos de sensibilidad. Las medidas de resistencia fueron realizadas utilizando un multímetro marca KEITHLEY, el cual está conectado a una computadora para la adquisición de datos mediante el software Labview.

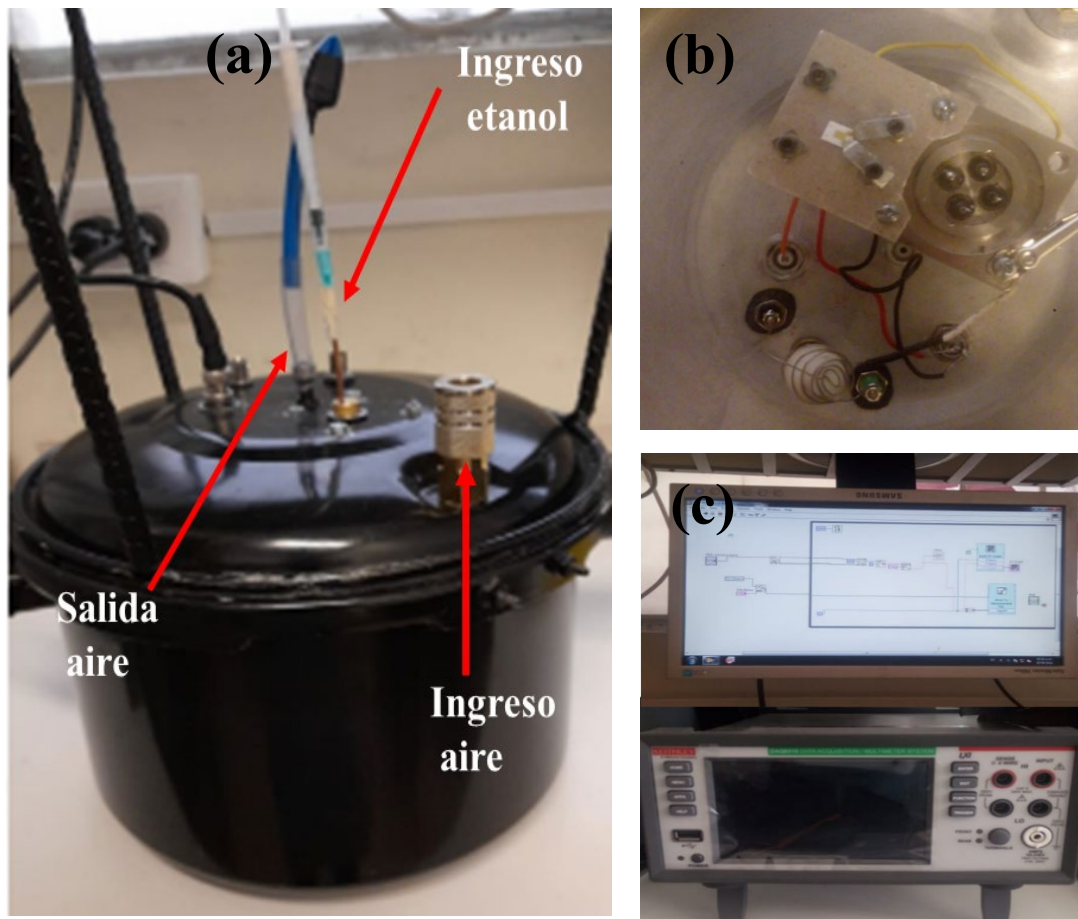


Figura 3.18. (a) Cámara de sensibilidad de gases estáticos. (b) Parte interna de la cámara donde es colocado la película. (c) Multímetro marca KEITHLEY y pantalla del computador.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Los resultados presentados para este capítulo son divididos en tres partes para su mayor entendimiento.

(i) **Estudio de las propiedades físicas de las películas delgadas semiconductoras de TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>**, en la cual se realiza un estudio de la dependencia de las propiedades estructurales, vibracionales, fotoconductividad y ópticas en diferentes condiciones de tiempo y presión de crecimiento.

(ii) **Estudio de las propiedades físicas de las películas de bicapas semiconductoras de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min) y sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h)**, en la cual se estudian los efectos de la bicapa en las propiedades estructurales, vibraciones, ópticas, fotoconductividad, en condiciones de tiempo de crecimiento de la fase SnO<sub>2</sub>.

(iii) **Pruebas sensoriales de las películas con diferentes tipos de gases**, en la cual se estudia la respuesta como sensor de gas de las películas SnO<sub>2</sub> y las heterouniones formadas por TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>

### 4.1. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS Y/O GRUESAS SEMICONDUCTORAS DE TiO<sub>2</sub> Y SnO<sub>2</sub>

#### 4.1.1. TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo

##### 4.1.1.1. Caracterización estructural por medio de Difracción de rayos X

En la Figura 4.1 (a) se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo (0,86; 1,0; 1,5; 2,2 y 3,0)  $\times 10^{-1}$  mbar por un tiempo de 5 horas y tratadas térmicamente a 500 °C por 2 horas. Se observa que en las películas crecidas con presiones de trabajo de  $3,0 \times 10^{-1}$  y  $2,2 \times 10^{-1}$  mbar presentan la señal del vidrio, esto debido a que la película es muy fina que no es posible ser detectado por DRX como se puede observar en la Figura 4.1 (a). Las películas crecidas a presión de  $1,5 \times 10^{-1}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$  y  $8,6 \times 10^{-2}$  mbar presentan picos de reflexión propios de la fase tetragonal de tipo anatasa que son característicos del TiO<sub>2</sub> [ver Figura 4.1 (a)]. Estos resultados fueron comparados con las fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 (anatasa) (Tang, Prasad et al. 1994), 29-1360 (Broquita) (Zhu, Zhang et al. 2005) y 21-1276 (rutilo) (Prabu and Perumal 2015). Con el objetivo de extraer los parámetros estructurales como parámetros de red ( $a$  y  $c$ ), tamaño del cristalito ( $\langle D \rangle$ ), deformación residual ( $\langle \epsilon \rangle$ ), posiciones atómicas, ancho de los picos, y orientaciones preferenciales (Aquino, Aragón et al. 2017), (Sinha, Dutta et al. 2005), refinamiento Rietveld de los espectros de DRX fueron realizados en todas las muestras.

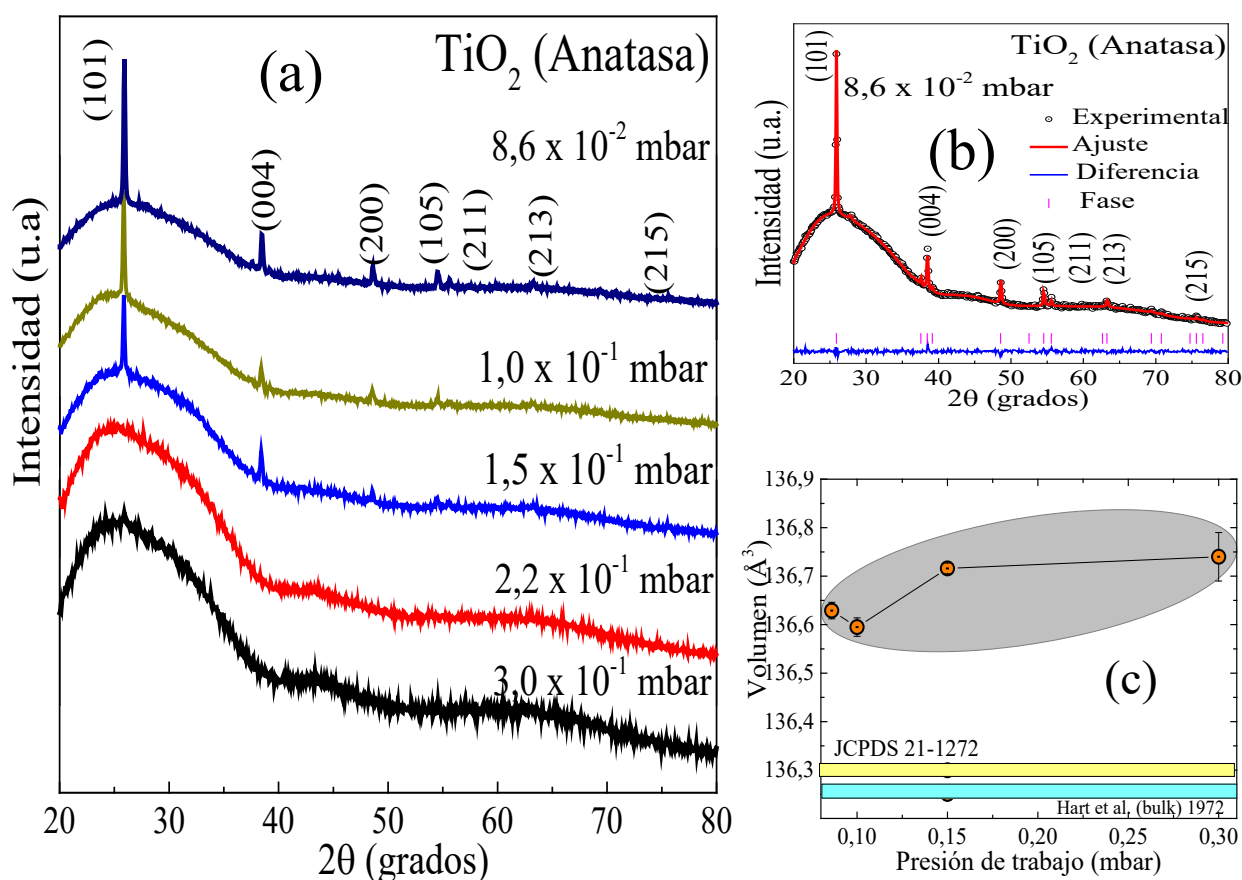


Figura 4.1. (a) Patrones de difractogramas de DRX de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo. (b) El refinamiento Rietveld de DRX de TiO<sub>2</sub> crecida a presión de  $8,6 \times 10^{-2}$  mbar. Los datos experimentales y teóricos calculados se representan con puntos y líneas continuas respectivamente. La línea azul continua representa la diferencia entre los datos experimentales y calculados. (c) volumen de la celda unitaria en función de la presión de trabajo.

La Figura 4.1 (b) se muestra el refinamiento obtenido para la película crecida a una presión de trabajo de  $8,6 \times 10^{-2}$  mbar. Durante los análisis, fue necesario aplicar una orientación del cristalito preferencial (textura) para mejorar el refinamiento. Se ha usado la función armónica esférica implementada al software GSAS (*General Structure Analysis System*) (Gandarilla, Cereijo et al. 1998), (Larson and Von Dreele 1994) para el refinamiento. Se determinó una orientación preferencial [101] para cuantificar el índice de textura. El tamaño de los cristalitos fue determinado a través de la ley de Scherrer (Abazari, Mahjoub et al. 2014), (Aquino, Aragón et al. 2021), descrita en la ecuación (3.1) de la sección 3.4.1. Los valores del tamaño de cristalito estimados para la fase anatasa, son  $\sim 63,1$ ;  $\sim 75,9$  y  $\sim 54,3$  nm, para presiones de  $8,6 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$  y  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar, respectivamente. Estos valores no muestran una relación directa entre la presión

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

de crecimiento y el tamaño de los cristalitas; sin embargo, con el aumento de la presión la intensidad de los picos disminuye, como se puede observar en la Figura 4.1 (a). Por otro lado, se observó un ligero incremento en el volumen de la celda unitaria al incrementar la presión de trabajo (menos vacío), a su vez; estos valores son mayores al valor esperado para el  $\text{TiO}_2$  *bulk* (Finazzi, Di Valentin et al. 2009), (Ortel, Häusler et al. 2015); este resultado sugiere que las películas están sujetas a algún tipo de tensión, en este sentido Swamy y colaboradores estudiaron el efecto de compresión de hasta 20 Gpa en nanocristales de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa, observando que dicha presión provoca una disminución en el volumen de la celda unitaria, con una transformación a la fase *baddeleyite*- $\text{TiO}_2$  a 18 Gpa (Swamy, Dubrovinsky et al. 2003); estos resultados sugieren que los valores de volumen de la celda unitaria obtenidos a través del refinamiento están sujetos a tracción; este resultado será retomado más adelante. El valor que cuantifica la calidad del ajuste es determinado por  $S = Rwp/R_{expected}$ , donde  $Rwp$  es un factor del difractograma ponderado (*Weight profile R-factor*), este factor muestra el progreso del refinamiento, el cual se habría de aproximar al factor estadístico esperado  $R_{expected}$  (Casagrande and Blanco 2004). Los valores de S obtenidos, como se muestra en la Tabla 4.1 son menores a 2, lo que evidencia valores aceptables de convergencia del refinamiento.

Tabla 4.1. Lista de los parámetros estructurales de las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes presiones de trabajo por pulverización catódica. Donde S es el valor que cuantifica la calidad del ajuste ( $S = Rwp/R_{expected}$ ).

Presión de trabajo ( $\times 10^{-1}$ mbar)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )	<D> <sub>DRX</sub> (nm)	Estrés (%)	S
0,86	3,7914	9,5049	2,5070	136,629	63,1	$6,57 \times 10^{-2}$	1,29
1,00	3,7909	9,5049	2,5073	136,595	75,9	$1,13 \times 10^{-1}$	1,30
1,50	3,7918	9,5089	2,5078	136,716	54,3	$8,04 \times 10^{-2}$	1,30
3,00	3,7940	9,500	2,5040	136,747	-	-	1,29
JCPDS 21-1272	3,7850	9,5140	2,5136	136,300			
(Pawlewicz and Busch 1979)	3,7960	9,4440	2,5143	136,084			

4.1.1.2. Espectroscopia Raman para las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones

En esta sección, con el objetivo de estudiar las propiedades vibracionales de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por 5 horas a diferentes presiones de trabajo (después de un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h), la espectroscopia Raman a temperatura ambiente fue realizada en todas las muestras. La Figura 4.2 (a) muestra los espectros obtenidos, con una línea de excitación láser de 532 nm. Los resultados muestran que los espectros exhiben modos de vibración característicos de la fase cristalina anatasa evidenciados por la observación de los 6 modos activos Raman ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ) (Yang and Ma 2012), (Santos and da Hora Machado 2021), en buena concordancia con los resultados obtenidos por DRX.

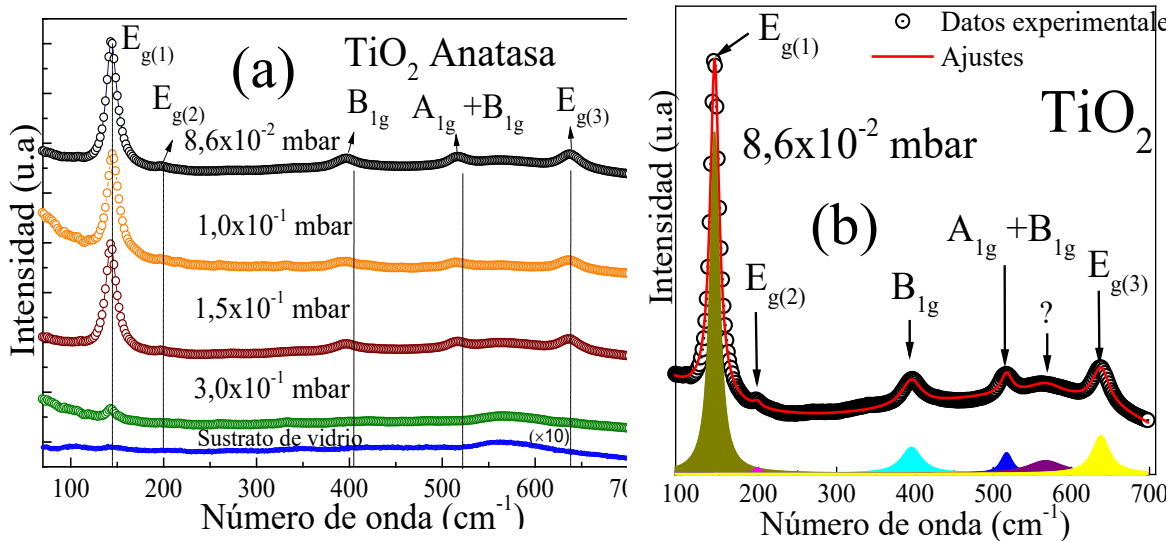


Figura 4.2. (a) Espectros Raman obtenidos en las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en diferentes presiones de trabajo. (b) Ajustes del espectro Raman de la película de TiO<sub>2</sub> crecida a presión de  $8,6 \times 10^{-2}$  mbar.

Con el objetivo de cuantificar las posiciones de los picos, fueron realizados los ajustes en todos los espectros. Un espectro típico es mostrado en la Figura 4.2 (b) haciendo uso del software PeakFit v4.12. Los valores obtenidos de los ajustes son listados en la Tabla 4.2. Por otro lado, en la Figura 4.2 (a) en la parte inferior se muestra el espectro Raman del sustrato de vidrio (aumentada 10 veces para una mejor observación) donde se observa una banda ubicada en la posición de  $\sim 566 \text{ cm}^{-1}$ , la cual está presente en toda la serie.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Tabla 4.2. Ancho de línea, área de modos vibracionales de las bandas y posiciones obtenidos de los ajustes de los espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> con fase anatasa crecidas a distintas presiones.

Presión	$\Gamma$	Área	$E_{g(1)}$	$E_{g(2)}$	$B_{1g}$	$A_{1g} + B_{1g}$	vidrio	$E_{g(3)}$
Trabajo	$E_{g(1)}$	$E_{g(1)}$	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
(mbar)	(cm <sup>-1</sup> )	%	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
$8,6 \times 10^{-2}$	14,41	39,19	143,99	197,26	396,93	516,72	567,15	638,15
$1,0 \times 10^{-1}$	16,06	44,13	145,11	-	395,66	515,90	567,18	636,89
$1,5 \times 10^{-1}$	14,86	34,66	143,75	197,70	396,36	517,32	568,04	637,06
$3,0 \times 10^{-1}$	15,67	07,24	143,96	-	-	-	571,80	-

Como fue observado por DRX, el incremento de la presión de trabajo en la matriz (TiO<sub>2</sub>) origina alteraciones en las propiedades estructurales. Estas modificaciones se reflejan en las propiedades vibracionales observables por espectroscopia Raman. Por consiguiente, se analizará la evolución del pico principal  $E_{g(1)}$  en función del volumen de la celda unitaria del cristalito. En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento de este modo con una tendencia a menor número de onda con el aumento del volumen de la celda unitaria; con el objetivo de interpretar este resultado, se puede citar el trabajo de Bingcong Gou y colaboradores (Gou, Liu et al. 1989), donde se estudió el efecto en los modos vibracionales de la fase TiO<sub>2</sub> anatasa, donde compresiones en la muestra conlleva a un aumento progresivo en la posición del modo principal  $E_g$  (145 cm<sup>-1</sup>); por lo tanto en los resultados de este trabajo, se sugiere que las muestras de TiO<sub>2</sub> están teniendo un efecto de tracción, debido a la disminución en la posición del modo principal  $E_g$  con el aumento del volumen de la celda unitaria, como se observa en la Figura 4.3; en buena concordancia con lo observado anteriormente por DRX.

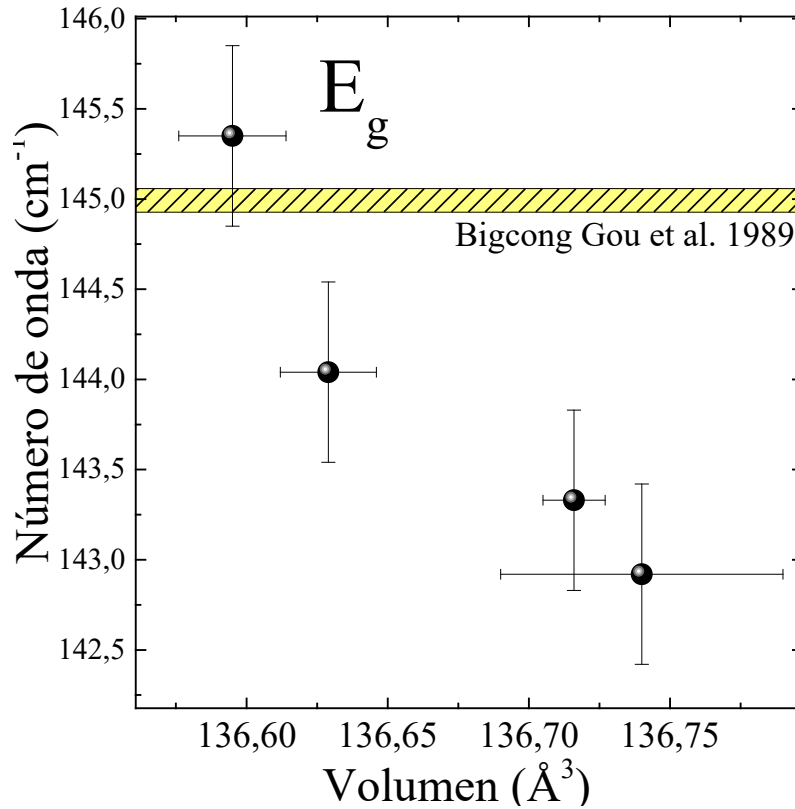


Figura 4.3. Comportamiento de la posición del pico principal ( $E_g$ ) en función del volumen de la celda unitaria de las películas de  $TiO_2$  crecidas a diferentes presiones de trabajo.

#### 4.1.1.3. Análisis por Microscopia de fuerza atómica (MFA)

Un importante parámetro a ser estudiado es la topografía de la superficie de las muestras, ya que este estudio tiene una relevancia importante en la aplicación en sensores de gases, visto que esta medida proporcionaría el área efectiva de la superficie de la película donde los procesos de oxido-reducción ocurrirían. Dicho esto, en la Figura 4.4 se muestra las imágenes por microscopia de fuerza atómica (*MFA*) en las superficies de las películas de  $TiO_2$  crecidas a diferentes presiones de trabajo.



#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

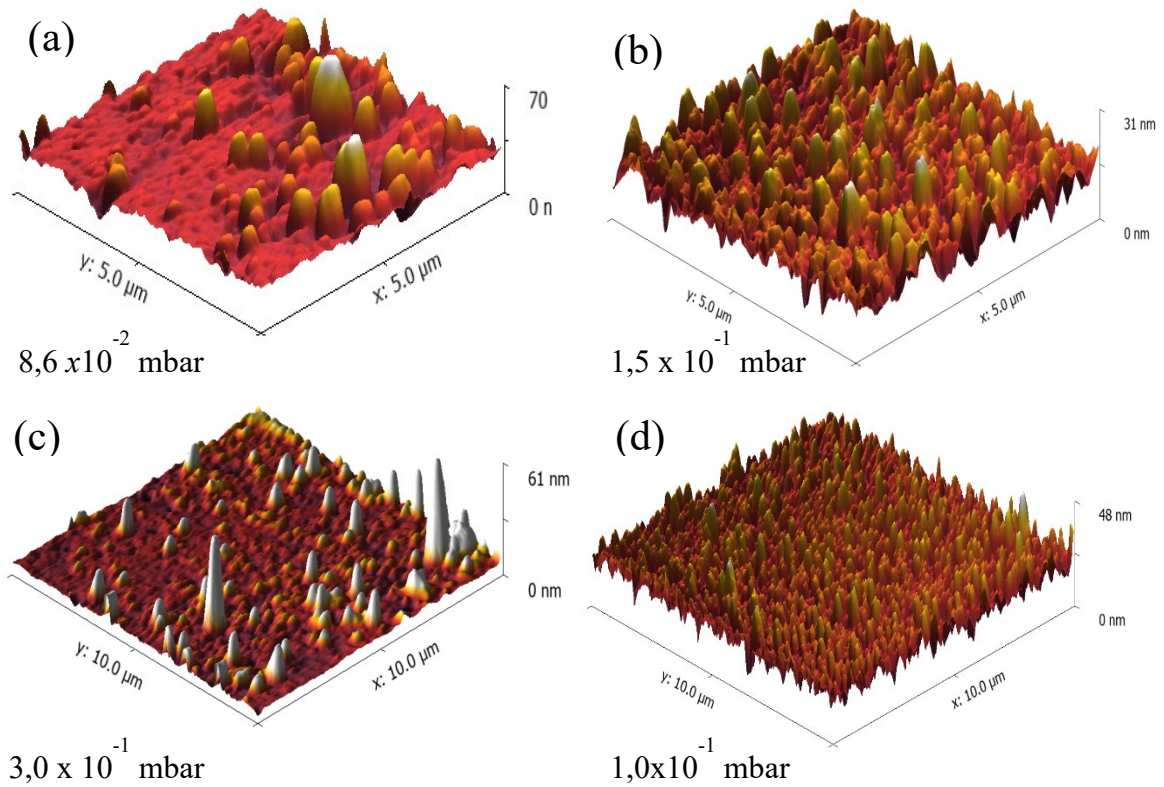


Figura 4.4. Imágenes de la topografía de las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes presiones ( $0,86$ ;  $1,5$ ;  $1,0$ ;  $3,0$ )  $\times 10^{-1}$  mbar, depositados todos por 5 h.

Con el fin de cuantificar la topografía de las películas, un análisis de rugosidad fue realizado usando el software *Gwyddion* (Nečas and Klapetek 2012). Uno de los hallazgos más importantes encontrados en este estudio es la disminución progresiva de la rugosidad con el aumento de presión de crecimiento (menos vacío), como se observa en la Figura 4.5. Este hecho sugiere que el efecto de la presión de trabajo está directamente correlacionado con la rugosidad de las películas, probablemente por el cambio en el espesor de las películas inducidas por la variación en la presión de trabajo.

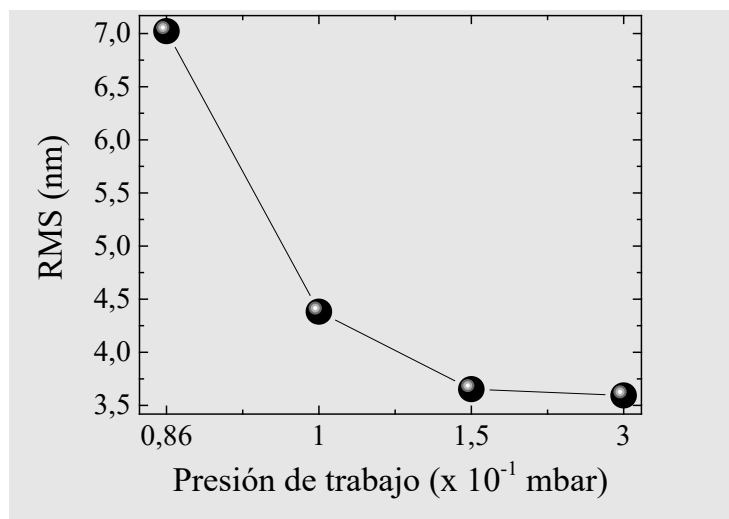


Figura 4.5. Parámetro de rugosidades en función de la presión de trabajo calculadas a través del análisis de las medidas de AFM.

#### 4.1.1.4. Caracterización por Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas a diferentes presiones de trabajo, se realizaron mediciones de transmitancia a través de un espectrómetro UV-Visible, en toda la serie. Las caracterizaciones fueron realizadas en un rango de longitud de onda de 290 a 1100 nm. En la Figura 4.6 (a) se observan todos los espectros, donde se incluye la transmitancia del sustrato (borosilicato) a modo de comparación. Debido a las múltiples reflexiones entre el sustrato y la película de  $\text{TiO}_2$  se observa oscilaciones en la transmitancia a valores grandes de longitud de onda, estas oscilaciones están asociadas a sus características de películas delgadas (Karoui, Kaddachi et al. 2015). Cabe aquí mencionar que el período de oscilación aumenta a medida que disminuye el espesor. Con el fin de cuantificar los valores de espesor de las películas, fue utilizado el método de las envolventes (Jin, Song et al. 2017), (Astinchap, Moradian et al. 2017), (Hilfiker, Singh et al. 2008). El método consiste en determinar el índice de refracción experimental de la película delgada utilizando la ecuación (3.3), a través de los máximos y mínimos de las curvas de transmitancia localizados con índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$ , puede determinarse el valor del espesor (Guerra, Montañez et al. 2011). A partir de este modelo fue obtenido el espesor de las películas en el rango de  $\sim 0,30$  a  $\sim 0,62 \mu\text{m}$  (Weingärtner, Torres et al. 2010); los valores de espesores son mostrados en la Tabla 4.3 y la gráfica está insertada en la Figura 4.6 (b). Es observado que el espesor de las películas aumenta cuando es disminuido la presión (más vacío), esto sugiere que la tasa de deposición es aumentada significativamente, lo

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

cual puede ser asociado al aumento del camino medio libre debido al enrarecimiento de la atmósfera dentro de la cámara como sugerido en la literatura (Maji and Das 2014).

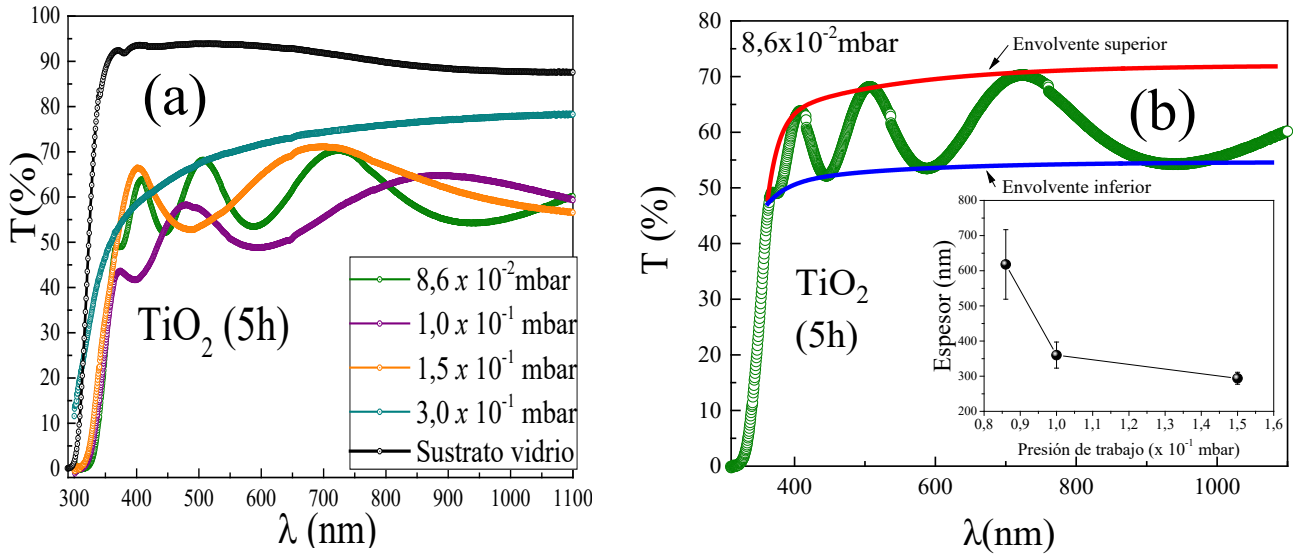


Figura 4.6. (a) Transmitancia en función de longitud de onda de las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes presiones de trabajo. (b) Curvas de envolventes superior ( $T_M$ ) e inferior ( $T_m$ ) trazadas junto con el espectro de transmitancia. En la figura insertada se muestra el espesor de la película en función de la presión de trabajo.

Por otro lado, con el objetivo de determinar el gap óptico  $E_g^{opt}$ , el método de Tauc fue utilizado, el cual consiste en la extrapolación de la región lineal de la ecuación (3.2) de la sección 3.4.3 [ver Figura 4.7 (a)].

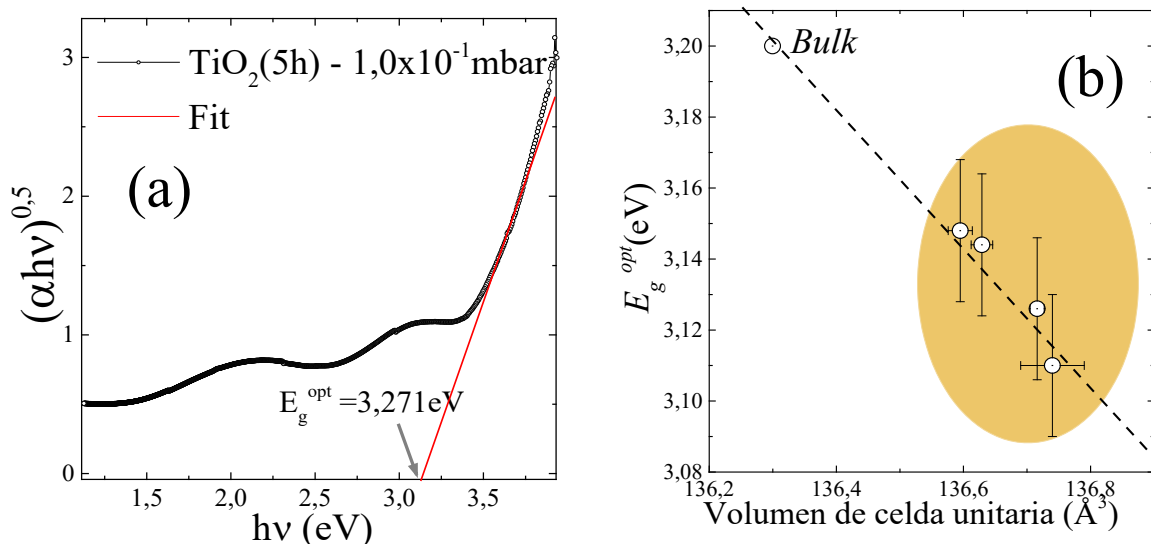


Figura 4.7. (a) Región para el cálculo de la energía de banda prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ); para la muestra de  $\text{TiO}_2$  crecidas a  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar. (b)  $E_g^{opt}$  en función del volumen de la celda unitaria.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Para materiales de transición indirecta como TiO<sub>2</sub> fase anatasa el valor de  $n$  es 1/2 (Brander 1972). Para la utilización del método, primeramente fue determinada la absorbancia a través de la transmitancia  $T$  (Mathews, Jacome et al. 2009). Los valores de los  $E_g^{opt}$  obtenidos se observan en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.7 (b) se observa la energía de banda prohibida óptica en función del volumen de la celda unitaria.

Tabla 4.3. Energías de banda prohibida óptica y grosor de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo.

TiO <sub>2</sub> Presión ( $\times 10^{-1}$ mbar)	$E_g^{opt}$ (eV) $\pm 0.02$	Espesor(nm)
3,00	3,29	-
1,50	3,30	294
1,00	3,27	360
0,86	3,28	618

Cabe mencionar, que los valores encontrados para el  $E_g^{opt}$  están por debajo de los valores esperados para el sistema *bulk*, como se observa en la Figura 4.7 (b); lo cual se sugiere efectos de estrés en las muestras, como apuntados por las medidas de DRX y Raman. Esta deformación es probablemente inducida por diferentes coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película, activadas por el tratamiento térmico a 500 °C realizadas en las muestras para promover su cristalinización.

### 4.1.1.5. Resultados teóricos observados por cálculos de primeros principios

Las propiedades estructurales y ópticas de las películas de TiO<sub>2</sub> de fase anatasa (estructura tetragonal) se determinaron a partir de cálculos de primeros principios a través de la teoría funcional de densidades (DFT), esto con el objetivo de comprender mejor los cambios inducidos por la deformación de la celda unitaria. Después de la relajación estructural, se encontró que las constantes de red ( $a$  y  $c$ ) sin aplicar presión para el sistema de TiO<sub>2</sub>, eran  $a = 3,747$  Å y  $c = 9,926$  Å. Los valores están en concordancia con los valores ( $a = 3,786$  Å y  $c = 9,737$  Å) experimentales reportados para TiO<sub>2</sub> *bulk* (Finazzi, Di Valentin et al. 2009).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

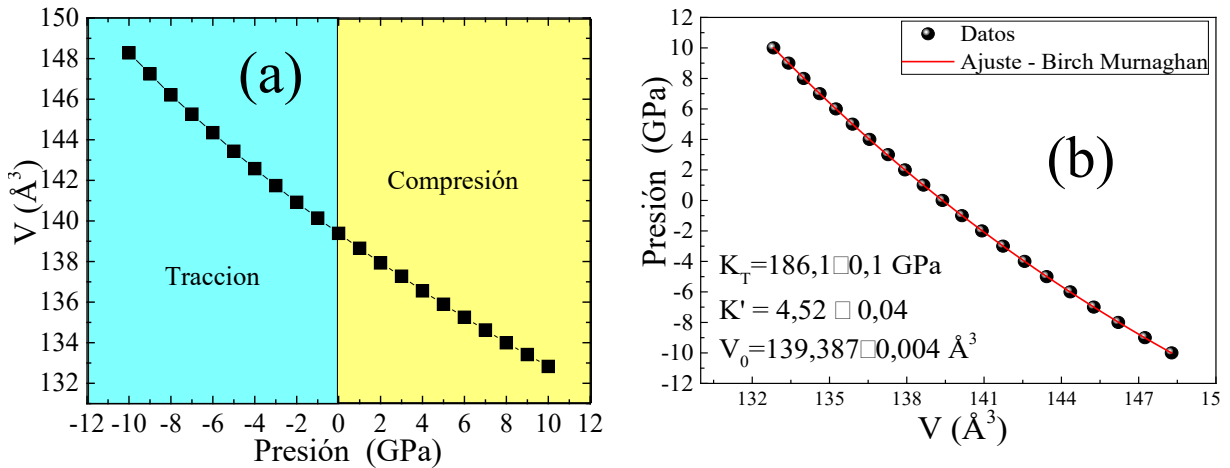


Figura 4.8. (a) Volumen de celda unitaria en función de la presión hidrostática. (b) Presión hidrostática en función del volumen de la celda unitaria para realizar el ajuste utilizando la función de Birch Murnaghan (Aragón, Aquino et al. 2017).

Cuando se aplica una presión hidrostática en el sistema, las constantes de red muestran una dependencia monótona con la presión. El volumen de la celda unitaria disminuye (aumenta) cuando efectos de compresión (tracción) son inducidos en la red [ver Figura 4.8 (a)]. En la Figura 4.8 (b) se puede observar una disminución de la presión hidrostática con el aumento del volumen de la celda unitaria aplicando la ecuación de Birch Murnaghan.

$$P = 1.5K_T \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left[ 1 - 0.75(4 - K') \times \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right) \right], \quad (4.1)$$

donde  $K_T$  es el módulo de bulk isoterma,  $V_0$  es el volumen de la celda unitaria a presión cero, y  $K'$  es la derivada del módulo de bulk respecto a la presión. Los valores obtenidos del ajuste son mostrados en la Figura 4.8 (b), y están en concordancia con lo reportado en la literatura.

Por otro lado, con el objetivo de estudiar el efecto de la presión en la energía de banda prohibida óptica, fueron realizados cálculos DFT. Cabe aquí mencionar que como es reportado en la literatura métodos convencionales de DFT usando las aproximaciones de la densidad local (LDA) o aproximaciones del gradiente generalizado (GGA) (Morgade 2015), subestiman los valores de la energía de banda prohibida, dicho esto, con el objetivo de determinar valores más cercanos a los valores reportados experimentales, la aproximación GW fue incluida en nuestros cálculos (Onida, Reining et al. 2002), (Hedin 1965). La Figura 4.9 muestra estos cálculos, donde el valor obtenido para la energía de

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

banda prohibida a presión de 0 GPa es de 2,19 eV y de 3,17 eV con aproximación GW usando los pseudopotenciales LDA. Este último valor es próximo al valor de 3,2 eV esperado para el  $\text{TiO}_2$  *bulk* (Jellison Jr, Boatner et al. 2003). Por otro lado, los resultados predicen que tensiones de compresión (tracción) originarían un aumento (disminución) en el  $E_{gap}$ . Este resultado sugiere fuertemente que si tracciones están presentes en nuestra muestra se observaría un estrechamiento en el  $E_{gap}$ . Lo cual está en buena concordancia con las hipótesis planteadas en las secciones precedentes.

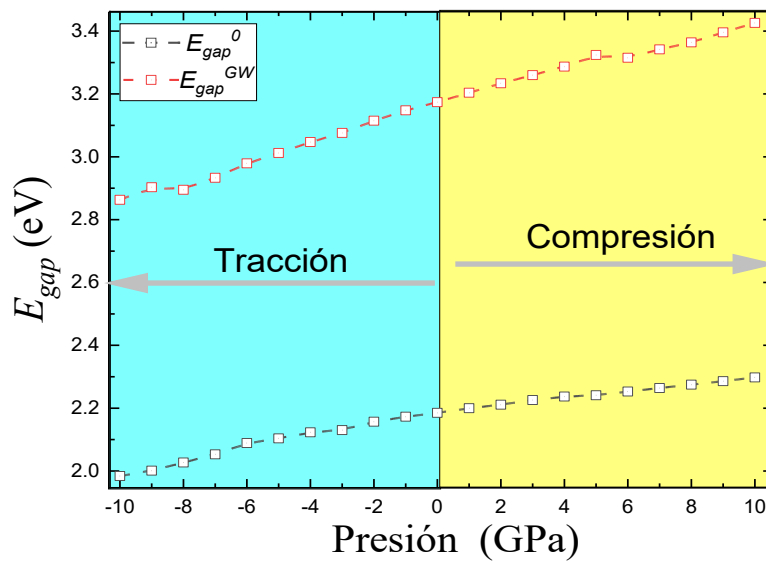


Figura 4.9. Energía de banda prohibida en función de la presión hidrostática.

## 4.1.2 TiO<sub>2</sub> variando el tiempo de crecimiento

### 4.1.2.1. Caracterización estructural de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos

En la Figura 4.10 (a) muestra los patrones de DRX para las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos (3; 5 y 7 h) con una presión de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar y luego tratada térmicamente a 500 °C por 2 h, depositadas mediante el proceso convencional de pulverización catódica DC, fue comparado los datos experimentales con la ficha cristalográfica JCPDS 21-1272 (anatasa) (Gu, Wang et al. 2012).

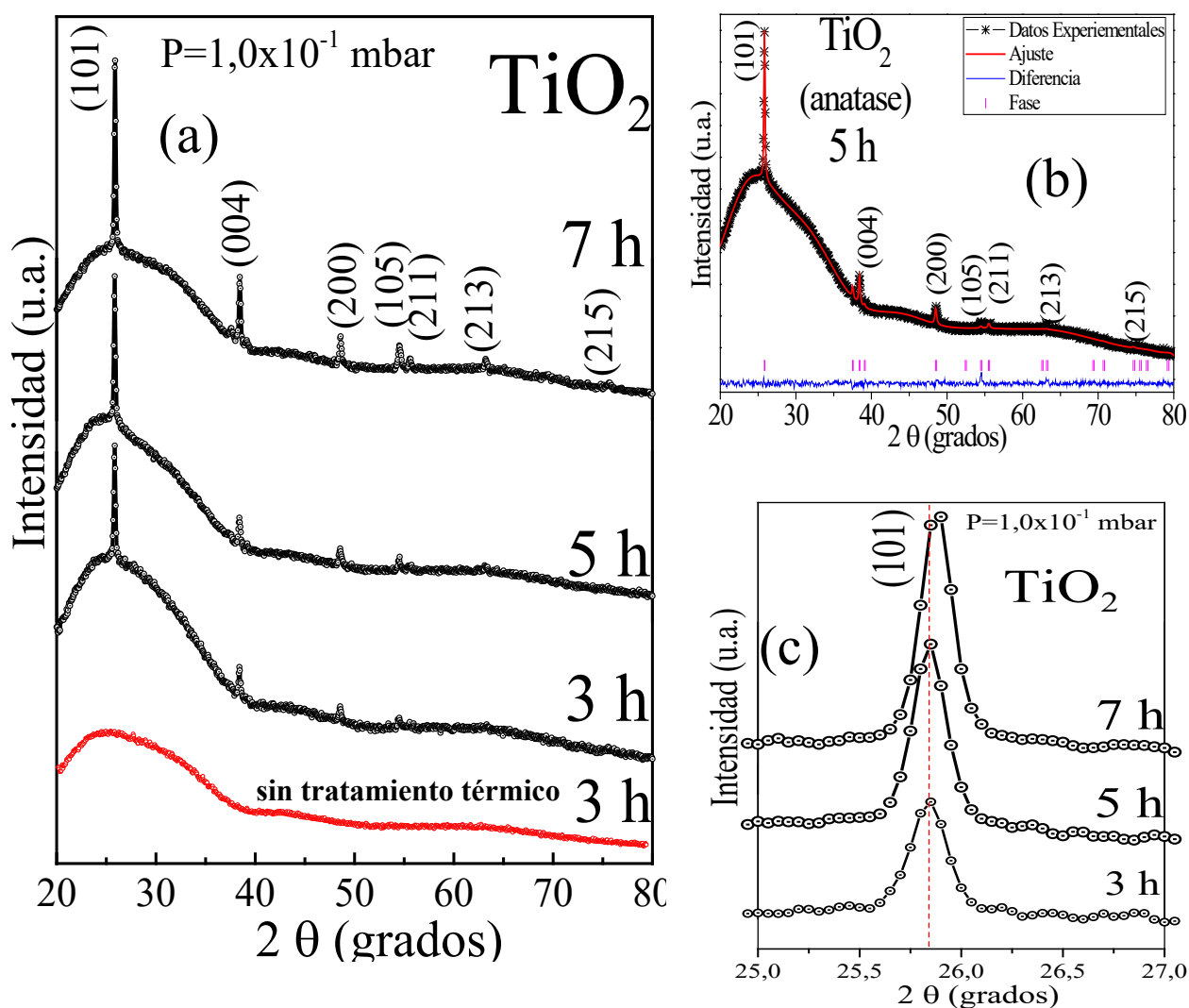


Figura 4.10. (a) Patrones de difractogramas de rayos X de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos. (b) Refinamiento del difractograma de la película de 5 h, los círculos de color negro representan los datos experimentales, línea roja el ajuste y la línea azul, la diferencia entre los datos experimentales y la curva de ajuste. (c) Ampliación del pico (101) de los difractogramas de rayos X de las películas de TiO<sub>2</sub>.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

En la parte inferior de la Figura 4.10 (a), se muestra un patrón de DRX para la película crecida por 3 h correspondientes a la película sin tratamiento térmico. No se observan picos de reflexión lo que indica claramente la formación de una fase amorfa. Los patrones de DRX de las muestras tratadas térmicamente evidencian la predominancia de la fase cristalina anatasa, confirmada por la presencia de los picos característicos en  $25,9^\circ$  (101);  $38,1^\circ$  (004);  $48,5^\circ$  (200);  $54,6^\circ$  (105);  $55,7^\circ$  (211);  $63,2^\circ$  (213) y  $75,6^\circ$  (215). Sobre las condiciones de tratamiento a que fueron sometidos esos materiales, no fue observada la formación de otras fases adicionales (rutilo y broquita) (Ribeiro, Almeida et al. 2010).

Tabla 4.4. Lista de los parámetros obtenidos de los refinamientos de Rietveld de los difractogramas de las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes tiempos (3; 5 y 7 h). S es el índice de la calidad de ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ).

$\text{TiO}_2$	$a=b$	$c$	$c/a$	Volumen	$\langle D \rangle_{\text{DRX}}$	Estrés	S
(h)	(Å)	(Å)		(Å <sup>3</sup> )	(nm)	(%)	
3	3,7964	9,5126	2,5057	$137,10 \pm 0,03$	$70 \pm 12$	$0,308 \pm 0,1$	1,2
5	3,7958	9,5129	2,5062	$137,00 \pm 0,02$	$87 \pm 16$	$0,428 \pm 0,1$	1,2
7	3,7905	9,5047	2,5075	$136,60 \pm 0,01$	$88 \pm 9$	$0,314 \pm 0,1$	1,2

Estudios reportados en la literatura relatan que las fases anatasa, broquita y rutilo pueden ser originadas por tratamiento térmico del  $\text{TiO}_2$  amorfo a temperaturas definidas y el tipo de crecimiento (Da Rosa 2013), (Lin, Li et al. 2014). Los valores estructurales como parámetros de red, volumen, tamaño y estrés residual son obtenidos por el método de Rietveld (Aquino, Aragón et al. 2017). En la Figura 4.10 (b) muestra el refinamiento del difractograma de rayos X de la película crecida por 5 h y en la Tabla 4.4 muestra los valores de los parámetros obtenidos en los refinamientos. Por otro lado, es evidente un desplazamiento o variación en la posición del pico (101) con el aumento del tiempo de crecimiento, lo que evidencia cambios en la celda unitaria que tiene una dependencia con el espesor de la película (Vilca-Huayhua, Paz-Corrales et al. 2020).



4.1.2.2. Estudio vibracional del sistema del TiO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos

En la Figura 4.11 se presentan los espectros Raman obtenidos a temperatura ambiente de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos, excitado con una línea de  $\lambda = 532$  nm de un láser de argón.

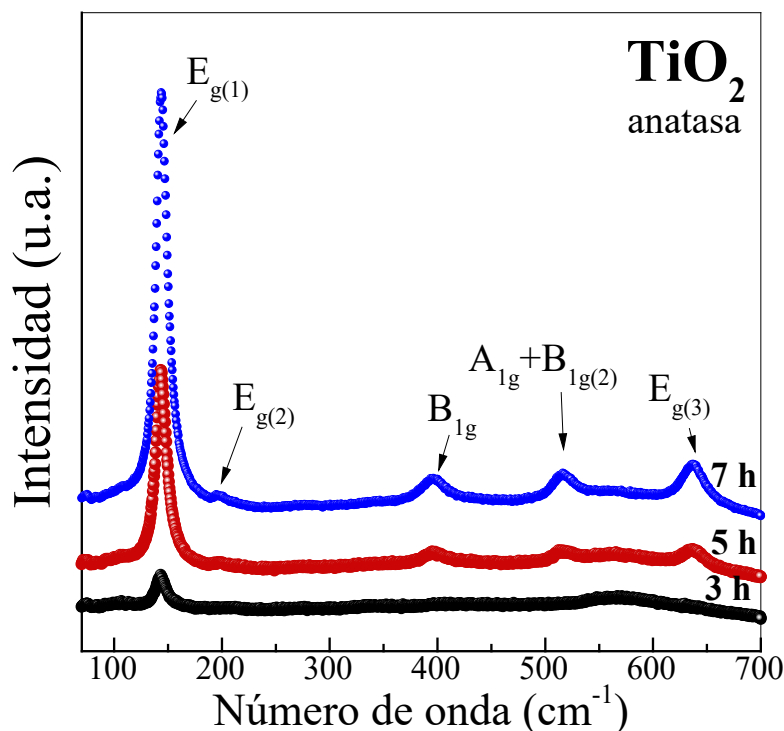


Figura 4.11. Espectros Raman a la temperatura ambiente para las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en tiempos de 3; 5 y 7 h con una línea del láser de 532 nm.

En la Figura 4.11 son observados los modos vibracionales propios del TiO<sub>2</sub>, donde las bandas características del TiO<sub>2</sub> a lo largo de la red cristalina se sitúan en el intervalo entre 100 y 700 cm<sup>-1</sup>; estos picos mostrados son característicos de la fase anatasa (Mamedov 2020). Se presenta un grupo vibracional indicando la existencia de los modos ópticos con la siguiente representación irreductible de los modos vibracionales  $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ . Los modos de  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $E_g$  son activos en el Raman, luego los modos  $A_{2u}$  y  $E_u$  son pertenecientes a los modos activos infrarrojo (Sekiya, Ohta et al. 2001).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Tabla 4.5. Ancho de línea ( $\Gamma$ ), área y posiciones de modos vibracionales de las bandas, obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a distintos tiempos.

Tiempo	$\Gamma$ ( $E_{g(1)}$ )	Área ( $E_{g(1)}$ )	$E_{g(1)}$	$E_{g(2)}$	$B_{1g(1)}$	$A_{1g}+B_{1g(2)}$	$E_{g(3)}$
(h)	( $\text{cm}^{-1}$ )	%	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )
3	10,49	03,51	142,800	-	400,293	-	-
5	10,85	39,17	143,244	198,682	397,401	517,202	635,790
7	11,33	49,36	143,608	200,644	396,029	517,408	637,725

En todas las películas presentan los modos vibracionales típicos de la fase anatasa ( $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$ ), conforme es observado en la Figura 4.11. Con la intención de cuantificar las informaciones que pueden ser obtenidas de los espectros Raman, los espectros fueron ajustados con picos de la forma Lorentziana utilizando el programa PeakFit v4.12. Las posiciones de los picos obtenidas por los ajustes son listadas en la Tabla 4.5.

Las bandas referentes a las películas con mayor tiempo de crecimiento son más alargadas o intensificadas ( $E_{g(1)}$ ) como pueden ser observadas en la Figura 4.11. Ese alargamiento es inducido por el cambio de espesor de las películas<sup>2</sup>. Es interesante notar que el tamaño del cristalito podría variar la distribución de fonones, esto quiere decir que cada vez más fonones son confinados en el cristalito, resultando el alargamiento de los picos (Choi, Jung et al. 2005). El alargamiento de las bandas activas en Raman también podrían estar relacionado a la concentración de vacancias de oxígeno, como mencionan en la literatura (Parker and Siegel 1990) (Wang, Huang et al. 2006). Respecto al modo Raman principal ( $E_{g(1)}$ ) en la posición de  $143 \text{ cm}^{-1}$ , se puede observar un aumento en su ancho de línea, el cual se hace mayor a medida que el tiempo de crecimiento aumenta como se observa en la Tabla 4.5. Por último se observa un aumento gradual del área espectral del pico principal con el aumento del tiempo de crecimiento lo que sugiere una relación directa con el espesor de la película (Aragón, Aquino et al. 2017).

<sup>2</sup> Este hecho es corroborado con las medidas ópticas (método de las envolventes).

4.1.2.3. Estudio óptico en el sistema de TiO<sub>2</sub> por espectroscopia ultravioleta –visible (UV-Vis)

En esta sección, se estudia las propiedades ópticas de las estructura electrónicas de los sistemas policristalinos de TiO<sub>2</sub>, el estudio es de fundamental importancia para comprender el comportamiento de la fase de TiO<sub>2</sub> tipo anatasa (Mohamed, Salleh et al. 2015). En este sentido cabe mencionar que el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa es un semiconductor de transición indirecta (Zurita-Luna, Zárate-Medina et al. 2019), en donde el mínimo de la banda de conducción (BC) no coincide con el máximo de la banda de valencia (BV) (Landmann, Rauls et al. 2012). Figura 4.12 (a) muestra los espectros de transmitancia óptica en la región del UV-visible en función de la longitud de onda de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por 3; 5 y 7 h, usando una incidencia normal y un rango de longitudes de onda de 290 a 1100 nm. Podemos resaltar en este punto que se muestran claramente oscilaciones dependientes del tiempo de deposición, lo que sugiere fuertemente diferentes valores de espesores.

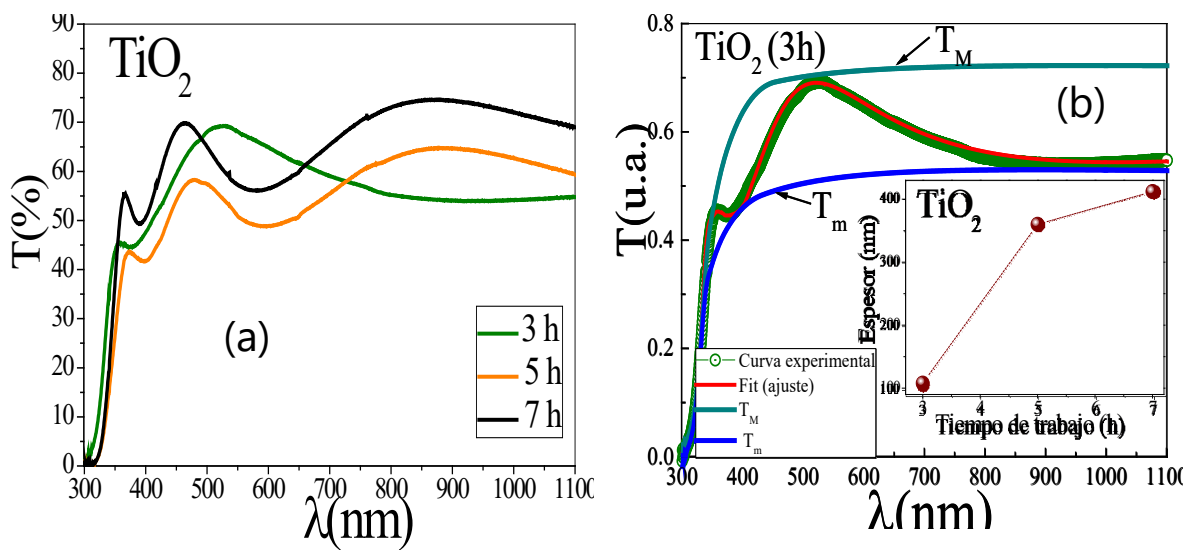


Figura 4.12. (a) Transmitancia en función de longitud de onda de las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en tiempos en 3; 5 y 7 h. (b) Curvas de  $T_m$  y  $T_M$  trazadas junto con el espectro de transmisión. En el cuadro se observa el espesor en función del tiempo de trabajo.

En la Figura 4.12 (b) es mostrada la transmitancia de la película TiO<sub>2</sub> crecida por 3 h, el cual se visualiza las curvas de las envolventes máximo ( $T_M$ ) y mínimo ( $T_m$ )<sup>3</sup>. Las oscilaciones de interferencia presentes en el espectro de transmitancia son producto de la

<sup>3</sup> Cabe notar que es posible construir las envolventes correctamente siempre que haya oscilaciones de interferencia bien definidas.

interferencia debido a la diferencia de camino óptico por las múltiples reflexiones entre las interfaces, dicho en otras palabras, interacciones entre película/sustrato. A través de este método de las envolventes se puede estimar los espesores de las películas de  $\text{TiO}_2$ , estos resultados se observan en la gráfica insertada en la Figura 4.12 (b) y en la Tabla 4.6. Con el objetivo de corroborar el espesor de las películas obtenidas por UV-Vis, en una de las muestras (película crecida por 7 h), se realizó una medida de espesor<sup>4</sup>, a través de la microscopia de fuerza atómica (AFM) corroborando el valor obtenido por el método de las envolventes (ver Tabla 4.6). Dicho esto podemos mencionar que el método de las envolventes es un sistema eficiente, no destructivo, y fácil de realizar para determinar el espesor de las película (Guerra, Winterstein et al. 2010).

A partir de las medidas de transmitancia podemos determinar el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) (Kitano, Takeuchi et al. 2007) y luego aplicar el método de Tauc utilizando la ecuación  $(\alpha h\nu)^{0,5} = A(h\nu - E_g^{opt})$ , para determinar la banda de energía prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ) (Tauc 1974).

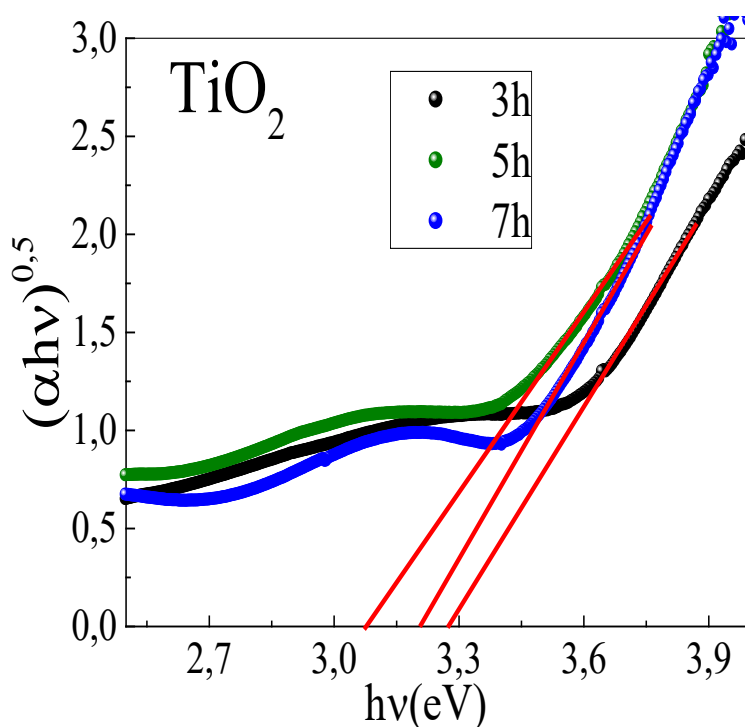


Figura 4.13.  $(\alpha h\nu)^{0,5}$  vs.  $(h\nu)$  para las películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes tiempos (3; 5 y 7 h).

<sup>4</sup> Para estimar el espesor por AFM, es necesario hacer un rayado en la muestra con el objetivo de determinar el cambio entre la superficie de la película y el sustrato.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Así, graficando  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  en función de  $(h\nu)$ , es posible determinar  $E_g^{opt}$  extrapolando las curvas de absorbancia hasta  $(\alpha h\nu)^{0.5} = 0$ . La Figura 4.13 muestra las gráficas empleadas para hallar la energía de banda prohibida óptica en las películas. Los valores de  $E_g^{opt}$  de cada una de las muestras fueron obtenidos en correspondencia con su fase característica; estos valores son listados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores de la energía de banda prohibida óptica y el espesor de la película obtenidos mediante los métodos de Tauc y AFM, respectivamente.

Tiempo	$E_g^{opt}$ (método de Tauc) $\pm 0.02$	Espesor (método de las envolventes)	Espesor (AFM)
(h)	(eV)	(nm)	(nm)
3	3,22	$108 \pm 23$	-
5	3,10	$360 \pm 37$	-
7	3,23	$412 \pm 20$	425,4

Los resultados obtenidos de  $E_g^{opt}$ , que están listados en la Tabla 4.6, no presentan una tendencia de la energía de banda prohibida óptica del TiO<sub>2</sub> (Rajender and Giri 2016). En adición, la simplicidad del método de preparación de las películas y su bajo costo representan una ventaja respecto a otros métodos de preparación y por ende su grado de reproducibilidad es mayor.

### 4.1.3. SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones

#### 4.1.3.1. Caracterización estructural de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo

En esta sección, se estudió las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> variando la presión de trabajo. La Figura 4.14 (a) muestra los difractogramas de rayos X de las películas policristalinas de SnO<sub>2</sub> crecidas por 30 min a presiones de trabajo de  $9,2 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $1,5 \times 10^{-1}$  y  $2,0 \times 10^{-1}$  mbar, depositadas por el método de pulverización catódica DC, y tratadas térmicamente a 500 °C por 2 h en un ambiente de aire. Este último tiene el objetivo de cristalizar las muestras, ya que de otro modo estarían en estado amorfo. La fase rutilo tetragonal se ve en todos los difractogramas, como se ilustra en la Figura 4.14 (a), y está en buena concordancia con la ficha cristalográfica *JCPDS 41- 1445*, (Kim, Noh et al. 2005). Un hallazgo interesante a mencionar es que el pico de difracción (110) localizado en  $2\theta \sim 26,96^\circ$  es el más intenso en los difractogramas, el cual es como esperado en sistemas *bulk*; sin embargo, a medida que el nivel de vacío es incrementado, una texturización en la dirección (101) localizada en  $2\theta \sim 34,54^\circ$  es observado, este hecho ya fue observado en un trabajo precedente en el grupo (Guillen-Baca, Vilca Huayhua et al. 2019); el cual fue correlacionado con el aumento del espesor de la película. Cabe señalar que los picos se intensifican a medida que aumentamos el nivel de vacío [ver Figura 4.14 (b)], lo que sugiere un aumento en la tasa de crecimiento de las películas, lo que conduce a un mayor espesor de la película.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

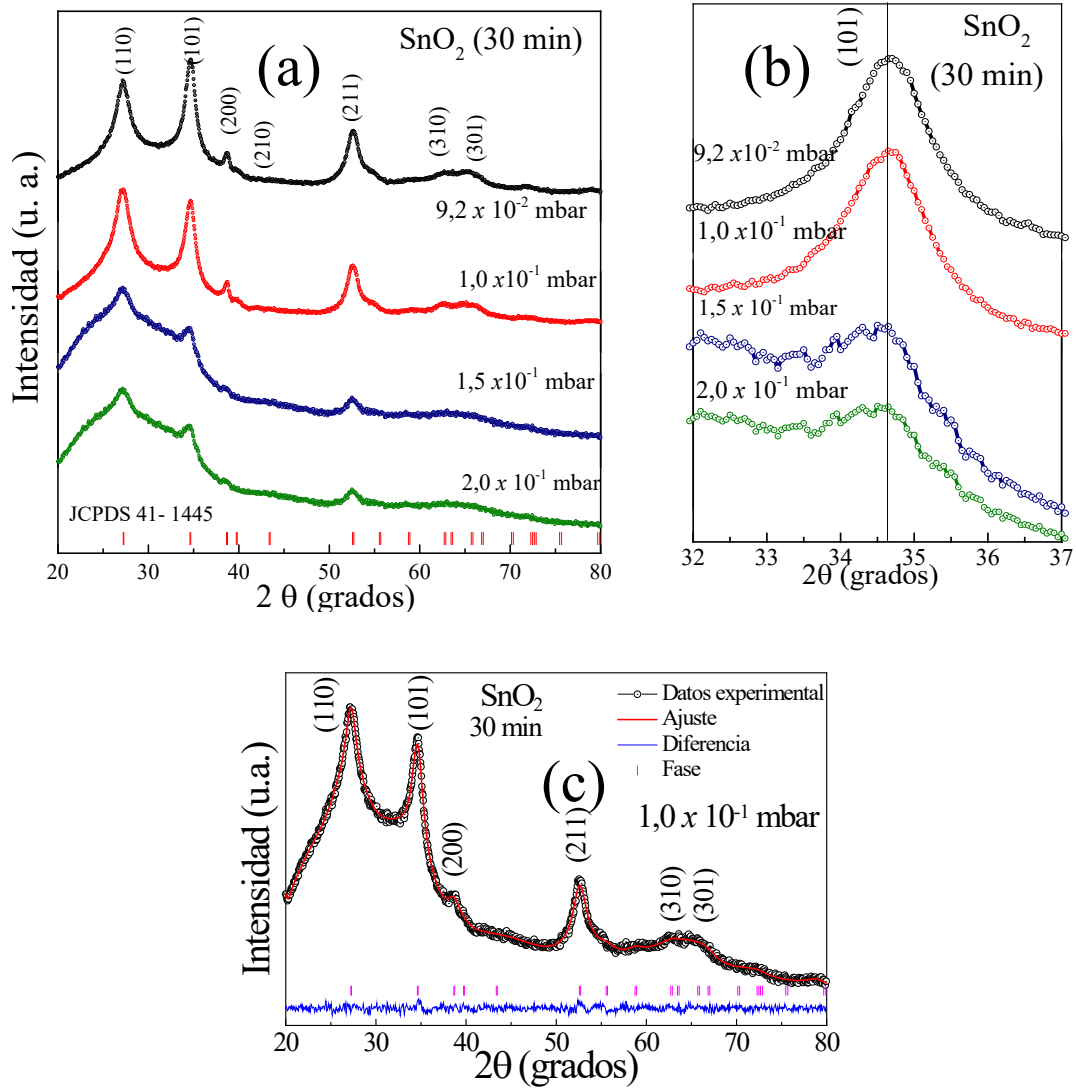


Figura 4.14. (a) Patrones de difracción de rayos X de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones  $9,6 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $1,5 \times 10^{-1}$  y  $2,0 \times 10^{-1}$  mbar. (b) Ampliación del pico (101) de las películas de SnO<sub>2</sub>. (c) El refinamiento Rietveld de DRX de SnO<sub>2</sub> crecida a una presión de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar.

Tabla 4.7. Lista de los parámetros estructurales de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones. Donde S es el valor que cuantifica la calidad del ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ).

SnO <sub>2</sub> (mbar)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<D> <sub>DRX</sub> (nm)	Estrés (%)	S
$9,2 \times 10^{-2}$	4,7186	3,1567	0,6690	70,2845	32,3	0,11	1,3
$1,0 \times 10^{-1}$	4,7192	3,1560	0,6688	70,2868	18,2	0,05	1,2
$1,5 \times 10^{-1}$	4,7166	3,1656	0,6712	70,4220	17,7	0,12	1,3
$2,0 \times 10^{-1}$	4,7115	3,1682	0,6724	70,3284	13,8	0,11	1,2
*SnO <sub>2</sub> bulk	4,7370	3,1860	0,6726	71,4900	-	-	-

\*Constante de red del SnO<sub>2</sub> bulk tomada de la Ref. (Aragón, Coaquira et al. 2015)

Con el objetivo de determinar las propiedades estructurales, fueron realizados refinamiento Rietveld en todas las muestras. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.14 (c) y los resultados obtenidos por el refinamiento son listados en la Tabla 4.7. Un análisis del cociente entre los parámetros de red  $c/a$  muestra un aumento con la disminución del nivel de vacío acercándose al valor del *bulk* (Aragón, Coaquira et al. 2015); esta variación de aumento indica que la celda unitaria es afectada con la presión de trabajo. Por otro lado, con el fin de determinar los tamaños medios de los cristalitos fue utilizada la ecuación de Scherrer (Larson and Von Dreele 1994). Los hallazgos revelan que cuando aumenta la presión de trabajo (menos vacío), el tamaño promedio de los cristalitos disminuye (ver Tabla 4.7), esta disminución sugiere una dependencia del tamaño de los cristalitos con el espesor de la película, este resultado está en buena concordancia con la literatura (Aragón, Ardisson et al. 2016).

### 4.1.3.2. Estudio de las propiedades ópticas UV-Vis del SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones

En esta parte, se investigan las características ópticas de las películas de SnO<sub>2</sub> producidas a diversas presiones de trabajo ( $9,2 \times 10^{-2}$ ;  $1,0 \times 10^{-1}$ ;  $1,5 \times 10^{-1}$  y  $2,0 \times 10^{-1}$  mbar) mediante mediciones de transmitancia en el rango de 290 a 1100 nm de longitud de onda. La existencia de una banda prohibida provoca una reducción en la transmitancia en el área de absorbanza del semiconductor de SnO<sub>2</sub> (entre 300 y 400 nm), como se ilustra en la Figura 4.15 (a), donde también fue incluida la transmitancia del sustrato de vidrio de boro silicato, para comparación. Asimismo, de la gráfica se puede observar la presencia de oscilaciones debida a la interferencia por reflexión en la interface aire-sustrato y sustrato-película en la región de transmitancia (entre 400 y 1100 nm); los espectros presentan una transmitancia por encima del 70 % en esta región con un cambio en el periodo de oscilación, que es asociado con el espesor de la película. Dicho esto, se puede mencionar que el espesor de la película y la energía de banda prohibida óptica fueron analizadas por el método de las envolventes (Guerra, Montañez et al. 2011) y el método de Tauc (Tauc, Grigorovici et al. 1966), respectivamente. De las curvas de las envolventes ( $T_M$  y  $T_m$ ), es determinado el índice de refracción de la película aplicando las ecuaciones (3.3) y (3.4), a partir del índice de refracción, se calcula el espesor de las películas mediante la ecuación (3.5) que están descritas en la sección 3.4.3 (Torres 2016), (Guerra, Montañez et al. 2011). Un típico análisis es mostrado para la película de SnO<sub>2</sub>



#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

crecida a una presión de trabajo de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar, como se muestra en la Figura 4.15 (b).

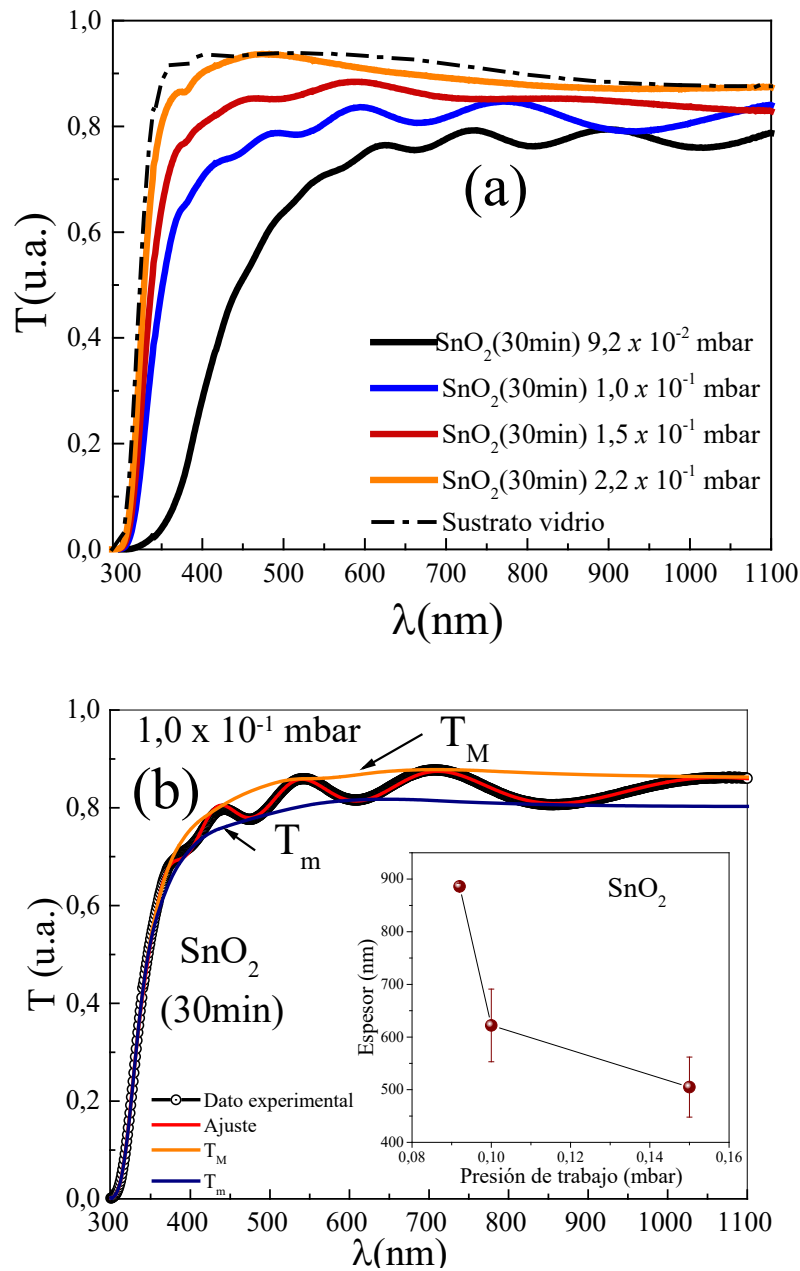


Figura 4.15. (a) Espectros de Transmitancia versus longitud de onda correspondiente a las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones. (b) Curvas  $T_m$  y  $T_M$  trazadas junto con el espectro de transmisión. En la figura insertada se tiene el espesor de la película en función de la presión de trabajo.

Por otro lado, a partir de la transmitancia, la absorción óptica puede ser determinada y a través del método de Tauc se puede obtener el valor de la energía de banda prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ). En la Figura 4.16 (a) se observa la prolongación lineal usada para este propósito.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

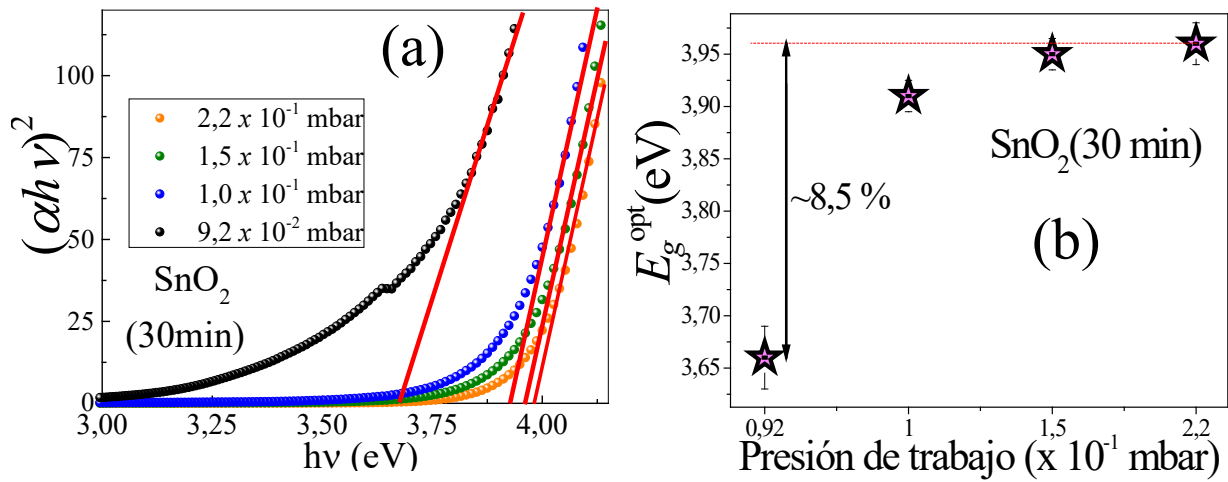


Figura 4.16. (a) Método de Tauc utilizada para determinar el  $E_g^{opt}$  en las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones. (b) Comportamiento del  $E_g^{opt}$  en función de la presión de trabajo.

La energía de banda prohibida se encuentra alrededor de 3,66 a 3,96 eV para las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas en diferentes presiones de trabajo con una tendencia a decrecer con el aumento del nivel de vacío, el cual está directamente correlacionada con el espesor de la película (Aragón, Aquino et al. 2017). A su vez, como se observa en la Figura 4.16 (b), la energía de banda prohibida óptica muestra una reducción de ~ 8,5 % en función de la presión de trabajo.

Tabla 4.8. Espesor y energía de banda prohibida óptica de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes presiones de trabajo

SnO <sub>2</sub> Presión $x 10^{-1}$ (mbar)	Espesor (Método de envolvente) (nm)	$E_g^{opt}$ (Método Tauc) (eV)
0,92	886 ± 06	3,66
1,00	622 ± 69	3,91
1,50	505 ± 57	3,95
2,20	-	3,96

#### 4.1.4. SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos

##### 4.1.4.1. Caracterización estructural para las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos

Una vez controlada la presión de trabajo (visto la sección anterior) se fijó esta para un valor de  $1,0 \times 10^{-1}$  mbar para el crecimiento de las películas de SnO<sub>2</sub> con tiempos de 12; 15; 20; 25 y 30 min depositadas sobre un sustrato de vidrio, luego fueron sometidas a un tratamiento térmico de 500 °C por 2 h como sugerido en trabajo previo (Guillen-Baca, Huayhua et al. 2019). La Figura 4.17 (a) muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de toda la serie, con propiedad policristalina como esperado en la literatura para métodos de deposición semejantes (Guillen-Baca, Huayhua et al. 2019).

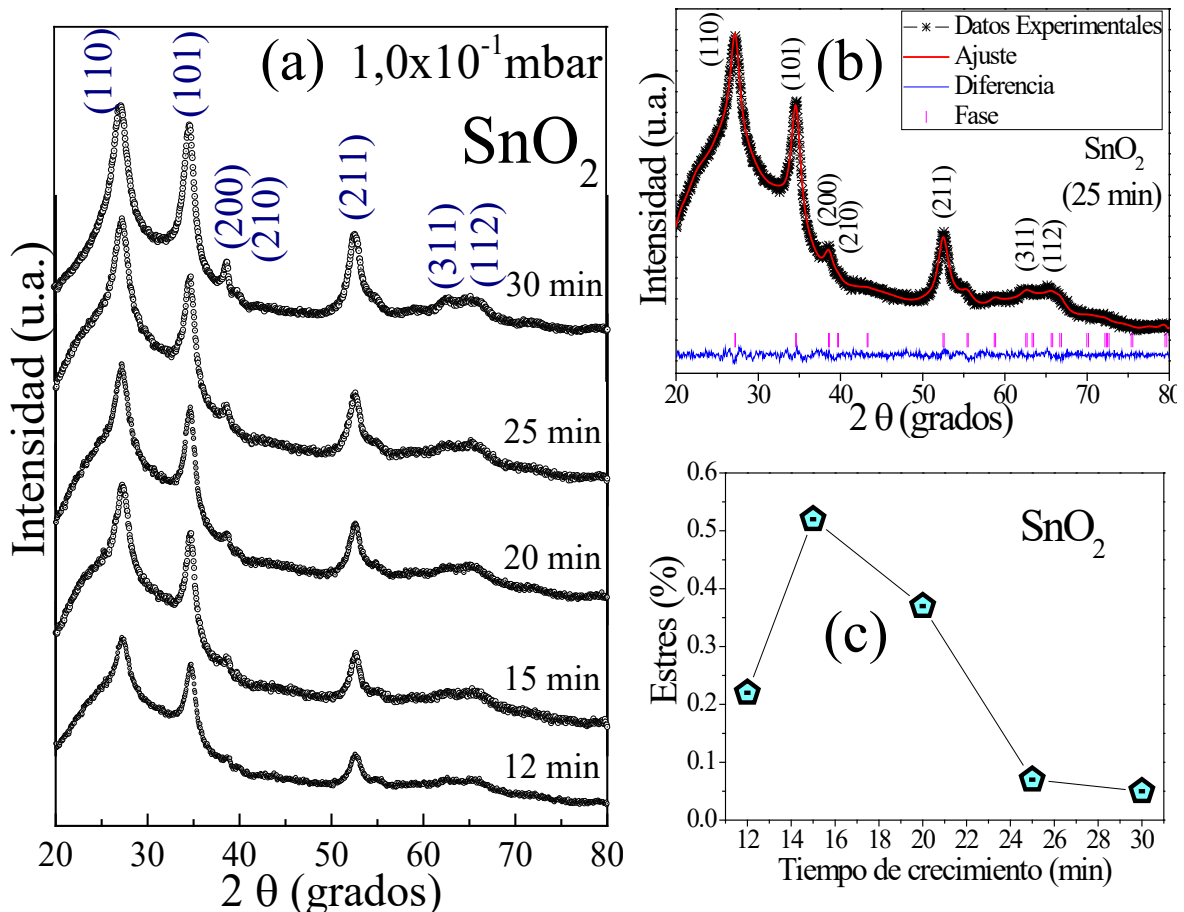


Figura 4.17. (a) Los patrones de difracción de rayos X para las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos (12; 15; 20; 25 y 30 min). (b) Refinamiento de Rietveld del patrón de DRX para la película de SnO<sub>2</sub> crecida en 25 min. (c) Estrés residual en función del tiempo de crecimiento.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Se observan picos de reflexión correspondientes a la estructura cristalina de SnO<sub>2</sub> de tipo rutilo (JCPDS No. 41-1445) (Zhang, Hu et al. 2008), [ver Figura 4.17 (a)]. También se pueden observar que los picos se intensifican con el aumento de tiempo de crecimiento, lo que sugiere, como esperado, un aumento en el espesor de las películas. Los picos más intensos se encuentran en valores de  $2\theta \sim 27,16^\circ$  correspondiente al plano (110);  $\sim 34,70^\circ$  correspondiente al plano (101) y  $\sim 52,57^\circ$  asignados al plano (211).

Tabla 4.9. Lista de los parámetros estructurales de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas por pulverización catódica a diferentes tiempos. S es el índice de bondad de ajuste ( $S = R_{wp}/R_{expected}$ ).

SnO <sub>2</sub>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Volumen	<D> <sub>DRX</sub> (±0.1)	Estrés <ε>	S
(min)	Å	Å	-	(Å <sup>3</sup> )	(nm)	(%)	
12	4,7337	3,1709	0,6699	71,0533	23,88	0,22	1,3
15	4,7341	3,1793	0,6716	71,2535	15,22	0,52	1,2
20	4,7235	3,1677	0,6706	70,6759	10,24	0,37	1,3
25	4,7279	3,1680	0,6701	70,8144	10,47	0,07	1,2
30	4,7199	3,1574	0,6689	70,3388	16,07	0,05	1,3
* <i>bulk</i>	4,7370	3,1860	-	71,4900	-	-	-

\*Constante de red del SnO<sub>2</sub> *bulk* (Aragón, Coaquira et al. 2015).

Los difractogramas de DRX de las películas tratadas térmicamente se analizan usando el método de refinamiento de Rietveld [ver Figura 4.17 (b)] para determinar los parámetros de la red (*a* y *c*), el volumen de celda unitaria (V), el tamaño del cristalito promedio (<D>) y el estrés residual (<ε>). Fue seleccionada la función armónica esférica implementada en los refinamientos con la ayuda del software GSAS (Larson and Von Dreele 1994).

Las constantes de red *a* y *c* calculadas se muestran ligeramente menores que los reportados para el SnO<sub>2</sub> *bulk* (Galazka, Uecker et al. 2014, Aragón, Coaquira et al. 2015). Se estimó el tamaño del cristalito medio de  $\sim 23$  nm para la película depositada durante 12 min, sin ninguna dependencia con el tiempo de deposición. Cabe mencionar, que en la literatura se reporta un tamaño de cristalito de aproximadamente 4 veces menor ( $\sim 6$  nm) para películas crecidas utilizando la técnica de deposición por pulverización catódica con

fuente RF (Horrillo, Serrini et al. 1997). Además, el estrés residual<sup>5</sup> muestra valores entre 0,05 y 0,52 % cómo se puede observar en la Figura 4.17 (c), esto puede estar asociado con la presencia de desorden estructural debido a la fuerte interacción película-sustrato (Aragón, Aquino et al. 2017).

#### 4.1.4.2. Caracterización óptica por UV-Vis de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos

En esta sección, se estudiaron las propiedades ópticas de las películas policristalinas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos utilizando los espectros de transmisión (Swanepoel 1983). Con el método de las envolventes y el método de Tauc, se determinó el espesor de la película y la energía de banda prohibida óptica, respectivamente. Como mencionado anteriormente, el método de las envolventes es un método sencillo para determinar el espesor de la película sobre un sustrato transparente (vidrio) (Manificier, Gasiot et al. 1976). Los espectros de transmisión en todas las películas de SnO<sub>2</sub> son mostradas en la Figura 4.18 (a).

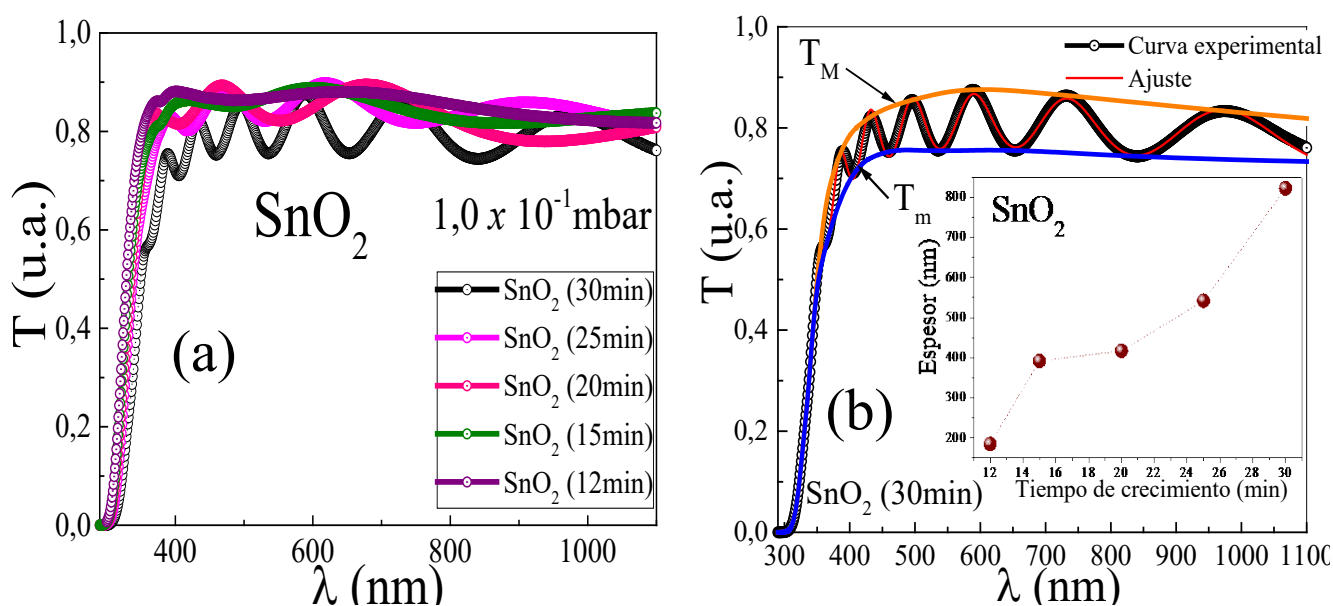


Figura 4.18. (a) Transmitancia en función de longitud de onda. (b) Determinación de la transmisión simulada (ajuste) de una película de SnO<sub>2</sub> crecida por un tiempo de 30 min (puntos de color negro). Donde se incluyen las curvas envolventes  $T_M$  y  $T_m$ . En la figura insertada se muestra el espesor en función del tiempo de crecimiento de las películas obtenidas del análisis.

<sup>5</sup> Se denota como estrés residual al efecto característico de sistemas nanoestructurados, debido a la pérdida de simetría en la superficie se observa regiones con un alto grado de tracción y otras de compresión lo que provoca un ensanchamiento de los picos de difracción.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Un análisis usando el método de las envolventes en la muestra depositada en un tiempo de 30 min es mostrado en la Figura 4.18 (b); la curva de transmisión simulada (línea roja) tiene una buena concordancia con los valores experimentales (puntos negros). Mediante este método se determinó los espesores de las películas (Manificier, Gasiot et al. 1976), (Poelman and Smet 2003). Los valores del espesor de la película se presentan en la Tabla 4.10 y, como era de esperar, hay un incremento con el aumento del tiempo de crecimiento.

Para determinar la energía de banda prohibida óptica fue utilizado el método de Tauc (Tauc, Grigorovici et al. 1966); siendo SnO<sub>2</sub> un material de transición directa, el valor de  $n$  es igual a 2, realizando una extrapolación lineal del gráfico  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$ , es determinado los valores del  $E_g^{opt}$ , como muestra en la Figura 4.19 (a).

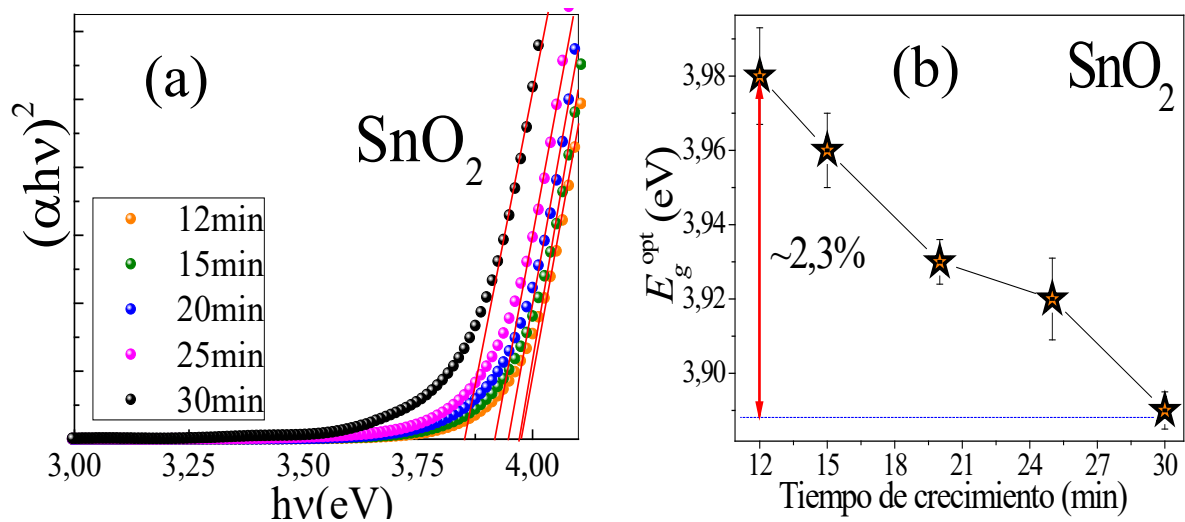


Figura 4.19. (a) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  (gráfico de Tauc). (b) Muestra  $E_g^{opt}$  en función del tiempo de crecimiento.

En la Tabla 4.10 se observa una dependencia del espesor de la película con la energía de banda prohibida óptica, donde muestra una relación inversa. En la Figura 4.19 (b) se observa que el  $E_g^{opt}$  en función del tiempo de crecimiento de 12 a 30 min, muestra una reducción de  $\sim 2,3\%$ . Esto podría ser atribuido a efectos de deformación en la red que provocaría una distorsión en el octaedro SnO<sub>6</sub> probablemente en la interface película-sustrato (Zhou, Liu et al. 2014).

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Tabla 4.10. Lista de banda de energía prohibida y espesor de las películas obtenidas por métodos de envoltente y método de Tauc.

<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>Espesor</b>	<b><math>E_g^{opt}</math></b>
<b>(min)</b>	<b>(Método de la envoltente)</b>	<b>(Método de Tauc)</b>
<b>(min)</b>	<b>(nm)</b>	<b>(eV)</b>
12	185 ± 60	3,98 ± 0,02
15	392 ± 61	3,96 ± 0,01
20	417 ± 10	3,93 ± 0,01
25	542 ± 08	3,92 ± 0,01
30	822 ± 38	3,89 ± 0,02

Otros resultados semejantes también fueron relatados para *nanosheets* MoS<sub>2</sub>, donde una deformación en el plano provoca una disminución en la energía de banda prohibida óptica (Yang, Cui et al. 2014). Cabe resaltar que una reducción de  $E_g^{opt}$  del SnO<sub>2</sub> es interesante, ya que la tasa de absorción espectral de la luz solar sería incrementada y podría ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas (Gangwar, Godiwal et al. 2020).

### 4.1.4.3. Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos

Para determinar las propiedades fotoconductoras de las películas de SnO<sub>2</sub>, y tratadas térmicamente a 500 °C por 2 horas<sup>6</sup>. Se determinó el cambio en la corriente eléctrica al irradiar con una lámpara de luz UV-A (320 - 400 nm). Las películas son colocadas en una cámara con UV-A la cual es prendida y apagada a cada 10 min, donde la corriente eléctrica es monitoreada a través de un nano-multímetro digital conectado a un computador<sup>7</sup>.

Cuando la luz UV-A está encendido se producen pares de electrones – huecos fotogenerados de acuerdo a la ecuación:  $h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ , donde  $h\nu$  es la energía del fotón de la luz UV – A,  $h^+$  es el hueco fotogenerado en la banda de valencia y  $e^-$  es el electrón fotogenerado en la banda de conducción. Cuando se apaga la luz UV-A decrece la fotoconductividad de la película (Farooqi, Hasan et al. 2020). Las medidas fueron repetidas en cinco ciclos periódicos consecutivos de encendido y apagado. La

<sup>6</sup> Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio y alúmina con caminos de oro.

<sup>7</sup> Los datos recolectados fueron obtenidos con la ayuda del software LabVIEW.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

fotosensibilidad es determinada mediante la relación  $fs = (I_{pc} - I_{dc})/I_{dc}$ , donde  $I_{pc}$  es la máxima fotocorriente e  $I_{dc}$  es la corriente mínima en oscuro (Farooqi, Hasan et al. 2020).

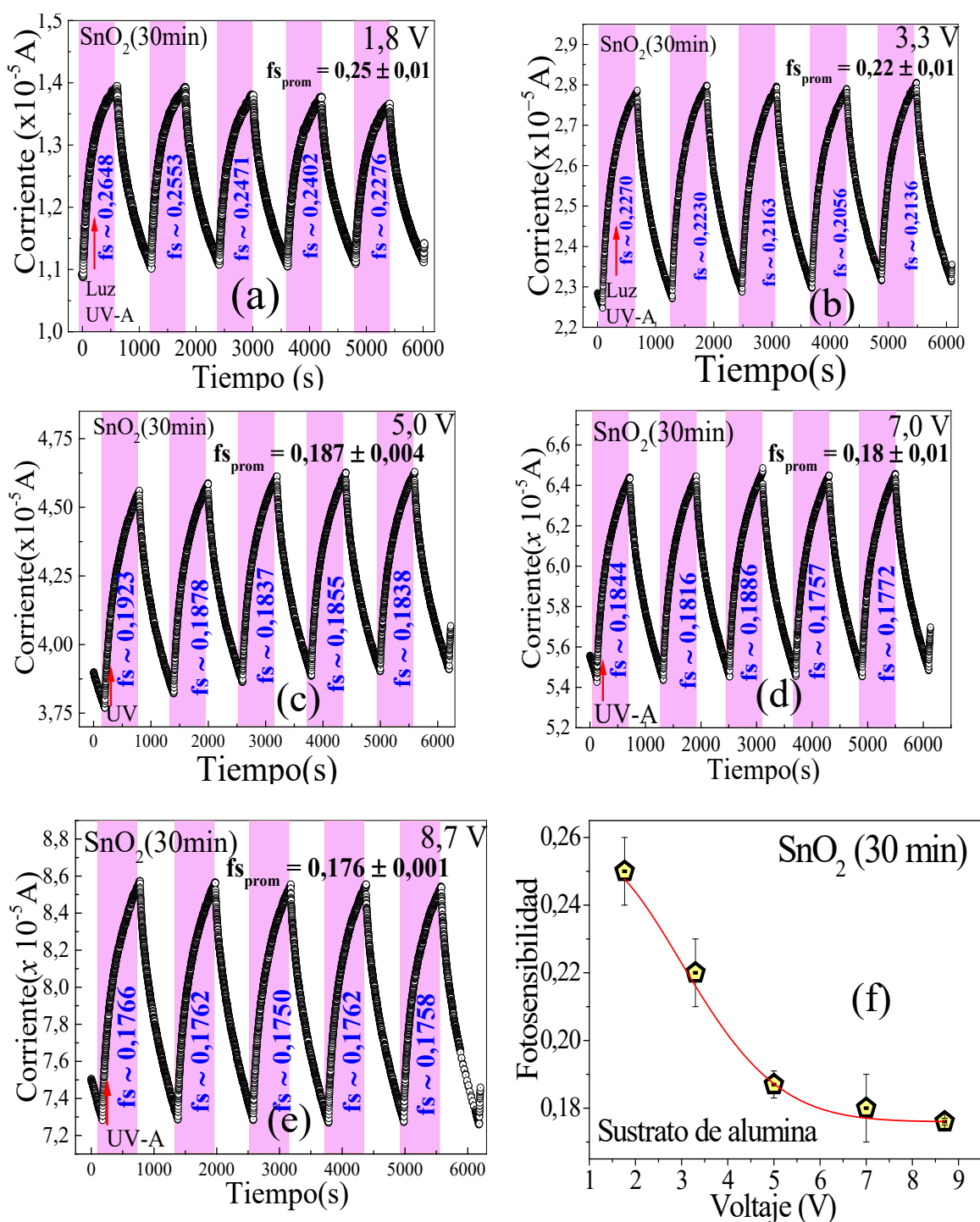


Figura 4.20. (a)-(e) Corriente eléctrica en función del tiempo para la película de SnO<sub>2</sub> (30 min) irradiado con luz UV-A a diferentes voltajes. (f) Fotosensibilidad en función de voltaje.



#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

---

La Figura 4.20 (a)-(e) muestra las gráficas de la fotocorriente en función del tiempo para la película de SnO<sub>2</sub> (30 min) crecida sobre sustrato de alúmina, estas fueron expuestas a la irradiación UV-A y luego en la oscuridad, observando que dichas películas presentan propiedades fotoconductoras, puesto que la película al ser irradiada con luz UV-A disminuye su resistencia eléctrica lo que se traduce en un aumento de la corriente eléctrica que circula por la película (Feng, Ma et al. 2007). Durante los 10 min que permanece irradiada, se registra una corriente máxima  $\sim 13,9 \pm 0,1 \mu\text{A}$  luego en oscuro la corriente disminuye notoriamente hasta alcanzar un valor mínimo de  $\sim 10,8 \pm 0,2 \mu\text{A}$  como se observa en la Figura 4.20 (a) para un voltaje de 1,8 V aplicado a la película [ver Figura 3.16 (c) de la sección 3.4.6].

Fueron realizadas varias pruebas con la misma película, aumentando el voltaje de 1,8 a 8,7 V [ver Figura 4.20 (a)-(e)], observando que, con el aumento del voltaje, la fotosensibilidad va disminuyendo como es observada en la Figura 4.20 (f).

En la Figura 4.21 (a)-(d) se observa el cambio de la fotocorriente de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos, cuando son irradiadas con luz UV-A y sin ella (oscuro). Los resultados muestran notorias propiedades fotoconductoras en todas las pruebas con voltaje de 3,3 V. Cabe resaltar que se realizaron también las mismas pruebas, pero con un voltaje de 5,0 V con la finalidad de una comparación entre ellas [ver Figura 4.21 (e)]. Se observa que para ambos voltajes presentan una disminución de fotosensibilidad con el aumento de tiempo de crecimiento de las películas. Los resultados de fotosensibilidad son mayores en las películas más delgadas, esto podría asociarse a que las películas más finas presentan una mayor cantidad de defectos (vacancias de oxígeno, átomos de estaño intersticiales, entre otros), lo que desempeña un rol importante en la producción de electrones. Por otro lado, el efecto del voltaje podría estar asociado a la configuración de los electrodos que posee los sustratos de alúmina que fueron utilizados en el presente trabajo. Sin embargo, más experimentos necesitan ser realizados para confirmar esta última hipótesis.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

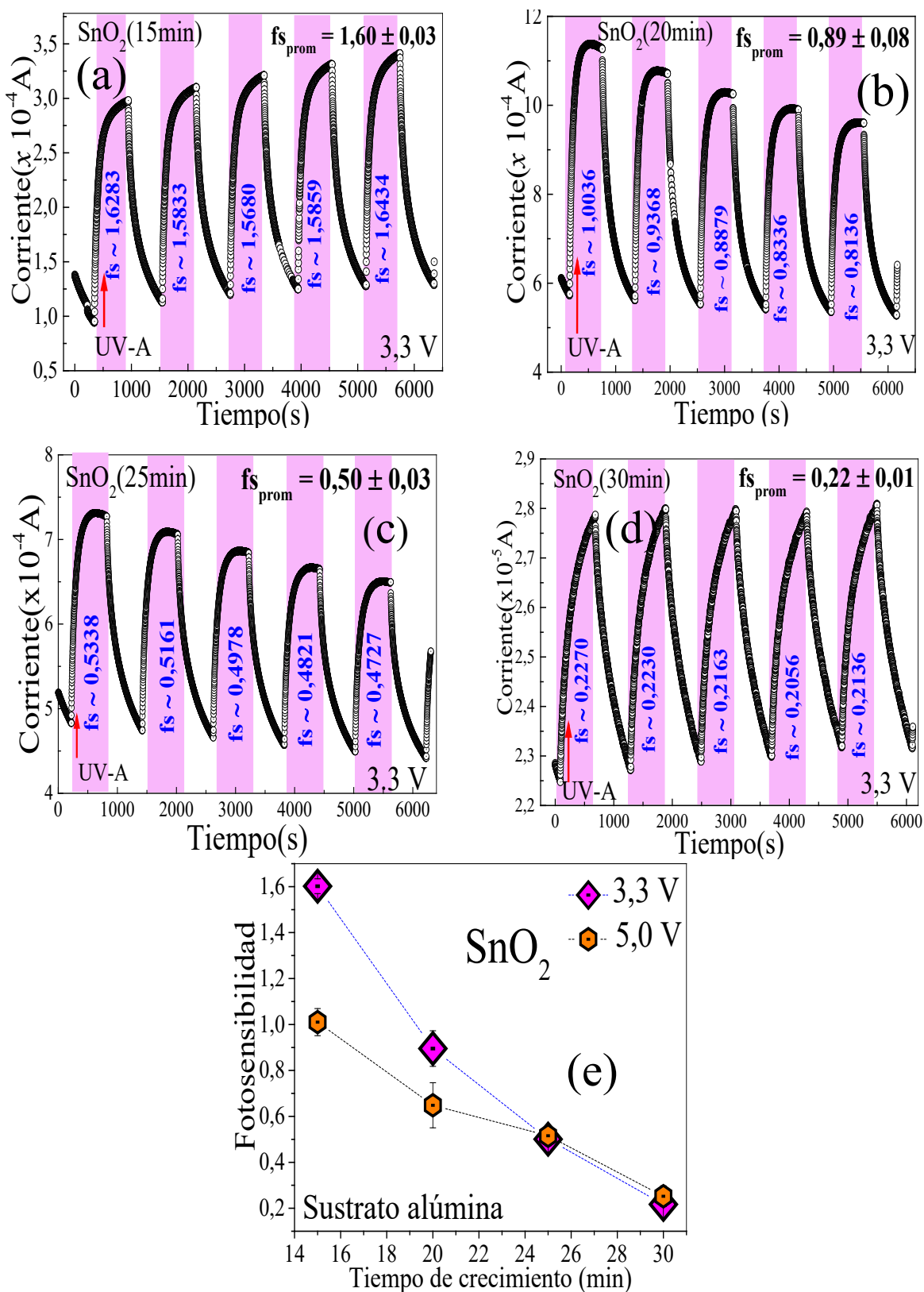


Figura 4.21. (a)-(d) Corriente eléctrica en función del tiempo de crecimiento para las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas en diferentes tiempos (15 a 30 min) sobre sustrato de alúmina utilizando 3,3 V. (e) Fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para voltaje de 3,3 y 5,0 V.

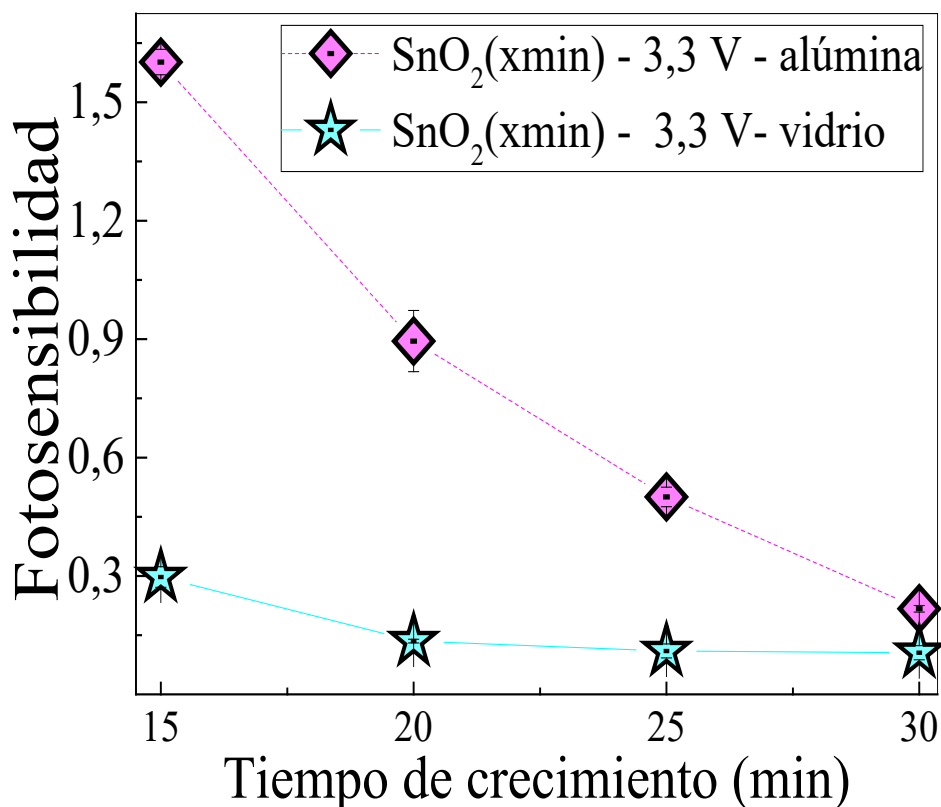


Figura 4.22. Fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para la película de SnO<sub>2</sub> irradiada con luz UV-A (320 – 400 nm).

La Figura 4.22 muestra la gráfica de comparación de la fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento de las películas SnO<sub>2</sub> crecidas en sustrato de vidrio y alúmina, donde se puede observar claramente una disminución con el tiempo de crecimiento, pero para películas crecidas sobre sustrato de alúmina presenta mejores propiedades fotoconductoras en comparación con las películas crecidas en sustratos de vidrio, se sugiere que es debido a los contactos de oro que posee la alúmina con una separación mínima de ~ 1 mm, esto permitiría una mayor modulación de corriente.

Por otro lado, las películas más delgadas presentan un mejor desempeño comparadas con las películas más gruesas, una posible explicación de este hecho podría estar correlacionado con las propiedades estructurales y ópticas (Maziarz 2019).

## 4.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS Y/O GRUESAS SEMICONDUCTORAS DE LA BICAPA $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$

### 4.2.1. Bicapas sustrato/ $\text{SnO}_2$ (x min) / $\text{TiO}_2$ (3 h)

#### 4.2.1.1. Caracterización estructural para las bicapas de sustrato/ $\text{SnO}_2$ (x min) / $\text{TiO}_2$ (3h)

En la Figura 4.23 (a) muestra el patrón DRX de todas las películas de sustrato/ $\text{SnO}_2$ (x=0; 15; 20; 25; 30; 35 min) / $\text{TiO}_2$ (3 h) crecidas sobre sustrato de vidrio y luego tratadas térmicamente a 500 °C por 2 h. Los resultados corroboran la formación de un sistema de dos fases evidenciados por los picos de difracción pertenecientes a las fases cristalinas de anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la fase rutilo del  $\text{SnO}_2$ .

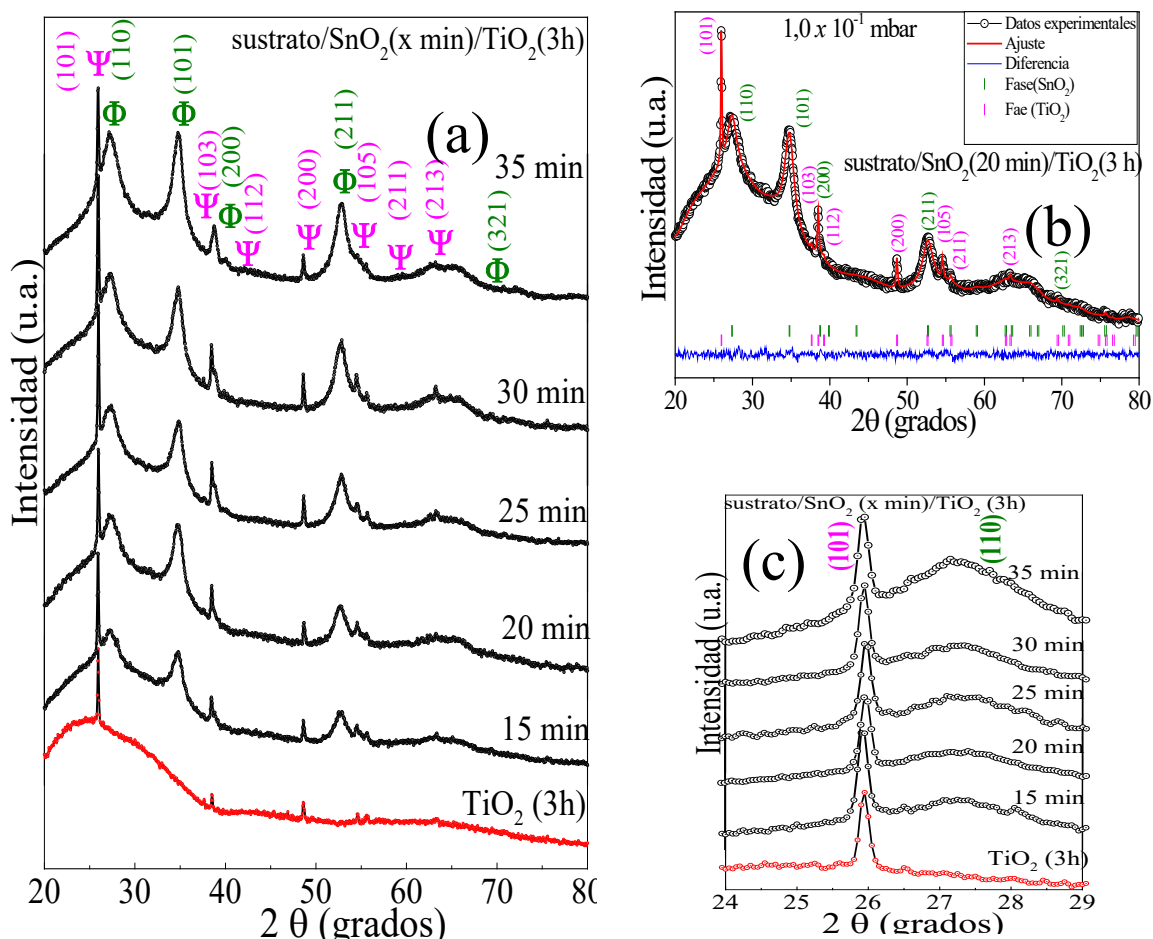


Figura 4.23. (a) Patrones de DRX de las bicapas de sustrato/ $\text{SnO}_2$ (x=15; 20; 25; 30; 35 min) / $\text{TiO}_2$ (3 h) (Ψ-representa la fase  $\text{TiO}_2$  y Φ- representa la fase  $\text{SnO}_2$ ). En la parte inferior muestra el difractograma de  $\text{TiO}_2$ (3 h) para una comparación. (b) Refinamiento del difractograma de la heteroestructura de sustrato/ $\text{SnO}_2$ (20 min) / $\text{TiO}_2$ (3h). (c) Ampliación de los picos (101) de la fase  $\text{TiO}_2$  y (110) de la fase  $\text{SnO}_2$  perteneciente a las películas delgadas de sustrato/ $\text{SnO}_2$ (x=0; 15; 20; 25; 30; 35 min) / $\text{TiO}_2$ (3 h).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Se observa que los picos de SnO<sub>2</sub> se vuelven más intensos a medida que el tiempo de crecimiento de la capa de SnO<sub>2</sub> (x = 0; 15; 20; 25; 30; 35 min) aumenta. En la parte inferior de la Figura 4.23 (a) fue incluida el difractograma de TiO<sub>2</sub>(3 h) para una comparación con los demás difractogramas. Este resultado corrobora que la fase anatasa se encuentra presente en todas las muestras. El análisis de DRX de las estructuras compuestas [sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h)] revela los picos principales pertenecientes al SnO<sub>2</sub>, cuyas posiciones se encuentran en 2θ ~ 27,33°; ~ 34,71°; ~ 38,53°; ~ 52,64° y ~ 69,43°. También se observan los picos pertenecientes al TiO<sub>2</sub> cuyas posiciones están ubicadas en 2θ ~ 25,96°; ~ 37,63°; ~ 39,29°; ~ 48,58°; ~ 54,60°; ~ 55,68° y ~ 63,36°. Estos resultados también son similares con lo reportado en la literatura (Lee and Hwang 2005). Un análisis típico de refinamiento de Rietveld es mostrado en la Figura 4.23 (b), para la película sustrato/SnO<sub>2</sub>(20 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h).

Tabla 4.11. Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de las bicapas de SnO<sub>2</sub>(x = 0; 15; 20; 25; 30; 35 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h): parámetros de red (*a* y *c*), volumen (*V*), tamaño medio del cristalito (*<D>*), estrés residual (*<ε>*) y ancho de media altura (FWHM).

t (min)	sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3 h)									
	FASE 1 (SnO <sub>2</sub> )					FASE 2 (TiO <sub>2</sub> )				
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>&lt;D&gt;</i> (nm)	<i>&lt;ε&gt;</i> (%)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	FWHM (°)	<i>&lt;ε&gt;</i> (%)
15	4,722	3,164	70,543	18,6	0,12	3,789	9,511	136,599	0,148	0,14
20	4,730	3,165	70,829	19,1	0,11	3,791	9,516	136,788	0,156	0,08
25	4,719	3,164	70,471	28,7	0,81	3,792	9,513	136,788	0,156	0,21
30	4,725	3,166	70,678	30,8	0,41	3,793	9,520	136,990	0,142	0,13
35	4,715	3,154	70,102	29,5	0,56	3,787	9,428	135,255	0,283	0,31

(Pawlewicz and Busch 1979) *a* = 3,785 Å, *c* = 9,514 Å, *V*<sub>bulk</sub> (TiO<sub>2</sub>) = 136,03 Å<sup>3</sup>

(Aragón, Coaquira et al. 2015) *a* = 4,737 Å, *c* = 3,186 Å, *V*<sub>bulk</sub> (SnO<sub>2</sub>) = 71,49 Å<sup>3</sup>

La Tabla 4.11 muestra los parámetros estructurales obtenidos a través del refinamiento de Rietveld. Durante el análisis DRX de las películas sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h), los difractogramas no mostraron otros picos específicos correlacionados con otras estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub>. El tamaño medio del cristalito de todas las fases cristalinas está correlacionado con el ancho a media altura (FWHM) de los picos de DRX. El valor cuantitativo de éstos fue determinado por la fórmula de Scherrer (ecuación 3.1).

Los difractogramas muestran que cuando se aumenta el tiempo de crecimiento, se observa un incremento en la intensidad de los picos para el plano (101) para la fase de  $\text{TiO}_2$  y (110) para la fase rutilo de  $\text{SnO}_2$  [ver Figura 4.23 (c)]. Dicho esto, podemos mencionar que en la sección siguiente se estudiará las bicapas invertidas, es decir, sustrato/ $\text{TiO}_2(3\text{h})/\text{SnO}_2(\text{x min})$  allí tendremos una discusión más amplia para una diferenciación entre ellas.

### **4.2.1.2. Caracterización óptica por UV-Visible a las bicapas sustrato/ $\text{SnO}_2(\text{x min})/\text{TiO}_2(3\text{ h})$**

En la Figura 4.24 (a) se observa la transmitancia de las bicapas en función de la longitud de onda, obsérvese que existe una fuerte absorción por debajo de 400 nm, esto se encuentra correlacionado con la energía de banda prohibida óptica ( $E_g^{opt}$ ) (Huang, Yu et al. 2015), (Zhou, Yu et al. 2008). Seguidamente con el objetivo de determinar el  $E_g^{opt}$ , se utiliza el método de Tauc (para mayor detalle obsérvese la ecuación (3.2) de la sección 3.4.3) considerando el índice  $n$  igual a 0,5 y 2 para transición indirecta y directa, respectivamente (Tyagi and Vedeshwar 2001). Figura 4.24 (b) y (c) se muestran las gráficas de Tauc de las películas delgadas de sustrato/ $\text{SnO}_2(\text{x min})/\text{TiO}_2(3\text{ h})$  para determinar las propiedades ópticas. Los resultados fueron listados en la Tabla 4.12.

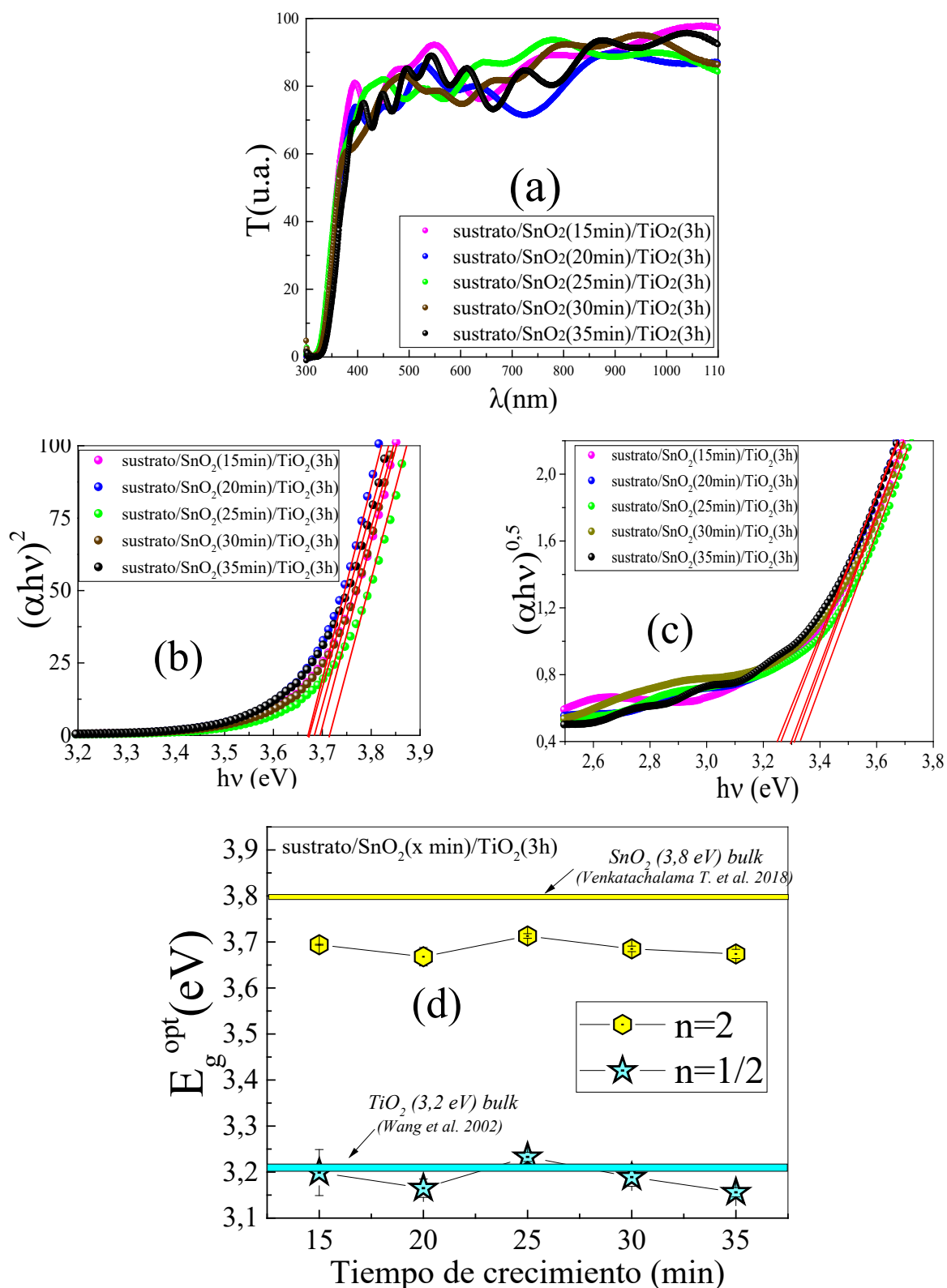


Figura 4.24. (a) Gráfica de la Transmitancia en función de la longitud de onda. (b) Muestra el gráfico  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  para la determinación de  $E_g^{\text{opt}}$  ( $n = 2$ ). (c) Muestra el gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$  para la determinación del  $E_g^{\text{opt}}$  ( $n = 1/2$ ). (d) Comparación de los  $E_g^{\text{opt}}$  para las bicapas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3 h) con una transición directa e indirecta.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Los resultados del  $E_g^{opt}$  para una transición directa ( $n = 2$ ) es  $\sim 3,7$  eV, este resultado puede ser asociado con la energía de banda prohibida óptica de la fase SnO<sub>2</sub>, y está en buena concordancia con lo esperado para la fase rutilo de SnO<sub>2</sub> (3,6 eV) (Shao, Huang et al. 2019). Por otro lado, los datos experimentales obtenidos para una transición indirecta ( $n = 1/2$ ), muestran valores alrededor de  $\sim 3,2$  eV, los cuales están en buena concordancia con la fase anatasa de TiO<sub>2</sub> (3,2 eV *bulk*) (Suwannaruang and Wantala 2016). Los resultados obtenidos para ambos análisis fueron listados en la Tabla 4.12. En la Figura 4.24 (c) se puede observar una comparación de los resultados para ambas transiciones.

Tabla 4.12. Valores de banda de energía prohibida para transición de banda directa e indirecta, para las películas de sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3 h) obtenidos por el método de Tauc

sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3h)	$E_g^{opt}$ de SnO <sub>2</sub> $n=2$	$E_g^{opt}$ de TiO <sub>2</sub> $n=1/2$
(min)	(eV)	(eV)
15	$3,694 \pm 0,001$	$3,19 \pm 0,05$
20	$3,668 \pm 0,020$	$3,17 \pm 0,02$
25	$3,713 \pm 0,005$	$3,23 \pm 0,01$
30	$3,685 \pm 0,006$	$3,19 \pm 0,02$
35	$3,674 \pm 0,010$	$3,16 \pm 0,01$



4.2.2. Bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min)4.2.2.1. Caracterización estructural para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min)

Seguidamente en la presente sección se estudiará el efecto de la posición de la capa de SnO<sub>2</sub> respecto a la capa de TiO<sub>2</sub>, en otras palabras, ahora se mostrará la serie de películas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x= 15; 20; 25; 30 y 35 min). La Figura 4.25 (a) muestra los patrones de XRD para las heteroestructuras de sustrato / TiO<sub>2</sub> (3h) / SnO<sub>2</sub> (x min) que fueron depositados sobre sustrato de vidrio; para mayores detalles de los crecimientos observe la sección 3.2.3 .

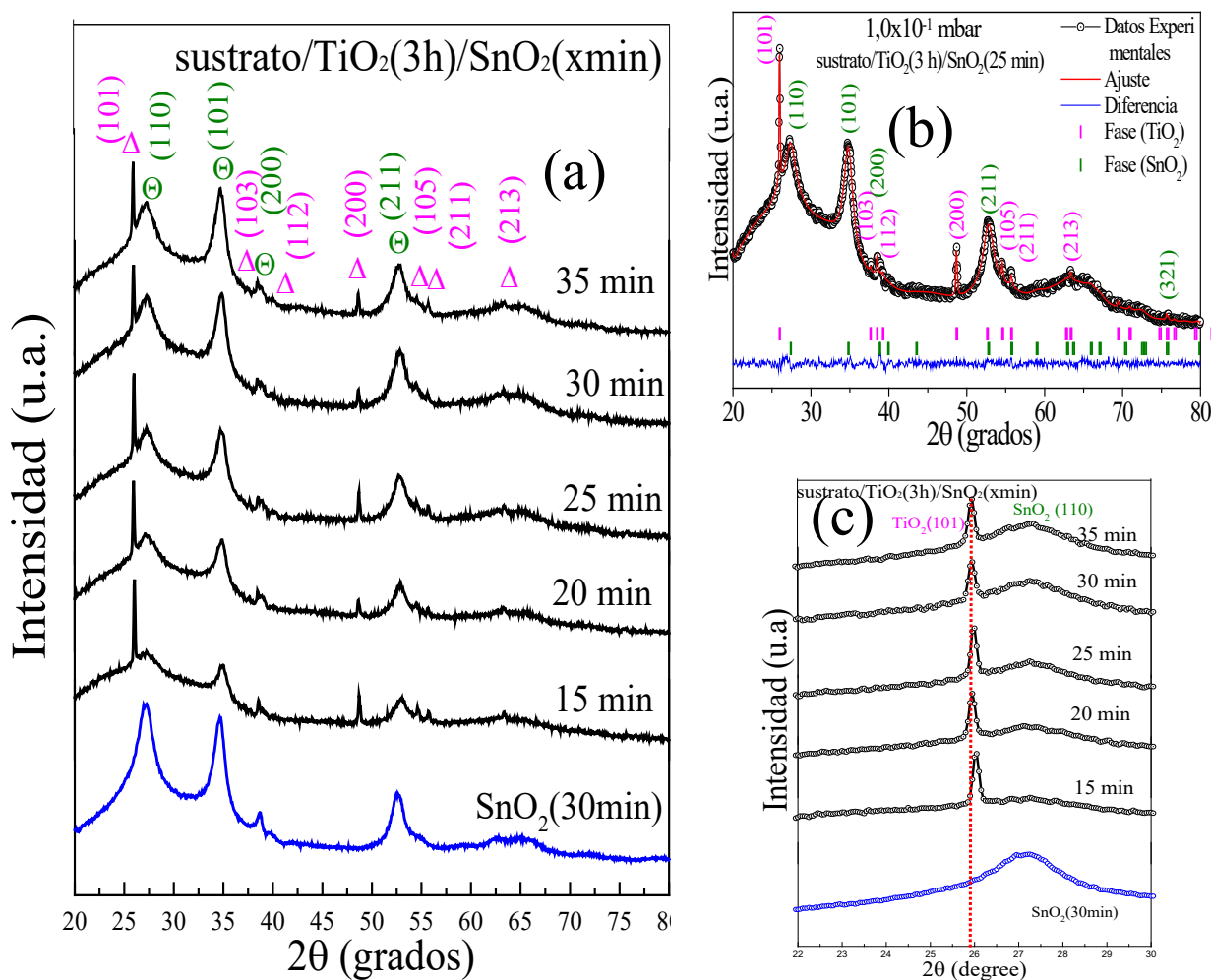


Figura 4.25. (a) Patrones de DRX de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 25; 30; 35 min) ( $\Delta$ -representa la fase TiO<sub>2</sub> y  $\ominus$ - representa la fase SnO<sub>2</sub>). A modo de comparación, se incluye el patrón de DRX de la película de SnO<sub>2</sub>(30 min). (b) Refinamiento del difractograma de la heteroestructura sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(25 min). (c) Ampliación del pico (101) de la fase TiO<sub>2</sub> y del pico (110) de la fase SnO<sub>2</sub> de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) / SnO<sub>2</sub>(x= 15; 20; 25; 30; 35 min).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

En la Figura 4.25 (a) se muestra los difractogramas de toda la serie, donde se puede percibir notoriamente la fase de anatasa TiO<sub>2</sub> evidenciado por las posiciones de los picos de difracción localizados en  $\sim 25,9^\circ$  (101);  $37,6^\circ$  (103);  $39,2^\circ$  (112);  $48,7^\circ$  (200);  $54,6^\circ$  (105);  $55,8^\circ$  (211) y  $63,3^\circ$  (213) (número JCPDS: 89-4203) (Raguram and Rajni 2019). Dicho esto, puede observarse también la fase de rutilo SnO<sub>2</sub> evidenciado por las posiciones de los picos localizados en  $\sim 27,4^\circ$  (110);  $34,8^\circ$  (101);  $38,4^\circ$  (200);  $52,9^\circ$  (211);  $75,8^\circ$  (321) (número JCPDS: 41 -1445), (Zhang, Lei et al. 2011), (Aragón, Aquino et al. 2017). En la parte inferior de la Figura 4.25 (a), fue incluida el difractograma de la película SnO<sub>2</sub> (30min) para una comparación con los demás difractogramas. Por otro lado, los patrones de difracción no muestran fases intermedias entre SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, confirmando la formación de la heterounión<sup>8</sup> entre los dos semiconductores. Vale la pena señalar que con el aumento del espesor de la capa de SnO<sub>2</sub> cambios leves y graduales son esperados (Trotochaud and Boettcher 2011) como será observado más adelante en el presente trabajo.

Tabla 4.13. Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) SnO<sub>2</sub>(x = 0; 15; 20; 25; 30; 35 min), parámetros de red (*a* y *c*), volumen (*V*), tamaño medio del cristalito ( $\langle D \rangle$ ), estrés residual ( $\langle \epsilon \rangle$ ) y ancho de media altura (FWHM).

t (min)	sustrato/TiO <sub>2</sub> (3 h) /SnO <sub>2</sub> (x min)									
	FASE 1 (SnO <sub>2</sub> )					FASE 2 (TiO <sub>2</sub> )				
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ (%)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	FWHM (°)	$\langle \epsilon \rangle$ (%)
15	4,717	3,155	70,22	11,5	0,54	3,791	9,514	136,75	0,132	0,09
20	4,708	3,166	70,17	14,0	0,40	3,792	9,517	136,86	0,143	0,08
25	4,717	3,164	70,41	21,4	0,65	3,789	9,516	136,65	0,133	0,06
30	4,715	3,163	70,31	28,2	0,31	3,791	9,521	136,85	0,162	0,11
35	4,714	3,169	70,43	30,8	0,54	3,788	9,506	136,41	0,152	0,12

En los difractogramas [Figura 4.25 (a)] se puede observar que el espesor favorece el crecimiento a lo largo de la dirección cristalográfica [101] (perteneciente a la fase cristalina de SnO<sub>2</sub>), esto sugiere una texturización con el aumento del tiempo de deposición de la película SnO<sub>2</sub>. Cabe resaltar que este crecimiento del pico (101) se

<sup>8</sup> Se conoce como una heterounión, cuando se unen dos materiales semiconductores distintos con diferente energía de banda prohibida.

observó más evidente en esta serie que cuando la capa de SnO<sub>2</sub> está por debajo de la capa de TiO<sub>2</sub> (obsérvese la sección 4.2.1.1).

En la Figura 4.25 (b) se muestra el refinamiento del difractograma de rayos X de la bicapa sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(25 min). En la Tabla 4.13 son presentados los parámetros estructurales obtenidos a través del refinamiento de Rietveld.

En la Figura 4.25 (c) se muestra los difractogramas, donde el pico principal de la fase TiO<sub>2</sub> se encuentran en valores de  $2\theta \sim 25,96^\circ$  correspondiente al plano (101) y  $2\theta \sim 27,35^\circ$  correspondiente al plano (110) de la fase rutilo (SnO<sub>2</sub>), teniendo en cuenta que la incertidumbre de  $2\theta$  es ( $\pm 0,05^\circ$ ). Es notorio que las intensidades de los picos de SnO<sub>2</sub> se incrementan en la medida que las películas se hacen más gruesas, esto es esperado ya que las películas más gruesas presentan mayor cantidad de celdas unitarias (Pérez-Alvarez 2007). Por otro lado, las posiciones del TiO<sub>2</sub> tienen un ligero desplazamiento hacia menores ángulos lo que podría sugerir un aumento en los parámetros de red. A su vez se observa que el pico de la fase de SnO<sub>2</sub> se incrementa con el mayor tiempo de crecimiento, sugiriendo un aumento en el tamaño de los cristalitos. El ancho de media altura (FWHM) para la fase TiO<sub>2</sub> no muestra ninguna tendencia. La capa SnO<sub>2</sub> presentaría un alto grado de tensión con respecto a la capa TiO<sub>2</sub> y esto es evidenciado por los resultados del estrés residual<sup>9</sup> mostrados en la Tabla 4.13.

#### 4.2.2.2. Caracterización por espectroscopia Raman para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min)

En la Figura 4.26 (a) se muestra los espectros Raman obtenidos a la temperatura ambiente con uso de línea del láser de 532 nm, con una potencia en la muestra de  $\sim 10$  mW. Primeramente con el objetivo de comparar las bicapas con la película de TiO<sub>2</sub>, los espectros Raman de las películas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub>(35 min) y TiO<sub>2</sub>(3 h) son colocados en la Figura 4.26 (a); aquí se puede observar la presencia de cinco modos activos Raman  $2E_g \sim 145 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g \sim 198 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} \sim 396 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}/B_{2g} \sim 518 \text{ cm}^{-1}$  y  $A_{1g} \sim 637 \text{ cm}^{-1}$ , que confirma la estructura tetragonal de fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (Jia, Dong et al. 2018), (Joo, Zhang et al. 2012), (Rather, Singh et al. 2016). Un punto interesante, es que no se visualiza los modos vibracionales asociados a la fase de SnO<sub>2</sub>; debido a que presenta un tamaño de cristalito muy pequeño, lo que hace difícil su visualización, como

---

<sup>9</sup> Se denota como estrés residual a un efecto característico de sistemas nanoestructurados, en donde se observa regiones con alto grado de tensión (tracción y compresión), lo que provoca un ensanchamiento de los picos de difracción.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

sugerido en la literatura (Guillen-Baca, Huayhua et al. 2019). Por otro lado, el modo vibracional posicionado en  $\sim 573 \text{ cm}^{-1}$  se asocia a la contribución del sustrato (vidrio) como fue ya discutido anteriormente (sección 4.1.1.2). En la Figura 4.26 (b) se muestra los espectros de la serie completa, donde se puede observar los modos asociados a la fase de  $\text{TiO}_2$  únicamente.

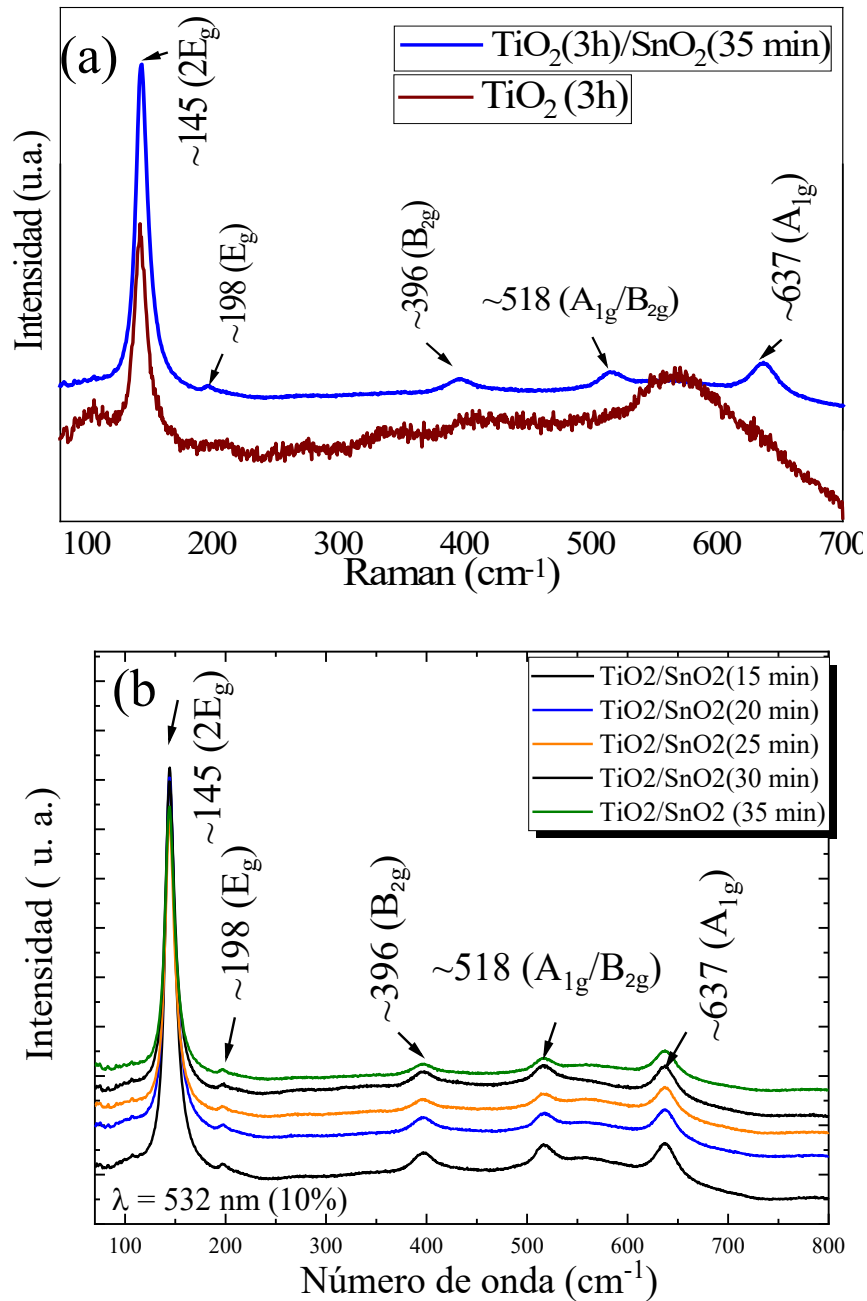
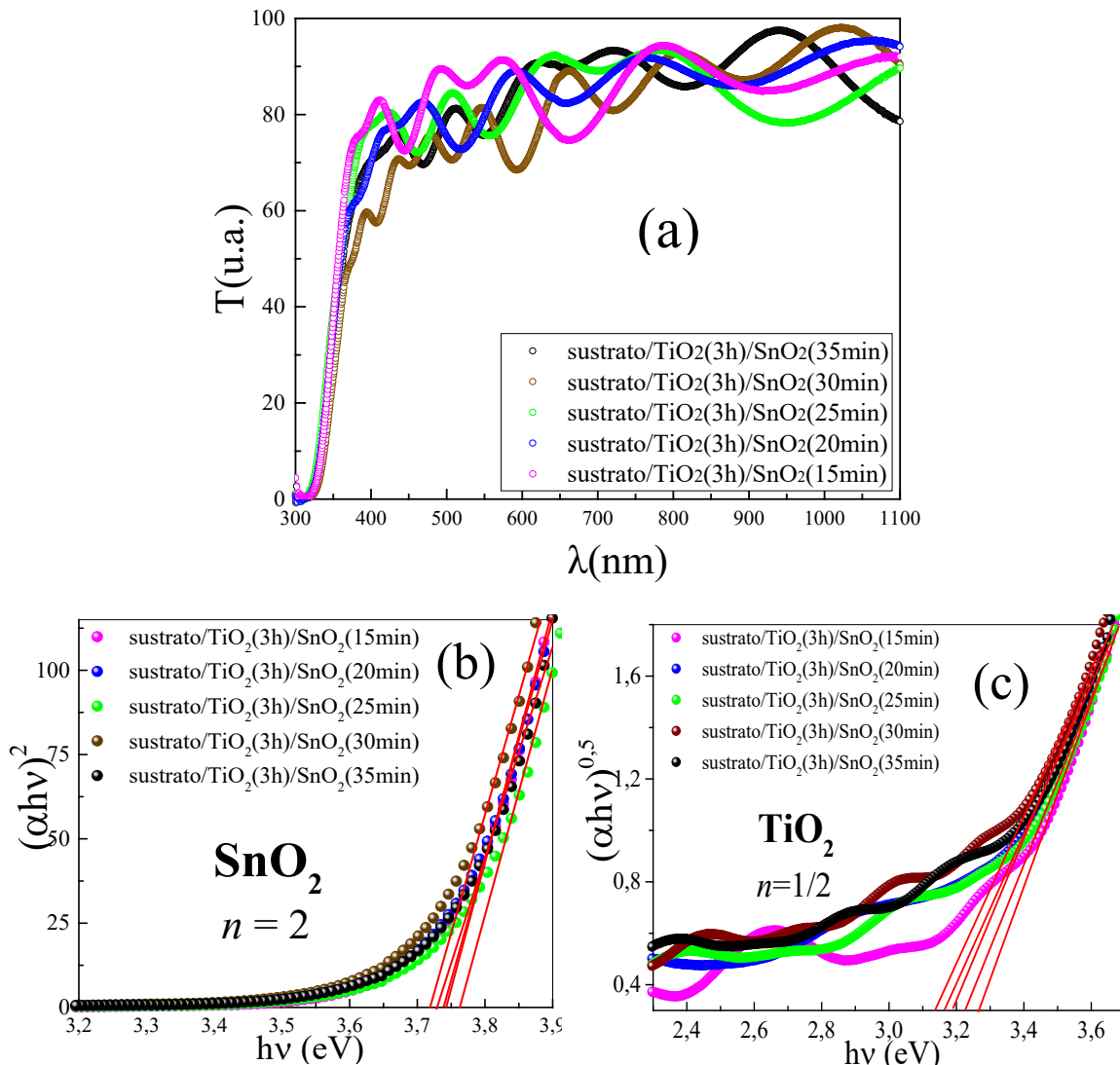


Figura 4.26. (a) Espectros Raman de la película de  $\text{TiO}_2(3 \text{ h})$  y heteroestructura sustrato/ $\text{TiO}_2(3 \text{ h})/\text{SnO}_2(35 \text{ min})$ . (b) Espectros Raman de toda la serie sustrato/ $\text{TiO}_2(3 \text{ h})/\text{SnO}_2(x \text{ min})$  donde  $x \text{ min} = 15; 20; 25; 30$  y  $35 \text{ min}$ .

4.2.2.3. Caracterización óptica UV-Visible para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min)

Figura 4.27 (a) muestra los espectros de transmitancia (T) medidas para toda serie, con una T entre 75 - 90 %, lo cual muestra la transparencia de las bicapas en la región visible del espectro (entre 400 y 1100 nm). Utilizando el mismo criterio que en la sección (4.2.1.2), la energía de banda prohibida óptica de las bicapas se obtuvo a partir de la absorbancia a través del método de Tauc  $[(\alpha h\nu)^n \sim A(h\nu - E_g^{opt})]$ , (Tauc, Grigorovici et al. 1966), con  $n = 1/2$  y  $n = 2$  para transición indirecta y directa, respectivamente, como se muestra en la Figura 4.27 (b) y (c). Los valores encontrados son mostrados en la Figura 4.27 (d) y listados en la Tabla 4.14.



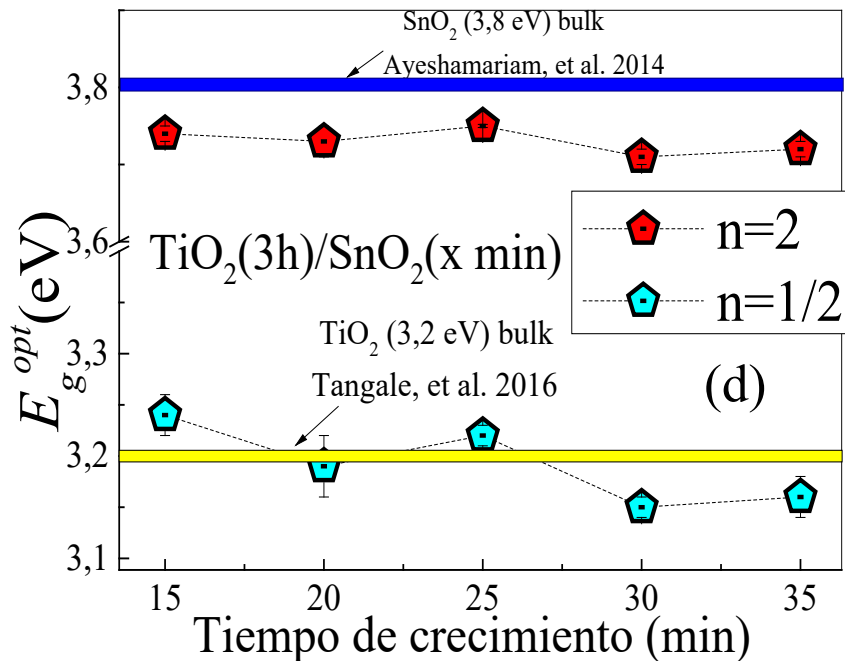


Figura 4.27. (a) Gráfica de la Transmitancia en función de la longitud de onda. Gráficas de  $(\alpha hv)^n$  versus  $h\nu$  de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) para (b)  $n = 2$ , (c)  $n = 1/2$  y (d)  $E_g^{opt}$  en función del tiempo de crecimiento para transición directa ( $n = 2$ ) y transición indirecta ( $n = 1/2$ ).

Tabla 4.14. Resultados de la energía de banda prohibida óptica para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) con transición directa ( $n = 2$ ) e indirecta ( $n = 1/2$ ).

sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min)	$E_g^{opt}$ ( $n=2$ )	$E_g^{opt}$ ( $n=1/2$ )
(min)	(eV)	(nm)
15	$3,74 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,02$
20	$3,73 \pm 0,02$	$3,19 \pm 0,03$
25	$3,76 \pm 0,02$	$3,22 \pm 0,01$
30	$3,71 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$
35	$3,72 \pm 0,01$	$3,16 \pm 0,02$

Los resultados obtenidos de  $E_g^{opt}$  muestran para  $n = 2$  valores de  $\sim 3,7$  eV que son próximos al SnO<sub>2</sub> (3,8 eV) (Ahmed, Singla et al. 2011), (Ayeshamariam, Ramalingam et al. 2014). No obstante, respecto a la banda de energía de gap indirecto ( $n = 1/2$ ) obtenemos un gap próximo  $\sim 3,2$  eV muy cerca al gap del TiO<sub>2</sub> que es de 3,2 eV *bulk* similar a lo reportado en la literatura (Tangale, Niphadkar et al. 2016), (Schwanitz, Weiler et al. 2007).

### 4.2.2.4. Evaluación de las propiedades fotoconductoras de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min)

En esta sección con el objetivo de determinar el efecto de la luz en las propiedades eléctricas (fotoconductividad) se estudió el comportamiento fotoeléctrico en todas las muestras irradiadas con una lámpara UV-A (320 - 400 nm). En la Figura 4.28 (a)-(d) se muestran estos resultados, cabe aquí mencionar que para el presente estudio se crecieron las bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) sobre sustratos de alúmina con caminos de oro.

En las medidas se puede observar claramente el efecto de la luz, donde la corriente es rápidamente incrementada hasta llegar a una región de saturación, este efecto es asociado a la promoción de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Luego muestra una disminución rápida cuando la fuente de la luz es apagada como se muestra en la Figura 4.28 (a)-(d). Cabe mencionar que existe una diferencia en la región de saturación, dependiente del tipo de muestra, como es observado en las figuras. La explicación para este hecho es aún desconocida; sin embargo, existe una dependencia en la intensidad de fotocorriente producida como será mostrada en adelante.

Para comparar los resultados de la fotocorriente es determinado la fotosensibilidad y esto es a través de la relación entre la fotocorriente en presencia de luz y la corriente en oscuro, la cual es definido como  $f_s = (I_{pc} - I_{dc})/I_{dc}$ , donde  $I_{pc}$  es el máximo valor de la corriente y  $I_{dc}$  es la corriente en oscuro para intervalos de 10 min (Farooqi, Hasan et al. 2020).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

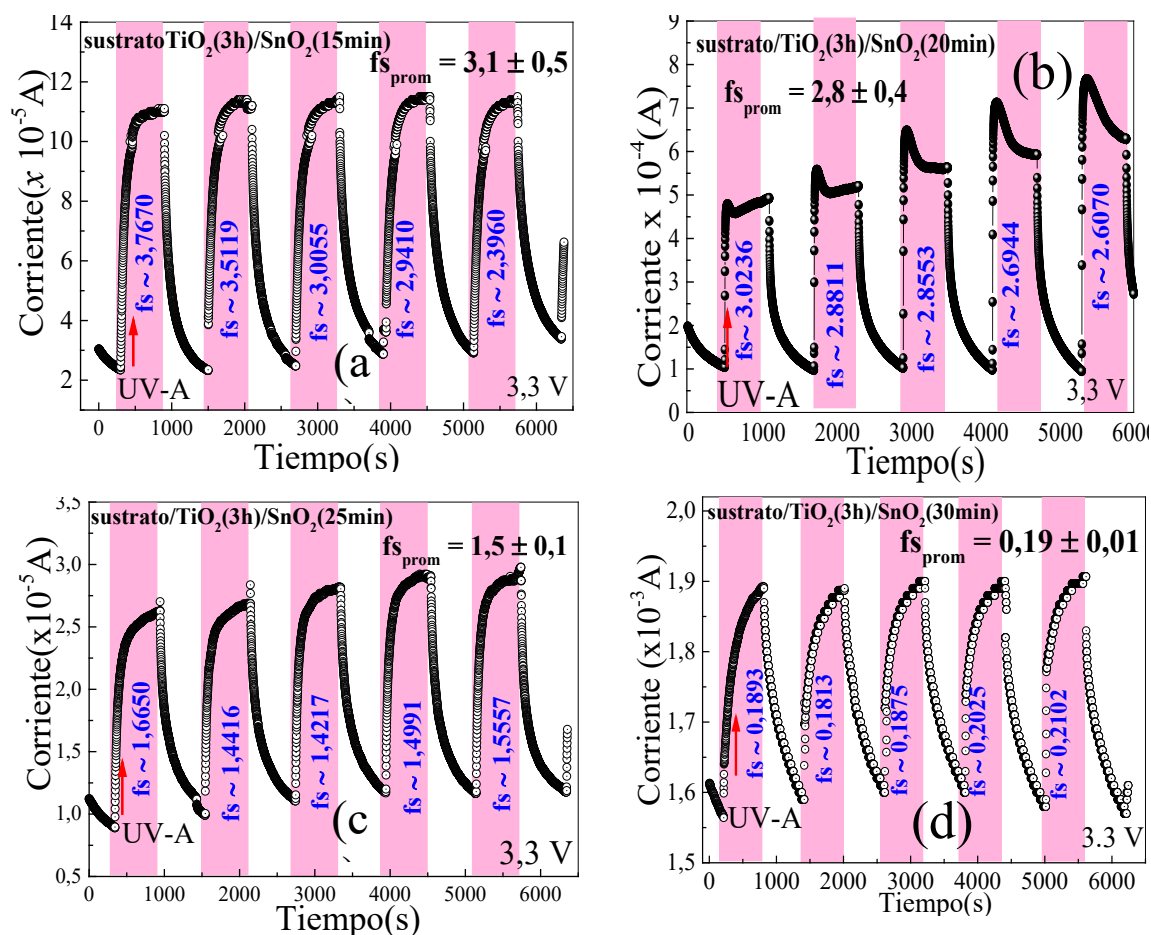


Figura 4.28. (a)-(d) Gráficos de corriente eléctrica en función del tiempo de crecimiento de las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 25 y 30 min).

Una comparación de la fotosensibilidad para toda la serie es mostrada en la Figura 4.29, donde se puede observar que las muestras con menor espesor de SnO<sub>2</sub> presentan un mejor desempeño en comparación con las bicapas cada vez más gruesas, esto para las dos series de muestras [sustrato/SnO<sub>2</sub> (x min)/TiO<sub>2</sub>(3h) y sustrato(TiO<sub>2</sub>(3h)/SnO<sub>2</sub>(x min)]. Este efecto podría estar relacionado al mayor el tiempo de generación y recombinación de electrón-hueco para las películas más finas, lo último podría ser debido a la presencia de defectos como vacancias de oxígeno (Mannaa, Hassan et al. 2017).



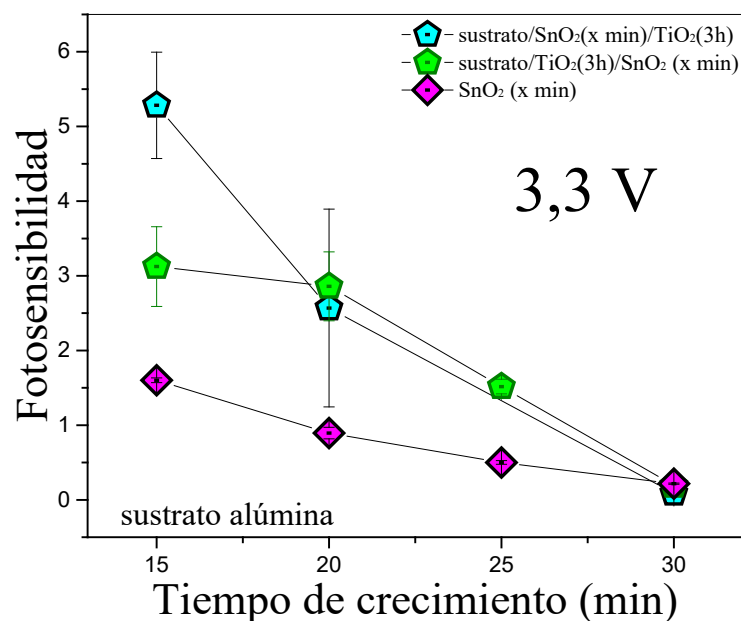


Figura 4.29. Gráfica de fotosensibilidad en función del tiempo de crecimiento para las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> y heteroestructuras sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x=15; 20, 25, 30 min) y sustrato/SnO<sub>2</sub>(x = 15; 20; 30 min) /TiO<sub>2</sub>(3 h).

En la Figura 4.29 también se muestra los resultados obtenidos de la fotosensibilidad de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>, donde se puede observar también una dependencia con el espesor, a su vez la fotosensibilidad de las heteroestructuras se muestra más eficiente que las respuestas de un solo óxido (SnO<sub>2</sub>), lo que sugiere que la capa de TiO<sub>2</sub> está induciendo un aumento en la fotosensibilidad. Una comparación realizada en las películas más finas muestra un aumento en hasta 231 % y 93 % para cuando la película de SnO<sub>2</sub> se encuentra por debajo y encima, respectivamente (esto en comparación con la monocapa). Este resultado podría ser atribuido a la formación de una heterounión, que permite una mejor modulación de corriente a través de la barrera, como sugerido en la literatura (Zappa, Galstyan et al. 2018). Esta heterounión es formada en la interface entre las películas TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>, por donde electrones se transfieren desde TiO<sub>2</sub> a SnO<sub>2</sub> como resultado de una mayor función de trabajo de SnO<sub>2</sub> y la alta afinidad electrónica de TiO<sub>2</sub>, y esta transferencia continuará hasta que la energía de Fermi alcancen el equilibrio; por otra parte TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> son excitados por fotones para producir pares de electrón - hueco que no son recombinados rápidamente y más electrones son transferidos a SnO<sub>2</sub> favoreciendo la fotoconductividad (Lee and Hwang 2005), (Mannaa, Hassan et al. 2017), presentando así una mayor respuesta de fotosensibilidad.

4.2.2.5. Caracterización eléctrica para las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min)

Con el fin de poder determinar el efecto de espesor en las películas delgadas (TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>) y bicapas [sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min)/TiO<sub>2</sub> y sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(x min)] crecidas sobre sustrato de vidrio, se realizaron medidas eléctricas en la configuración de Van der Pauw (Ramadan, Gould et al. 1994), para obtener la resistencia superficial ( $R_{sq}$ ) de las películas.

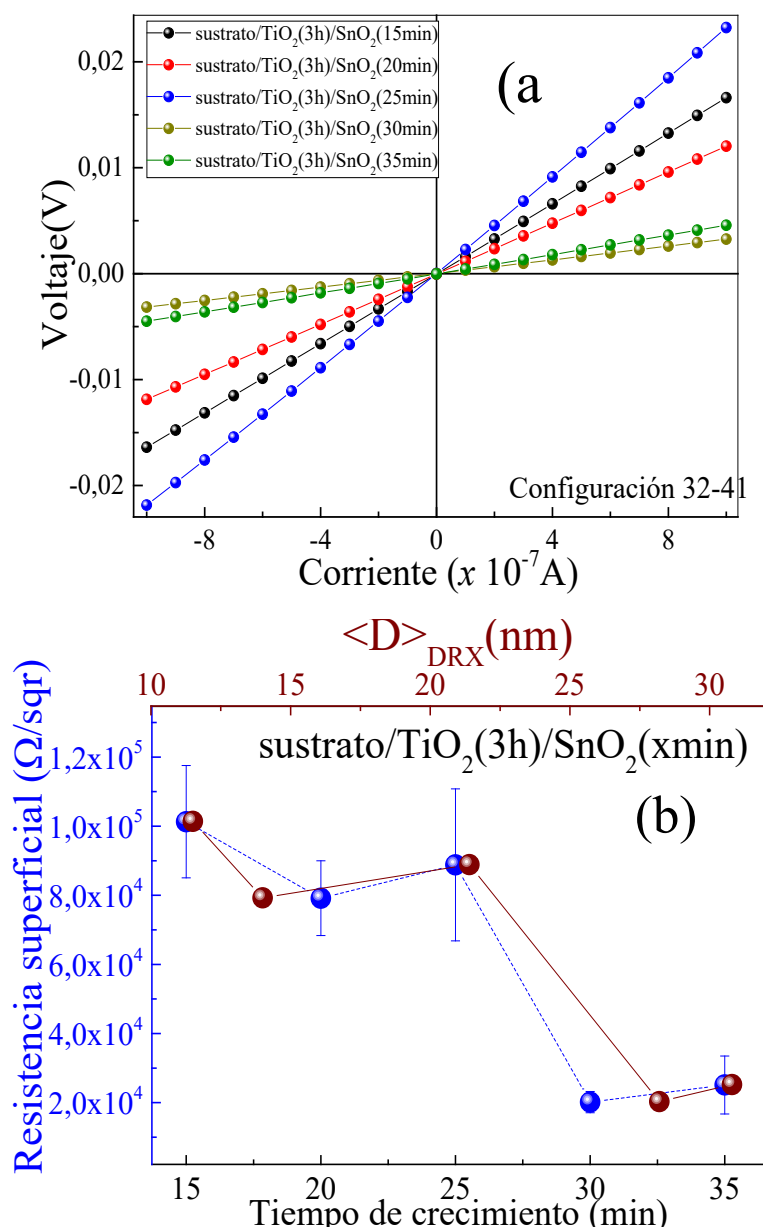


Figura 4.30. (a) Mediciones V-I para las bicapas [sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min)]. (b) Resistencia superficial versus tiempo de crecimiento para bicapas y tamaños medios de los cristalitas.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Para este fin, se utilizó un sistema de medidas eléctricas (sección 3.4.5). Primero se verificó si los contactos eléctricos son óhmicos. Para esto, se realizó medidas de voltaje (V) en función de la corriente (I) en configuración Van der Pauw. En la Figura 4.30 (a) se muestra las gráficas entre voltaje ( $V_{41}$ ) y corriente ( $I_{32}$ )<sup>10</sup>, presentando un comportamiento lineal (Vázquez Arreguín, Frutis et al. 2011).

Tabla 4.15. Resultados de la resistencia superficial de las monocapas y bicapas

Tiempo SnO <sub>2</sub> (min)	<D> <sub>DRX</sub> sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min) (nm)	Resistencia superficial			
		TiO <sub>2</sub> (3;5;7h) -	SnO <sub>2</sub> (xmin) (MΩ/sqr)	sustrato/SnO <sub>2</sub> (x min) /TiO <sub>2</sub> (3h) (KΩ/sqr)	sustrato/TiO <sub>2</sub> (3h) /SnO <sub>2</sub> (x min) (KΩ/sqr)
15	11,5	Resistencia alta	186 ± 20	Resistencia alta	101 ± 16
20	14,0	“	2,9 ± 0,6	“	79 ± 11
25	21,4	“	0,4 ± 0,1	“	89 ± 32
30	28,2	“	1,1 ± 0,3	52,0 ± 28,0	20 ± 6
35	30,8	“	-	18,4 ± 0,4	25 ± 8

Las mediciones de resistencia superficial obtenidas para las películas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min) /TiO<sub>2</sub>(3h) y sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) utilizando el método de Van der Pauw como se describe en la sección 3.4.5 son listadas en la Tabla 4.15. Para las películas de TiO<sub>2</sub> crecidas a diferentes tiempos presentan una resistencia alta, razón por la cual no se encontró una resistencia superficial. Respecto a SnO<sub>2</sub> se observa que para la película más delgada SnO<sub>2</sub> (15 min) presenta una resistencia superficial de 186 ± 20 (MΩ/sqr), el cual disminuye considerablemente conforme aumentamos el tiempo de crecimiento.

Los resultados para las bicapas sustrato/SnO<sub>2</sub> (15; 20 y 25 min) / TiO<sub>2</sub> (3 h) muestran una resistencia superficial muy alta que no se puede medir; sin embargo, los resultados para las bicapas sustrato/SnO<sub>2</sub> (30 y 35 min)/TiO<sub>2</sub>(3 h) muestran una resistencia superficial que tiende a disminuir (ver Tabla 4.15) lo que se asocia con el aumento del espesor de SnO<sub>2</sub>.

Con relación a las bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub> (15; 20; 25; 30; 35 min), la resistencia superficial disminuye con el aumento del tiempo de crecimiento, como es observado en la Figura 4.30 (b); este hecho podría estar asociado al tamaño de los

<sup>10</sup> El significado de  $V_{41}$  y corriente  $I_{32}$  significa que la corriente fue aplicada en las esquinas 3 y 2; y el voltaje medido en las esquinas 4 y 1. (ver Figura 3.15)

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

---

crystalitos  $\langle D \rangle$  de la fase  $\text{SnO}_2$ , como es sugerido en la literatura (Aragón, Aquino et al. 2017) (Kulkarni, Schulz et al. 1999) (Eshaghi and Graeli 2014), (Vilca-Huayhua, Paz-Corrales et al. 2020). Con el objetivo de desvendar esta hipótesis, una comparación de la resistencia superficial y el tamaño medio del cristalito  $\langle D \rangle$ <sup>11</sup> de la capa  $\text{SnO}_2$  es presentado en la Figura 4.30 (b), lo cual muestra una buena correlación entre ambos.

---

<sup>11</sup> Determinado a partir del análisis de datos DRX (sección 4.2.2.1)

### 4.3. PRUEBAS DE SENSIBILIDAD

Con el objetivo de mostrar la sensibilidad de las muestras, a la presencia de un gas y mostrar su viabilidad como sensores de gases, en la presente sección serán realizadas medidas de sensibilidad en presencia del gas etanol ( $C_2H_5OH$ ) y gas licuado de petróleo (GLP). En la Figura 4.31 (a) se muestra el sustrato utilizado para las pruebas de sensibilidad, el cual es formado por sustratos de alúmina ( $Al_2O_3$ ) [Figura 4.31 (a)] con caminos de oro, lo último fue para mejorar los contactos metal-oxido. Cabe también mencionar que fueron utilizadas películas de  $SnO_2$ , crecida sobre sustrato de vidrio y alúmina para comparación. Para evitar depender de una temperatura de trabajo, todas las mediciones de sensibilidad se realizaron a la temperatura ambiente. Lo que haría de este sistema prometedor para diversas aplicaciones, como sensores en dispositivos móviles.

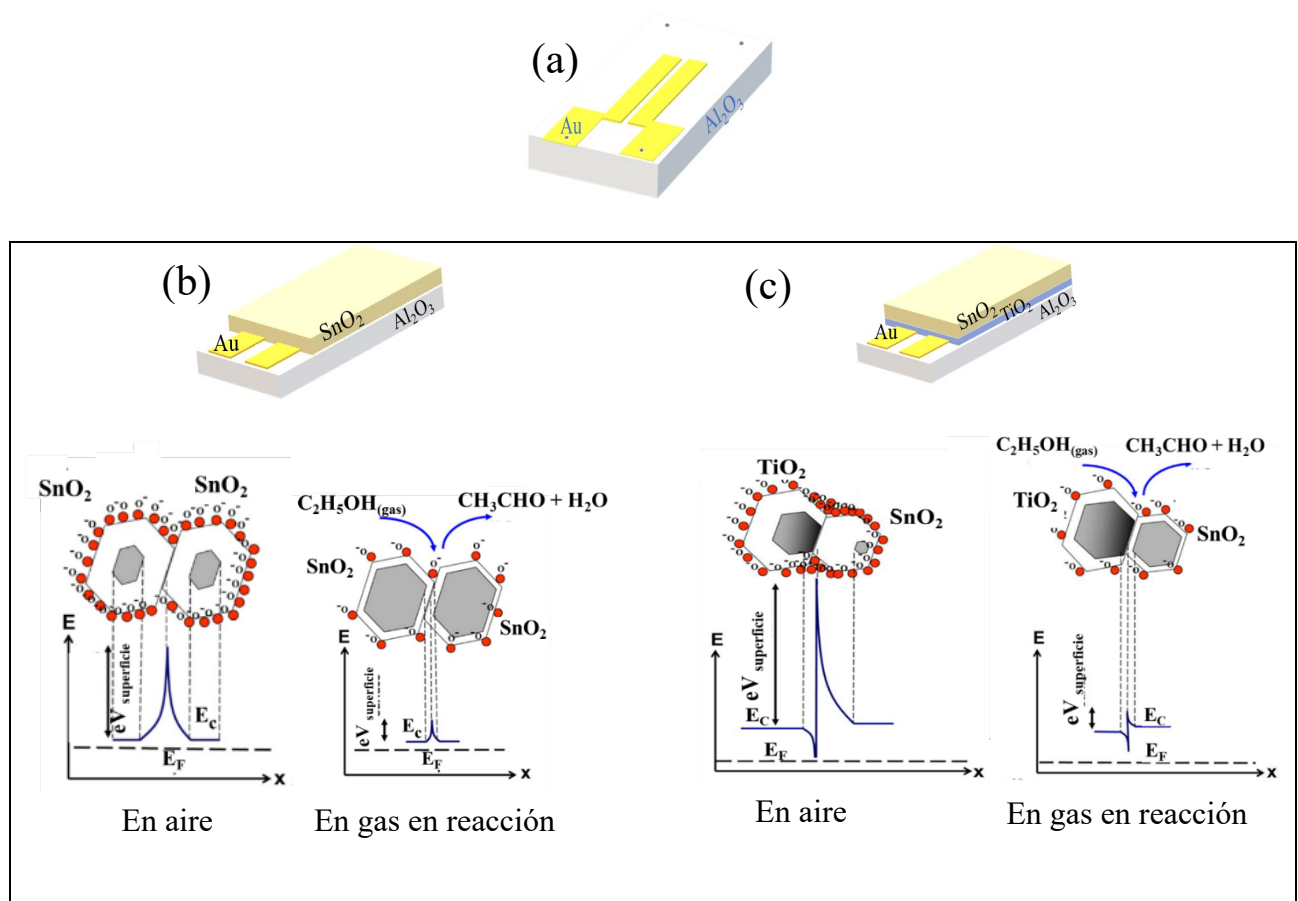


Figura 4.31. (a) Sustrato de alúmina. (b) Crecimiento de las películas  $SnO_2$  (15; 20; 25; 30 min), (c) Bicapas sustrato/  $TiO_2$ (3 h) / $SnO_2$ (15; 20; 25; 30 min). En la parte de abajo de (b) y (c) es colocado una representación esquemática de una estructura de grano electrónico de  $SnO_2$  y heteroestructura sustrato/ $TiO_2$ / $SnO_2$  respectivamente en atmosfera ambiental y en exposición al gas reductor. Figuras adaptadas de la referencia (Larin, Womble et al. 2016).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

---

SnO<sub>2</sub> es conocido como un buen sensor a gases reductores (Yeh, Hwang et al. 2004), y el mecanismo para detectar el gas objetivo (como en caso de este trabajo el etanol y GLP) es realizado mediante una reacción redox entre las moléculas del gas y el material semiconductor producidas en la superficie de los granos que componen la película. Dicho esto podemos mencionar que la presencia del aire, el oxígeno se adsorbe en la superficie formando una barrera de potencial como se observa en las Figuras 4.31 (b), esta interacción entre las moléculas de oxígeno y el metal óxido semiconductor forman especies de oxígeno cargados (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>) por la captura de electrones de la banda de conducción y esto provocará un aumento de la resistencia del material; cuando el material sensor es expuesto a un gas reductor, esta reaccionará con los iones de oxígeno adsorbido, lo cual liberará los electrones atrapados de vuelta el material semiconductor lo que dará como resultado en una disminución de la barrera de potencial y la resistencia como observamos en las Figuras insertadas abajo derecha de 4.31 (b) (Lin, Lv et al. 2019).

En el caso de una heteroestructura de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> además de la descripción anterior, se forma una heterounión y debido a que SnO<sub>2</sub> presenta una función de trabajo más alto que TiO<sub>2</sub> hace que electrones libres migren desde TiO<sub>2</sub> hacia SnO<sub>2</sub> provocando una zona enriquecida de electrones en el lado de SnO<sub>2</sub>, lo cual es maximizado la adsorción de oxígeno en esa región, lo que conducirá a la formación de un potencial de contacto en el límite de los dos materiales semiconductores y esto hace que se amplifique el atrapamiento de más electrones libres en la superficie, lo cual aumenta la resistencia del material; una representación a ello se muestra en la figura insertada abajo izquierda de la Figura 4.31 (c); en este sistema de heteroestructura existe más oxígeno disponible para las reacciones en la superficie y más electrones libres son liberados al material semiconductor cuando es expuesto a un gas reductor lo cual se amplifica la respuesta con respecto a un solo óxido (Larin, Womble et al. 2016), (Jia, Dong et al. 2018); este hecho es representado en la Figura abajo derecha de 4.31 (c).

Las pruebas de sensibilidad de las películas muestran una variación en la resistencia ( $\Omega$ ) en función del tiempo (s), la sensibilidad es un parámetro considerado para definir el desempeño de los sensores de gas y el valor más alto mostrado para este parámetro se consideró el mejor desempeño como sensor; la sensibilidad al gas se define como  $R_a/R_g$  ( $R_a$  es la resistencia eléctrica en aire atmosférico y  $R_g$  es la resistencia eléctrica en presencia del gas de reacción) (Deng 2019).

### 4.3.1. Pruebas sensoriales para el gas etanol ( $C_2H_5OH$ )

Es utilizada la película de  $SnO_2$  (15 min) crecida en sustrato de alúmina para pruebas de sensibilidad variando la concentración del gas etanol [Ver Figura 4.32 (a)]; primeramente fue introducido aire durante  $\sim 500$  s, posteriormente se introdujo etanol con una concentración de 11,1 ppm dentro de la cámara de sensibilidad para gases estáticos (mecanismo discutido en la sección 3.4.7.2), la película es expuesta al gas etanol durante  $\sim 600$  s, para luego introducir aire atmosférico  $\sim 700$  s, encontrando los parámetros de sensibilidades que fueron de 1,097 para 11,1 ppm; 1,102 para 22,2 ppm; 1,112 para 33,3 ppm; 1,120 para 44,4 ppm; 1,120 para 55,5 ppm; 1,122 para 66,6 ppm; como se observa en la Figura 4.32 (b) la sensibilidad aumenta linealmente hasta una concentración de 44,4 ppm; arriba de esa concentración presenta una razón de sensibilidad diferente, una posible explicación de este efecto podría estar correlacionado con la saturación del sensor, donde sitios activos son saturados debido a la formación de varias capas de moléculas de gas en la superficie, como sugerido en la literatura (Onkar, Raghuwanshi et al. 2020), (Camagni, Faglia et al. 1996).

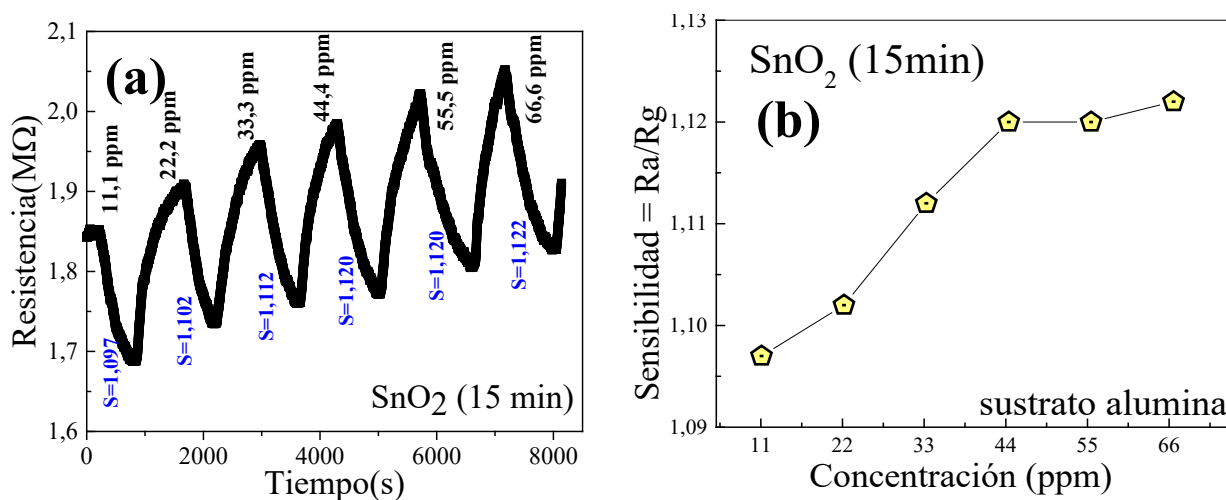


Figura 4.32. (a) Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de  $SnO_2$  crecida por 15 min en sustrato de alúmina. (b) Parámetro de sensibilidad en función de la concentración de etanol.

Seguidamente con el fin de estudiar la dependencia con el tiempo de deposición de la película<sup>12</sup>, una concentración de 33,3 ppm fue utilizada. En las Figuras 4.33 (a)-(d)

<sup>12</sup> Consecuentemente con el espesor de las películas.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

muestran el comportamiento de la resistencia en función del tiempo para las películas de SnO<sub>2</sub> (15; 20; 25 y 30 min) crecidas en sustratos de vidrio a la presencia de gas etanol.

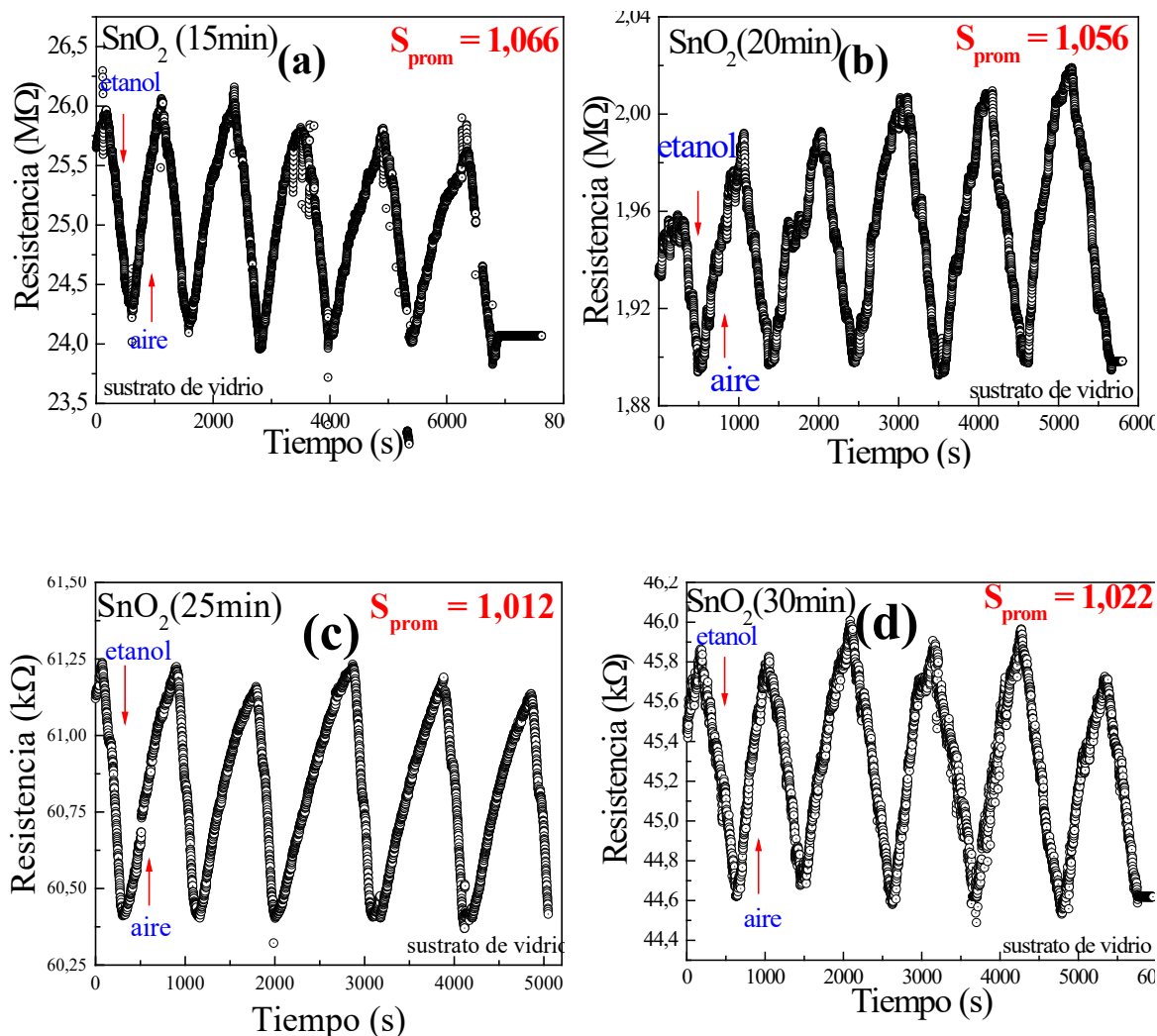


Figura 4.33. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> crecidas sobre sustrato de vidrio en tiempos de (a) 15, (b) 20, (c) 25 y (d) 30 min en ambiente de gas etanol a 33,3 ppm a temperatura ambiente.

Las respuestas de sensibilidad encontradas fueron 1,066; 1,056; 1,012 y 1,022 para las películas crecidas durante 15; 20; 25 y 30 min, respectivamente. Para estas pruebas la película más delgada SnO<sub>2</sub> (15 min) muestra el mejor resultado y esto estaría asociado con una mayor cantidad de defectos (como vacancias de oxígeno), esperado en las películas más delgadas, los cuales pueden aumentar la densidad de carga y mejorar la respuesta de las películas más delgadas.



#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Con la finalidad de mejorar el contacto metal-óxido las películas fueron crecidas en sustrato de alúmina para las pruebas de sensibilidad [ $\text{SnO}_2$ (15; 20; 25 y 30 min)]. Como se puede observar la señal / ruido fue mejorada.

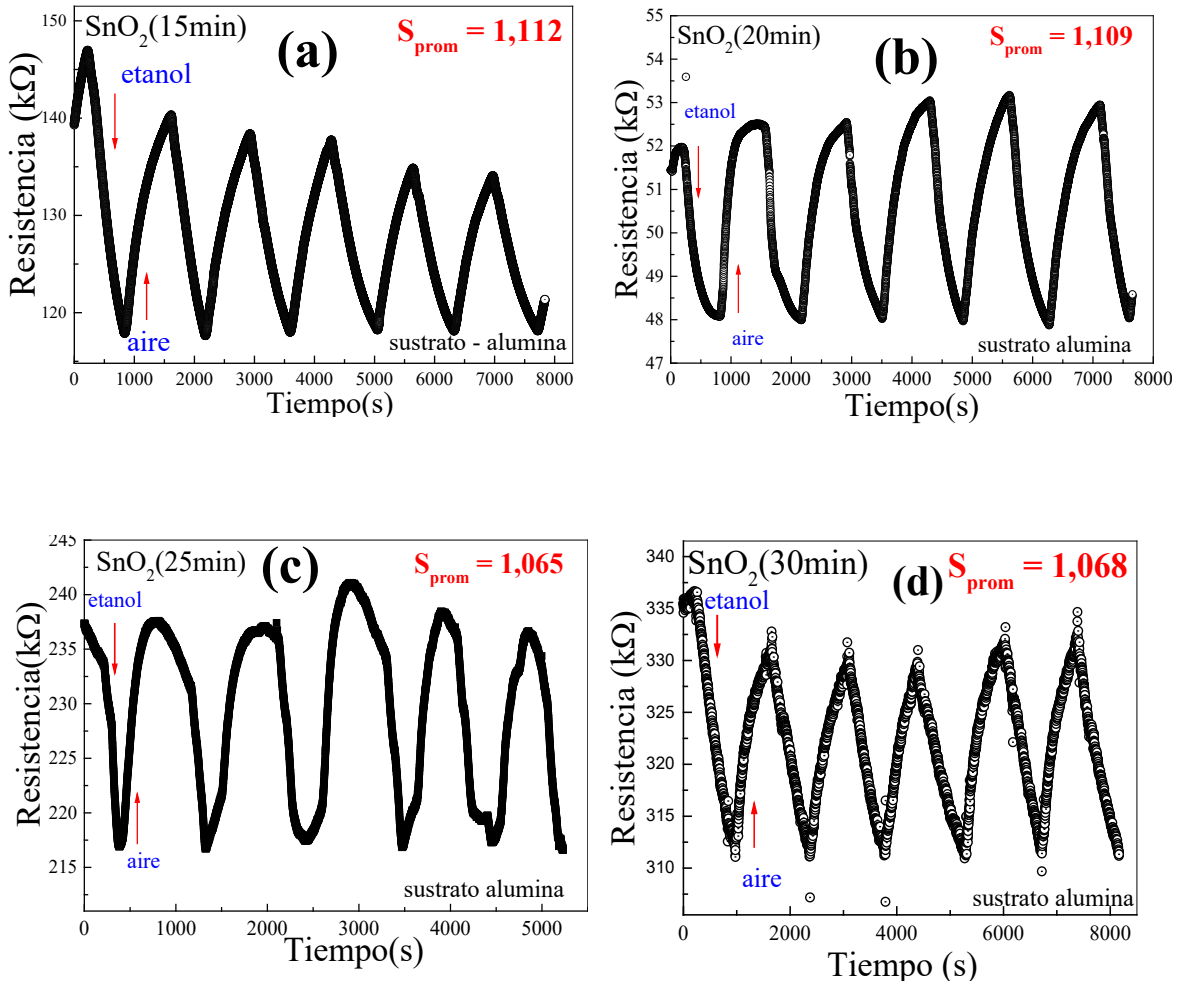


Figura 4.34. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de  $\text{SnO}_2$  crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) 15, (b) 20, (c) 25 y (d) 30 min en ambiente de etanol a 33,3 ppm a temperatura ambiente.

En las Figuras 4.34 (a)-(d) muestran el cambio de las resistencias en función al tiempo de las películas  $\text{SnO}_2$  crecidas en sustratos de alúmina, encontrando así una sensibilidad de 1,112; 1,109; 1,065 y 1,068 que corresponde a las películas crecidas a 15; 20; 25 y 30 min, respectivamente. Podemos percibir que para las películas crecidas sobre sustratos de alúmina al igual que las películas en sustratos de vidrio la sensibilidad muestra una tendencia a disminuir con el aumento del tiempo de crecimiento. La

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

sensibilidad de las películas crecidas sobre sustrato de alúmina es ligeramente mayor que en las de sustrato de vidrio (ver Figura 4.35).

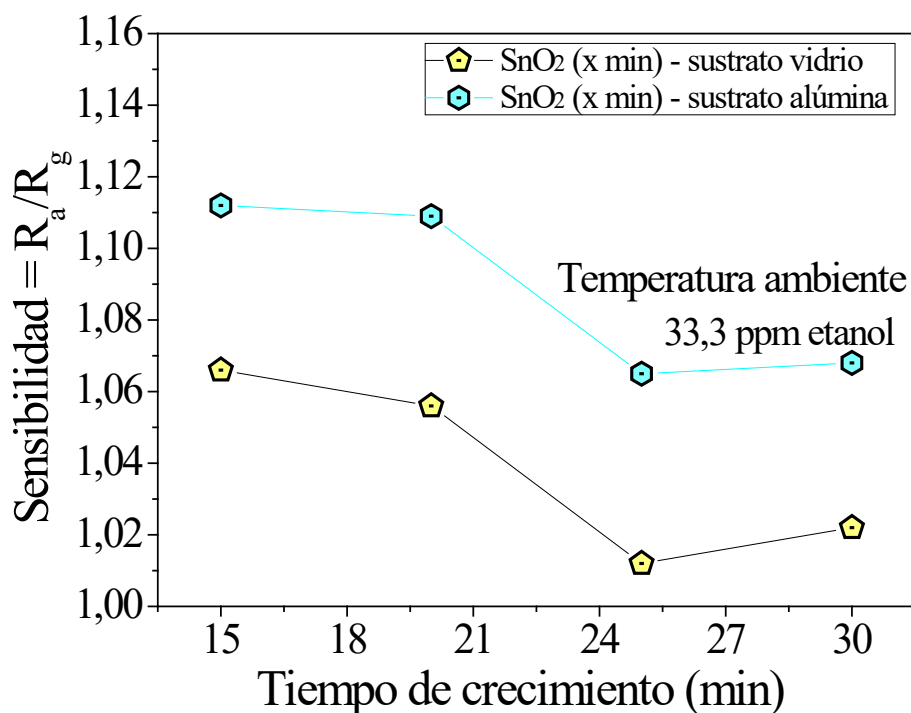


Figura 4.35 Comparación del parámetro de sensibilidad en función del tiempo de crecimiento de las películas SnO<sub>2</sub> (15; 20; 25 y 30 min) crecidas en sustrato de vidrio y alúmina en ambiente de etanol a temperatura ambiente.

Seguidamente se presentan los resultados de resistencia a temperatura ambiente en las Figuras 4.36 (a)-(d), donde se muestran la variación de la resistencia en función del tiempo para las bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub> (x = 15; 20; 25 y 30 min) crecidas en sustrato de alúmina, con una concentración de gas etanol de 33,3 ppm. Los parámetros de sensibilidad encontrados son 1,455; 1,242; 1,161 y 1,046 para tiempos de crecimiento de 15; 20; 25 y 30 min respectivamente. La sensibilidad disminuye conforme aumenta el tiempo de crecimiento como es observado en la Figura 4.37 al igual que las respuestas de las películas delgadas SnO<sub>2</sub>, en donde se sugiere que el espesor de la película influye en la respuesta de detección. En la literatura también es reportado que para tener una alta respuesta del sensor semiconductor, la ganancia de electrones debido a la quimisorción de oxígeno, debe estar cerca al espesor de la película delgada, siendo este espesor medido por el ancho de los contactos intergranulares entre partículas adyacentes de SnO<sub>2</sub> (Gomes 2017).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

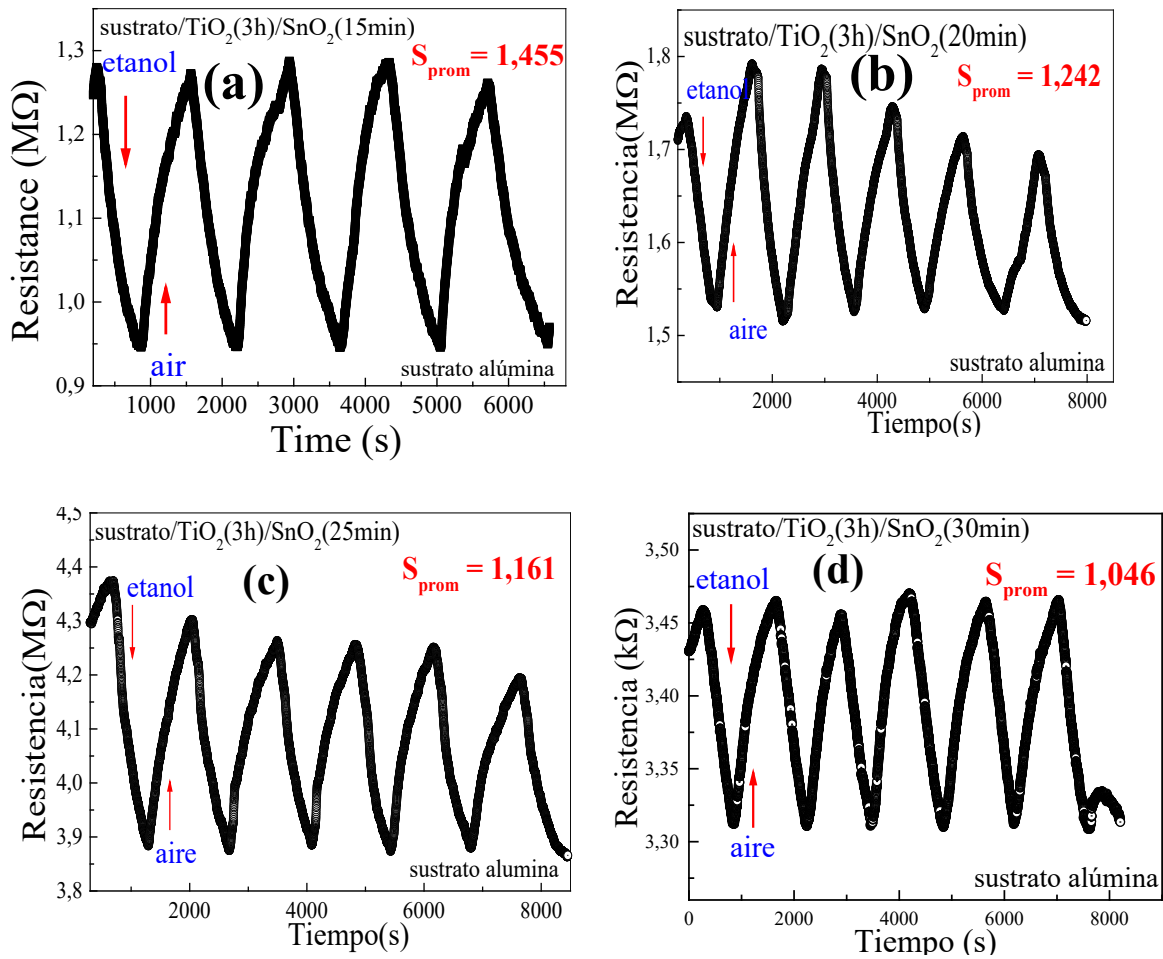
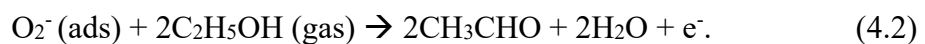


Figura 4.36. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas de bicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempo de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min a 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.

Es observado además que la sensibilidad en las bicapas (sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>) exhiben una respuesta superior a las monocapas SnO<sub>2</sub>; esta variación del parámetro de sensibilidad en la bicapa existe una mejor modulación de corriente a través de la barrera de heterounión (Larin, Womble et al. 2016). En la Figura 4.37 muestra que la bicapa sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(15 min) es más sensible en un ~ 31 % comparado con la película delgada de SnO<sub>2</sub> (15 min), lo que sugiere que TiO<sub>2</sub>(3 h) está induciendo a un aumento en la sensibilidad. El mecanismo principal de detección de gas es la cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie, para reaccionar con el gas etanol y liberar electrones (e<sup>-</sup>) al material, modificando la resistencia, este mecanismo es representado por la ecuación:



#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

Por otro lado está el mecanismo de la heterounión que se forma en la interfaz de la heteroestructura, donde los electrones son transferidos desde  $\text{TiO}_2$  hacia  $\text{SnO}_2$  creándose más electrones en la superficie de  $\text{SnO}_2$  adsorbiendo más moléculas de oxígeno y que la sensibilidad aumenta debido al cambio significativo de la resistencia en las bicapas (Yeh, Hwang et al. 2004).

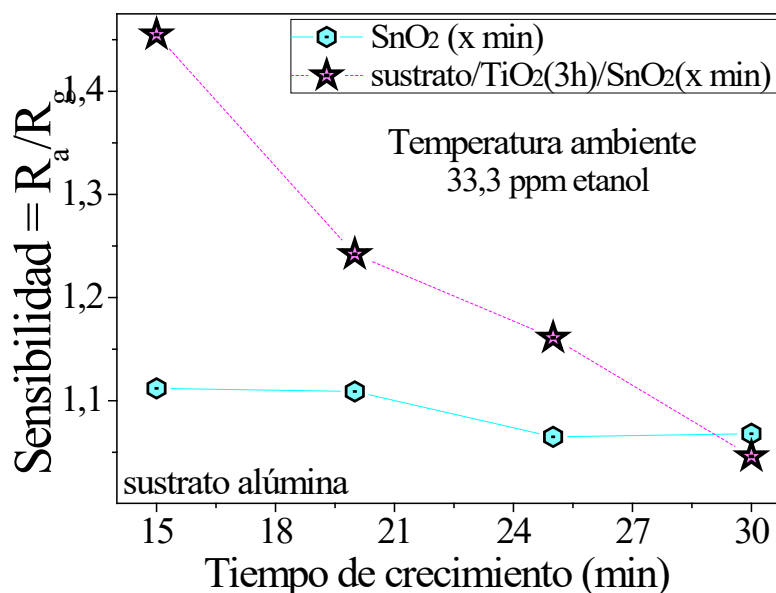


Figura 4.37. Comparación de la sensibilidad de las películas  $\text{SnO}_2$  (x min) crecidas en sustratos de vidrio y alúmina y las películas sustrato/ $\text{TiO}_2$ (3 h) / $\text{SnO}_2$ (x min) crecidas en alúmina en presencia de 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.

#### 4.3.2. Pruebas sensoriales para el gas GLP

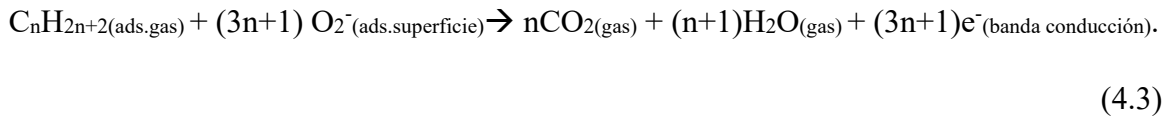
El gas licuado de petróleo (GLP) tiene una composición de varios componentes químicos como propano, isobutano, isobuteno, n-butano y trans-n-butano (Thomas, PrasannaKumari et al. 2020); este compuesto es utilizado para sensar con las películas  $\text{SnO}_2$  y bicapas sustrato/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$  crecidas en sustratos de alúmina. Así como en el ítem anterior, cuando las películas son expuestas al aire, en la superficie se adsorbe oxígeno a través de la transferencia de electrones de la banda de conducción resultando en especies iónicas de oxígeno como  $\text{O}_2^-$ , que predomina a bajas temperaturas; esta especie aniónica adsorbida en la superficie de la película lo que hace que se incremente la resistencia (Srivastava, Lakshmikumar et al. 2007) [ver Figuras 4.38 (a)-(d)].

El GLP a sensar es representado por la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , donde para el propano  $n=3$ , butano  $n=4$  y otras pequeñas concentraciones de hidrocarburos; los cuales son agentes reductores; la interacción del GLP con los iones del oxígeno adsorbido

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

---

resulta en liberación de electrones atrapados incrementándose así la concentración de portadores en la banda de conducción de la película que da como resultado la disminución de la resistencia del material sensor. La reacción del GLP con los oxígenos adsorbidos es representada por la ecuación siguiente (Thomas, PrasannaKumari et al. 2020):



Para las películas SnO<sub>2</sub> (x min) y bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas en sustrato de alúmina, fueron determinadas sus parámetros de sensibilidad en presencia del gas (GLP) utilizando una cámara de sensibilidad de flujo dinámico (ver Figura 3.17 descrita en la sección 3.4.7.1); medido a un flujo dinámico constante del gas, la película sensora estuvo en presencia del gas GLP durante ~ 1300 s y otros ~ 1300 s en aire atmosférico, al ingresar el gas GLP la resistencia disminuye como se observa en las Figuras 4.38 y 4.39 que están coloreadas de color amarillo, y cuando se ingresa aire, indicados de color turquesa, la resistencia se incrementa.

En la detección de GLP a temperatura ambiente, las moléculas adsorbidas en la superficie de la película liberan los electrones al material, lo que ocasiona un incremento de electrones en la banda de conducción por lo tanto la resistencia disminuye; al ingresar aire atmosférico en la cámara de sensibilidad con el objetivo de desplazar el gas GLP donde la resistencia debe retornar a su estado inicial (Thomas, PrasannaKumari et al. 2020). En la Figura 4.38 (a)-(d) muestra la respuesta de la resistencia de las películas SnO<sub>2</sub>, encontrando los parámetros de sensibilidad de 1,1071; 1,0410; 1,0203 y 1,0125 que corresponde a las películas 15; 20; 25 y 30 min respectivamente, resultando una disminución de la sensibilidad conforme aumenta el tiempo de crecimiento de la película.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

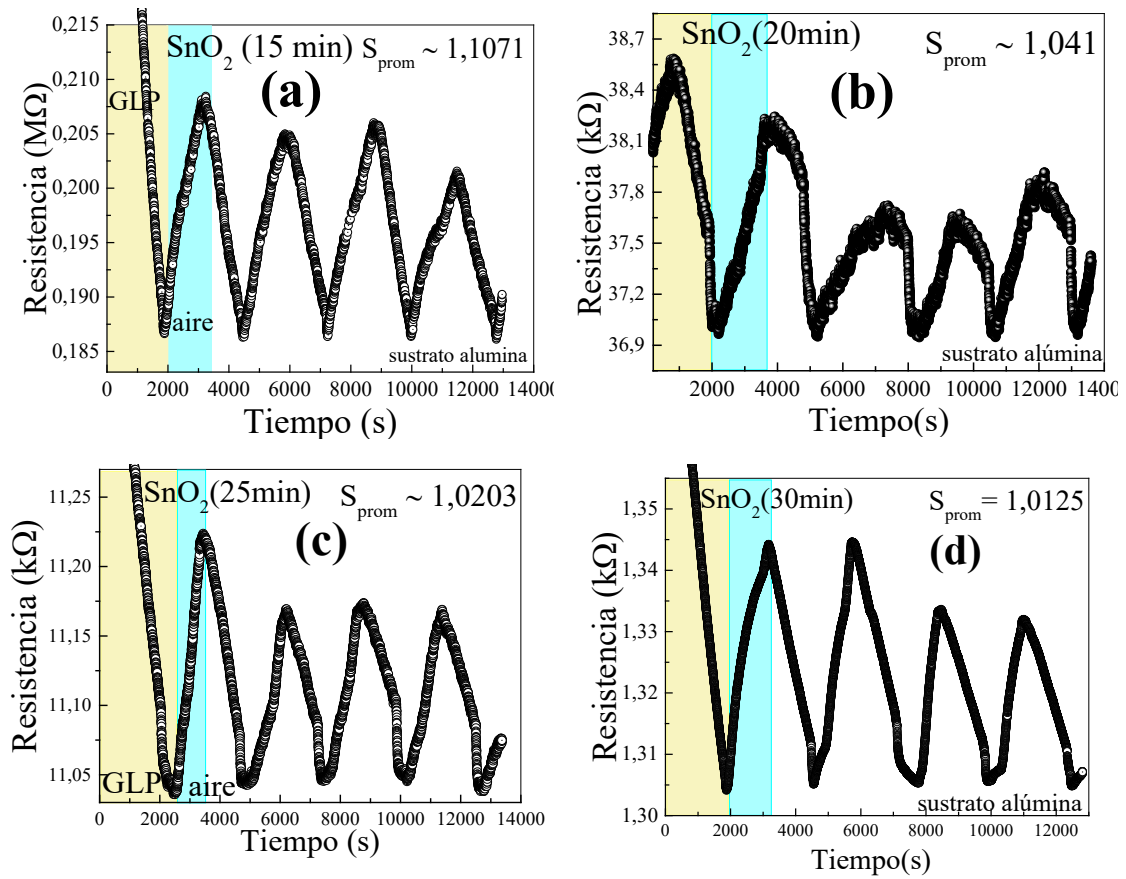


Figura 4.38. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min en ambiente de 33,3 ppm de etanol a temperatura ambiente.

En la Figura 4.39 (a)-(d) muestran las respuestas sensoriales de las bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub>(x min) con parámetros de sensibilidad de 1,2337; 1,1727; 1,3009 y 1,348 que corresponde a las películas de 15; 20; 25 y 30 min, respectivamente; se observa una tendencia a aumentar el parámetro de sensibilidad conforme aumenta el espesor de la película, para la bicapa de sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h)/SnO<sub>2</sub>(30 min) su parámetro de sensibilidad es ~ 33% en comparación de la película SnO<sub>2</sub>(30 min), lo cual indica una mejor sensibilidad para las bicapas; por lo que es notorio la contribución de la película delgada de TiO<sub>2</sub>(3 h) al ceder electrones a la película de SnO<sub>2</sub> una vez formado la heterounión; el espesor de las películas influye en la respuesta sensorial donde la región debe estar llena de electrones debido a la adsorción de oxígeno en la superficie (Gomes 2017).

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

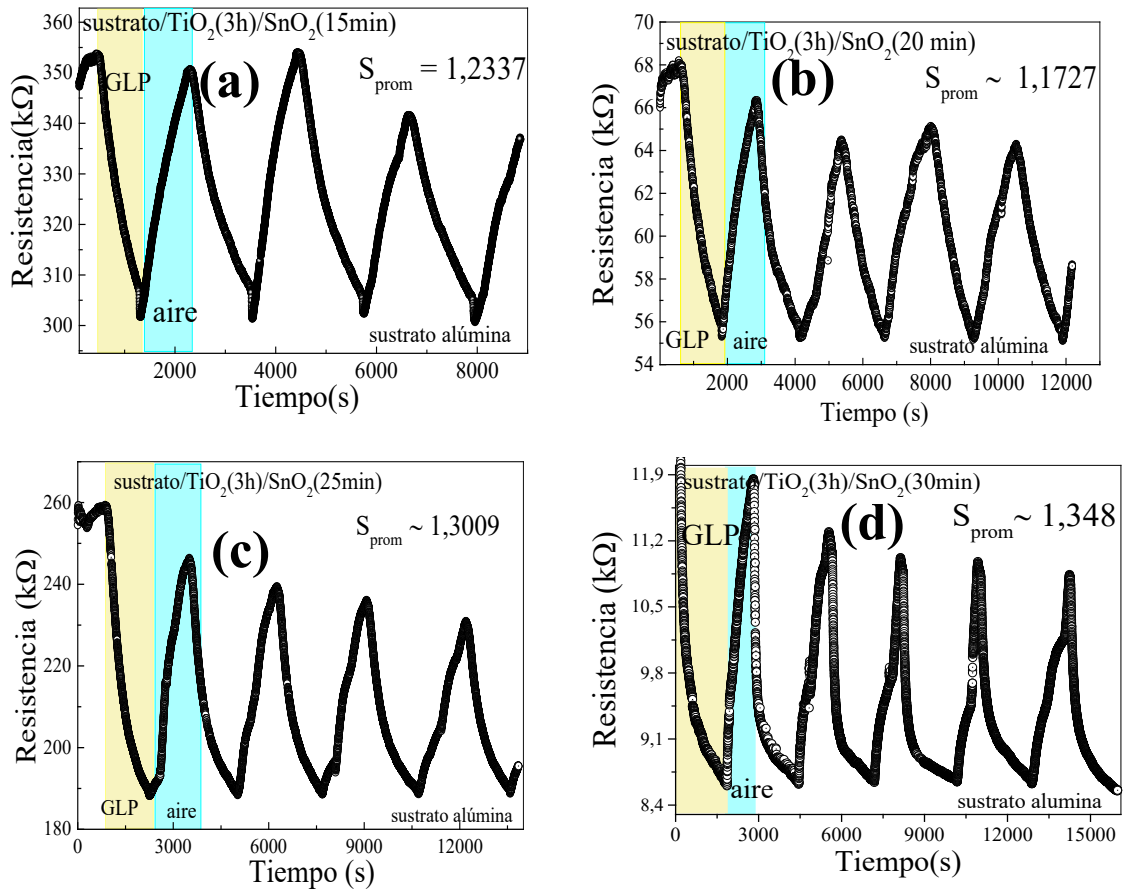


Figura 4.39. Respuesta de resistencia eléctrica de las películas sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas sobre sustrato de alúmina en tiempos de (a) x = 15, (b) x = 20, (c) x = 25 y (d) x = 30 min, en presencia de un flujo dinámico del gas GLP a temperatura ambiente.

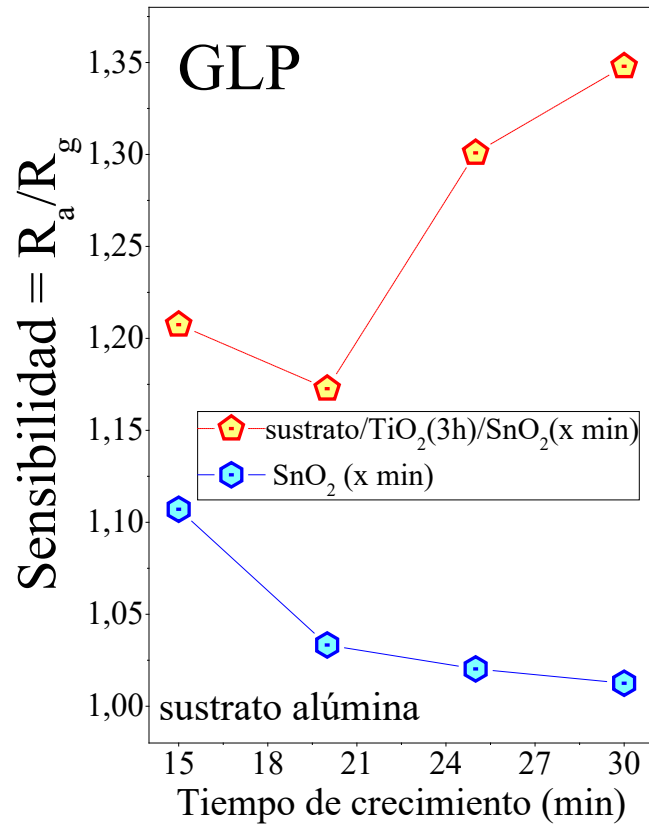


Figura 4.40. Comparación de la sensibilidad de las películas SnO<sub>2</sub>(x min) y sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min) crecidas en alúmina en presencia del gas GLP a temperatura ambiente.

En la Figura 4.40 se muestra los resultados de la sensibilidad de la película de SnO<sub>2</sub> y bicapa sustrato/TiO<sub>2</sub>(3 h) /SnO<sub>2</sub>(x min); esto con la finalidad de comparar los resultados y apreciar la contribución de TiO<sub>2</sub> en la respuesta de sensibilidad con gas de GLP en la bicapa. Se puede percibir una diferencia en las respuestas sensoriales de la bicapa sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> en función del tiempo de crecimiento, hacia etanol y gas GLP [ver Figura 4.37 y Figura 4.40]; este resultado es inesperado, y su estudio podría ser abordado con más detalle en trabajos futuros.



# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES

- Fueron determinados los parámetros de crecimiento de las heteroestructuras sustrato/TiO<sub>2</sub>(3h) /SnO<sub>2</sub>(x min) y sustrato/SnO<sub>2</sub>(x min)/TiO<sub>2</sub>(3 h) como consecuencia del estudio de las películas delgadas TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> variando parámetros como presión de trabajo y tiempos de crecimiento. Lo cual es corroborado por medidas de difracción de rayos X que confirma la presencia de las dos fases (anatasa de TiO<sub>2</sub> y rutilo de SnO<sub>2</sub>) luego de realizar tratamientos térmicos.
- En los estudios de Raman para TiO<sub>2</sub> (5 h) que fue crecida variando presión de trabajo, el modo principal E<sub>g</sub> tiene una tendencia a disminuir a menor número de onda con el aumento del volumen de la celda unitaria y esto sugiere que las películas tienen un efecto de tracción lo cual es confirmado por los resultados obtenidos por difracción de rayos X; lo mismo ocurre para TiO<sub>2</sub> variando tiempo de crecimiento.
- Fueron estimados los espesores de las películas (TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>) mediante el método de las envolventes, donde tiende a un incremento con el tiempo de crecimiento y con la disminución de la presión de trabajo (más vacío). Mediante el método de Tauc es determinado el gap de energía donde para TiO<sub>2</sub> es ~ 3,3 eV y para SnO<sub>2</sub> hay una disminución del gap óptico con el espesor de la película; en las bicapas el gap de energía para transición directa fue encontrado ~ 3,7 eV y para transición indirecta alrededor de ~ 3,2 eV.
- Medidas eléctricas por el método de Van der Pauw muestran una disminución en la resistencia superficial con el incremento del tiempo de crecimiento. Las bicapas sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> presentan una resistencia superficial menor en ~ 77 % en comparación con las películas SnO<sub>2</sub>. En las medidas de fotosensibilidad, las

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

bicapas crecidas por 15 minutos de la fase de SnO<sub>2</sub> presentan mayor fotosensibilidad en comparación con las películas gruesas y las películas de SnO<sub>2</sub>.

- Es observado que la respuesta de detección más alta al gas etanol corresponde para la heteroestructura más delgada [alúmina/TiO<sub>2</sub>(3h)/SnO<sub>2</sub>(15min)]. En cambio, la heteroestructura alúmina/TiO<sub>2</sub> (3h)/SnO<sub>2</sub>(30 min) muestra mayor respuesta de detección al gas GLP. Además, la respuesta de detección a los gases etanol y GLP de una heteroestructura, es mayor con respecto a un solo óxido, por tanto, la unión de dos semiconductores de tipo n mejora sus propiedades eléctricas y de sensibilidad en comparación con las películas semiconductoras individuales.

### 5.2. RECOMENDACIONES

Para comprender mejor los resultados analizados en este trabajo sugerimos lo siguiente:

- Realizar medidas del Efecto Hall para determinar la cantidad de portadores que existe tanto en los óxidos individuales (SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) y en las heteroestructuras.

## 6. REVISION BIBLIOGRÁFICA

Abazari, R., A. R. Mahjoub, L. A. Saghatforoush and S. Sanati (2014). "Characterization and optical properties of spherical WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized via the reverse microemulsion process and their photocatalytic behavior." Materials letters **133**: 208-211.

Abdullah, N., N. Ismail and D. Nuruzzaman (2018). Preparation of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films using thermal oxidation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing.

Adam, R. and C. Robertson (2003). Screen Printing, Thames & Hudson.

Ahmed, A. S., M. Singla, S. Tabassum, A. H. Naqvi and A. Azam (2011). "Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles." Journal of luminescence **131**(1): 1-6.

Ali, M., C. Y. Wang, C.-C. Röhlig, V. Cimalla, T. Stauden and O. Ambacher (2008). "NO<sub>x</sub> sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by MOCVD." Sensors and Actuators B: Chemical **129**(1): 467-472.

Alvarez Solis, M. D. C. (2021). "Crecimiento y caracterización de películas delgadas de Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> obtenidas por pulverización catódica (Sputtering) y su aplicación como sensor de GLP."

Aquino, J., F. Aragón, D. Pacheco-Salazar and J. Coaquira (2021). "Influence of Dy doping on the structural, vibrational, optical, electronic, and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles." Journal of Nanoparticle Research **23**(4): 1-13.

Aquino, J. C., F. H. Aragón, J. A. Coaquira, X. Gragens, V. A. Chitta, I. Gonzales, W. A. Macedo and P. C. Morais (2017). "Evidence of Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> coexistence in chromium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: a structural and magnetic study." The Journal of Physical Chemistry C **121**(39): 21670-21677.

Aragón, F., J. Aquino, N. Gomes, J. Ardisson, S. da Silva, D. Pacheco-Salazar and J. Coaquira (2017). "Characterization of polycrystalline SnO<sub>2</sub> films deposited by DC sputtering technique with potential for technological applications." Journal of the European Ceramic Society **37**(10): 3375-3380.

Aragón, F., J. Coaquira, L. Nagamine, R. Cohen, S. da Silva and P. Morais (2015). "Thermal-annealing effects on the structural and magnetic properties of 10% Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a polymer precursor method." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **375**: 74-79

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Aragón, F. F. H., J. D. Ardisson, J. C. R. Aquino, I. Gonzalez, W. A. A. Macedo, J. A. H. Coaquira, J. Mantilla, S. W. da Silva and P. C. Morais (2016). "Effect of the thickness reduction on the structural, surface and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films." Thin Solid Films **607**: 50-54.

Astinchap, B., R. Moradian and K. Gholami (2017). "Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO<sub>2</sub> thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers." Materials Science in Semiconductor Processing **63**: 169-175.

Ayeshamariam, A., S. Ramalingam, M. Bououdina and M. Jayachandran (2014). "Preparation and characterizations of SnO<sub>2</sub> nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **118**: 1135-1143.

Brander, R. (1972). "A review of the merits of direct and indirect gap semiconductors for electroluminescence devices." Review of Physics in Technology **3**(3): 145.

Brinker, C., A. Hurd, P. Schunk, G. Frye and C. Ashley (1992). "Review of sol-gel thin film formation." Journal of Non-Crystalline Solids **147**: 424-436.

Camagni, P., G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia and G. Sberveglieri (1996). "Photosensitivity activation of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors at room temperature." Sensors and actuators B: Chemical **31**(1-2): 99-103.

Caramazana, P., P. Dunne, M. Gimeno-Fabra, J. McKechnie and E. Lester (2018). "A review of the environmental impact of nanomaterial synthesis using continuous flow hydrothermal synthesis." Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **12**: 57-62.

Casagrande, S. P. and R. C. Blanco (2004). "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas." Revista de la facultad de ciencias de la UNI **9**.

Chen, X. and S. S. Mao (2007). "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." Chemical reviews **107**(7): 2891-2959.

Choi, H. C., Y. M. Jung and S. B. Kim (2005). "Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles." Vibrational Spectroscopy **37**(1): 33-38.

Da Rosa, E. L. S. (2013). "Kinetic effects of TiO<sub>2</sub> fine particles and nanoparticles aggregates on the nanomechanical properties of human neutrophils assessed by force spectroscopy." BMC biophysics **6**(1): 1-10.

Deng, Y. (2019). Sensing mechanism and evaluation criteria of semiconducting metal oxides gas sensors. Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing, Springer: 23-51.

Di Giulio, M., G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella and P. Siciliano (1995). "SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensor prepared by rf reactive sputtering." Sensors and Actuators B: Chemical **25**(1-3): 465-468.

Downs, R. T. and M. Hall-Wallace (2003). "The American Mineralogist crystal structure database." American Mineralogist **88**(1): 247-250.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Eshaghi, A. and A. Graeli (2014). "Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates "thickness effect"." Optik **125**(3): 1478-1481.

Farooqi, M., M. Hasan and R. K. Srivastava (2020). "Effect of annealing temperature on structural, photoluminescence and photoconductivity properties of ZnO thin film deposited on glass substrate by sol-gel spin coating method." Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences **90**(5): 845-859.

Feng, X., J. Ma, F. Yang, F. Ji, F. Zong, C. Luan and H. Ma (2007). "Structural and UV photoluminescence properties of single crystalline SnO<sub>2</sub> films grown on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by MOCVD." Solid state communications **144**(7-8): 269-272.

Finazzi, E., C. Di Valentin and G. Pacchioni (2009). "Nature of Ti interstitials in reduced bulk anatase and rutile TiO<sub>2</sub>." The Journal of Physical Chemistry C **113**(9): 3382-3385.

Fiolhais, C., F. Nogueira and M. A. Marques (2003). A primer in density functional theory, Springer Science & Business Media.

Fluri, A., C. W. Schneider and D. Pergolesi (2018). In situ stress measurements of metal oxide thin films.

Galazka, Z., R. Uecker, D. Klimm, K. Irmischer, M. Pietsch, R. Schewski, M. Albrecht, A. Kwasniewski, S. Ganschow and D. Schulz (2014). "Growth, characterization, and properties of bulk SnO<sub>2</sub> single crystals." physica status solidi (a) **211**(1): 66-73.

Gandarilla, F. C., F. C. Cereijo, L. F. Cobas and J. P. Gómez (1998). "Textura cristalográfica." Revista Mexicana de Física **44**: 223-230.

Gangwar, A. K., R. Godiwal, J. Jaiswal, V. Baloria, P. Pal, G. Gupta and P. Singh (2020). "Magnetrion configurations dependent surface properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sputtering process." Vacuum **177**: 109353.

Golovanov, V., J. Solis, V. Lantto and S. Leppävuori (1996). "Different thick-film methods in printing of one-electrode semiconductor gas sensors." Sensors and actuators B: Chemical **34**(1-3): 401-406.

Gomes, N. C. S. (2017). "Síntese e caracterização das propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com o elemento ferro para a aplicação como sensores do gás metano."

Gou, B., Z. Liu, Q. Cui, H. Yang, Y. Zhao and G. Zou (1989). "Raman study of anatase (TiO<sub>2</sub>) at high pressure." High Pressure Research **1**(3): 185-191.

Gu, L., J. Wang, H. Cheng, Y. Du and X. Han (2012). "Synthesis of nano-sized anatase TiO<sub>2</sub> with reactive {001} facets using lamellar protonated titanate as precursor." Chemical Communications **48**(55): 6978-6980.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Guerra, J., L. Montañez, O. Erlenbach, G. Galvez, F. De Zela, A. Winnacker and R. Weingärtner (2011). Determination of the optical bandgap and disorder energies of thin amorphous SiC and AlN films produced by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing.

Guerra, J. A., A. Winterstein, O. Erlenbach, G. Gálvez, F. De Zela, R. Weingärtner and A. Winnacker (2010). Determination of the Optical Bandgap of thin amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> films. *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ.

Guerra Torres, J. A. (2016). "Determination of the optical bandgap of thin amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> films produced by radio frequency dual magnetron sputtering."

Guillen-Baca, Y., C. V. Huayhua, K. P. Corrales, A. Carlos-Chilo, F. Aragón, M. Mathpal, S. da Silva, J. Coaquira, W. Sucasaire and J. Guerra (2019). "Lattice strain effects on the structural properties and band gap tailoring in columnar grown Fe-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by DC sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**(46): 465306.

Guillen-Baca, Y. B., C. A. Vilca Huayhua, K. J. Paz Corrales, A. F. Carlos-Chilo, F. F. H. Aragón, M. C. Mathpal, S. W. da Silva, J. A. H. Coaquira, W. Sucasaire, J. A. Guerra and D. G. Pacheco-Salazar (2019). "Lattice strain effects on the structural properties and band gap tailoring in columnar grown Fe-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by DC sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**(46): 465306.

He, X.-X., J. Zheng, G.-F. Yu, M.-H. You, M. Yu, X. Ning and Y.-Z. Long (2017). "Near-field electrospinning: progress and applications." *The Journal of Physical Chemistry C* **121**(16): 8663-8678.

Hedin, L. (1965). "New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem." *Physical Review* **139**(3A): A796.

Hilfiker, J. N., N. Singh, T. Tiwald, D. Convey, S. M. Smith, J. H. Baker and H. G. Tompkins (2008). "Survey of methods to characterize thin absorbing films with spectroscopic ellipsometry." *Thin Solid Films* **516**(22): 7979-7989.

Horrillo, M., P. Serrini, J. Santos and L. Manes (1997). "Influence of the deposition conditions of SnO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering on the sensitivity to urban pollutants." *Sensors and Actuators B: Chemical* **45**(3): 193-198.

Huang, M., J. Yu, B. Li, C. Deng, L. Wang, W. Wu, L. Dong, F. Zhang and M. Fan (2015). "Intergrowth and coexistence effects of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite with excellent photocatalytic activity." *Journal of alloys and compounds* **629**: 55-61.

Hunt, A., W. Carter and J. Cochran Jr (1993). "Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique." *Applied Physics Letters* **63**(2): 266-268.

Islam, M. N. and M. O. Hakim (1986). "Electron affinity and work function of polycrystalline SnO<sub>2</sub> thin film." *Journal of Materials Science Letters* **5**(1): 63-65.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Jellison Jr, G., L. Boatner, J. Budai, B.-S. Jeong and D. Norton (2003). "Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO<sub>2</sub>)." Journal of applied physics **93**(12): 9537-9541.

Ji, H., W. Zeng and Y. Li (2019). "Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review." Nanoscale **11**(47): 22664-22684.

Jia, C., T. Dong, M. Li, P. Wang and P. Yang (2018). "Preparation of anatase/rutile TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hollow heterostructures for gas sensor." Journal of Alloys and Compounds **769**: 521-531.

Jin, Y., B. Song, Z. Jia, Y. Zhang, C. Lin, X. Wang and S. Dai (2017). "Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films." Optics Express **25**(1): 440-451.

Joo, J. B., Q. Zhang, I. Lee, M. Dahl, F. Zaera and Y. Yin (2012). "Mesoporous anatase titania hollow nanostructures through silica-protected calcination." Advanced Functional Materials **22**(1): 166-174.

Karoui, M. B., Z. Kaddachi and R. Gharbi (2015). Optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films. Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing.

Kim, C., M. Noh, M. Choi, J. Cho and B. Park (2005). "Critical size of a nano SnO<sub>2</sub> electrode for Li-secondary battery." Chemistry of materials **17**(12): 3297-3301.

Kitano, M., M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas and M. Anpo (2007). "Photocatalytic water splitting using Pt-loaded visible light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts." Catalysis Today **120**(2): 133-138.

Kresse, G., J. Hafner and R. Needs (1992). "Optimized norm-conserving pseudopotentials." Journal of physics: condensed matter **4**(36): 7451.

Kresse, G. and D. Joubert (1999). "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method." Physical Review B **59**(3): 1758.

Kulkarni, A., K. H. Schulz, T. Lim and M. Khan (1999). "Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques." Thin Solid Films **345**(2): 273-277.

Laasonen, K., R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt (1991). "Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics." Physical Review B **43**(8): 6796.

Landmann, M., E. Rauls and W. Schmidt (2012). "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>." Journal of physics: condensed matter **24**(19): 195503.

Larin, A., P. C. Womble and V. Dobrokhotov (2016). "Hybrid SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for selective detection of ultra-low hydrogen sulfide concentrations in complex backgrounds." Sensors **16**(9): 1373.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Larson, A. and R. Von Dreele (1985). "General Structure Analysis System (GSAS), 2000." Los Alamos National Laboratory.

Larson, A. C. and R. B. Von Dreele (1994). "Gsas." Report IAUR: 86-748.

Lee, H.-C. and W.-S. Hwang (2005). "Enhancing the sensitivity of oxygen sensors through the photocatalytic effect of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> film." Materials transactions **46**(8): 1942-1949.

Li, F., X. Gao, R. Wang, T. Zhang and G. Lu (2017). "Study on TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> core-shell heterostructure nanofibers with different work function and its application in gas sensor." Sensors and actuators B: Chemical **248**: 812-819.

Lin, T., X. Lv, Z. Hu, A. Xu and C. Feng (2019). "Semiconductor metal oxides as chemoresistive sensors for detecting volatile organic compounds." Sensors **19**(2): 233.

Lin, X., J. Li, S. Ma, G. Liu, K. Yang, M. Tong and D. Lin (2014). "Toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to Escherichia coli: effects of particle size, crystal phase and water chemistry." PLoS ONE **9**(10): e110247.

Look, D. C. (1989). "Electrical characterization of GaAs materials and devices."

Lyson-Sypien, B., A. Kusior, M. Rekas, J. Zukrowski, M. Gajewska, K. Michalow-Mauke, T. Graule, M. Radecka and K. Zakrzewska (2017). "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> heterostructures for gas sensing." Beilstein journal of nanotechnology **8**(1): 108-122.

Mahan, J. E. (2000). Physical vapor deposition of thin films.

Maji, D. and S. Das (2014). "Analysis of plasma-induced morphological changes in sputtered thin films over compliant elastomer." Journal of Physics D: Applied Physics **47**(10): 105401.

Mamedov, S. (2020). "Characterization of TiO<sub>2</sub> nanopowders by Raman spectroscopy."  
Manificier, J., J. Gasiot and J. Fillard (1976). "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film." Journal of Physics E: Scientific Instruments **9**(11): 1002.

Mannaa, M. A., S. M. Hassan and A. I. Ahmed (2017). "Enhancement the Photocatalytic activity of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocrystals under UV-visible Light." Int. J. Modern Chem **9**(1): 84-92.

Martin, R. M. (2020). Electronic structure: basic theory and practical methods, Cambridge university press.

Mathews, N., M. C. Jacome, E. R. Morales and J. T. Antonio (2009). "Structural and spectroscopic study of the Fe doped TiO<sub>2</sub> thin films for applications in photocatalysis." physica status solidi c **6**(S1 1): S219-S223.

Maziarz, W. (2019). "TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors." Applied Surface Science **480**: 361-370.



## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Maziarz, W., A. Kusior and A. Trenczek-Zajac (2016). "Nanostructured TiO<sub>2</sub>-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases." Beilstein journal of nanotechnology **7**(1): 1718-1726.

McKelvey, J. P. and H. Corona Rodríguez (1994). Física del estado sólido y de semiconductores.

Mohamed, M. A., W. Salleh, J. Jaafar, A. Ismail, M. Abd Mutalib and S. M. Jamil (2015). "Incorporation of N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods in regenerated cellulose thin films fabricated from recycled newspaper as a green portable photocatalyst." Carbohydrate polymers **133**: 429-437.

Morgade, C. I. N. (2015). "Estudio de las propiedades del TiO<sub>2</sub> modificado como soporte de reacciones catalíticas."

Nečas, D. and P. Klapetek (2012). "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis." Open Physics **10**(1): 181-188.

Nowak, P., W. Maziarz, A. Rydosz, K. Kowalski, M. Ziabka and K. Zakrzewska (2020). "SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Thin Film nn Heterostructures of Improved Sensitivity to NO<sub>2</sub>." Sensors **20**(23): 6830.

Ocampo, C. A. O. (2013). "Estudio de las características electrónicas de las películas de a-SiGe: H y pm-SiGe: H depositadas por plasma sobre sustratos de plástico."

Onida, G., L. Reining and A. Rubio (2002). "Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches." Reviews of modern physics **74**(2): 601.

Onkar, S. G., F. C. Raghuwanshi, D. R. Patil and T. Krishnakumar (2020). "Synthesis, characterization and gas sensing study of SnO<sub>2</sub> thick film sensor towards H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, LPG and CO<sub>2</sub>." Materials Today: Proceedings **23**: 190-201.

Ortel, E., I. Häusler, F. Emmerling, W. Österle and V.-D. Hodoroba (2015). Structural Characterization of Shape-engineered TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by XRD and SAED. Book of Abstracts.

Pandit, B. and B. R. Sankapal (2021). Chemically Processed Metal Oxides for Sensing Application: Heterojunction Room Temperature LPG Sensor. Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films, Springer: 765-805.

Parker, J. and R. Siegel (1990). "Raman microprobe study of nanophase TiO<sub>2</sub> and oxidation-induced spectral changes." Journal of Materials Research **5**(6): 1246-1252.

Patil, S., A. Dhodamani, S. Vanalakar, S. Deshmukh and S. Delekar (2018). "Multi-applicative tetragonal TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalysis and gas sensing." Journal of Physics and Chemistry of Solids **115**: 127-136.

Pawlewicz, W. T. and R. Busch (1979). "Reactively sputtered oxide optical coatings for inertial confinement fusion laser components." Thin Solid Films **63**(2): 251-256.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Penza, M., M. Tagliente, L. Mirengi, C. Gerardi, C. Martucci and G. Cassano (1998). "Tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) sputtered thin films for a NO<sub>x</sub> gas sensor." Sensors and Actuators B: Chemical **50**(1): 9-18.

Perednis, D. and L. J. Gauckler (2005). "Thin film deposition using spray pyrolysis." Journal of electroceramics **14**(2): 103-111.

Pérez-Alvarez, J. (2007). "Caracterización de bicapas TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> depositadas por ablación láser para fotocatalisis." Superf. vacío: 12-16.

Perkampus, H.-H. (2013). UV-VIS Spectroscopy and its Applications, Springer Science & Business Media.

Poelman, D. and P. F. Smet (2003). "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review." Journal of Physics D: Applied Physics **36**(15): 1850.

Prabu, K. M. and S. Perumal (2015). "Micro Strain and Morphological Studies of Anatase and Rutile Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared via Sol-Gel and Solvothermal Method—A Comparative Study." IJSRSET **1**: 299-304.

Raguram, T. and K. Rajni (2019). "Synthesis and analysing the structural, optical, morphological, photocatalytic and magnetic properties of TiO<sub>2</sub> and doped (Ni and Cu) TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel technique." Applied Physics A: Materials Science & Processing **125**(5).

Rajender, G. and P. Giri (2016). "Strain induced phase formation, microstructural evolution and bandgap narrowing in strained TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown by ball milling." Journal of alloys and compounds **676**: 591-600.

Ramadan, A., R. Gould and A. Ashour (1994). "On the Van der Pauw method of resistivity measurements." Thin Solid Films **239**(2): 272-275.

Rather, R. A., S. Singh and B. Pal (2016). "Core-shell morphology of Au-TiO<sub>2</sub>@graphene oxide nanocomposite exhibiting enhanced hydrogen production from water." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **37**: 288-294.

Ribeiro, P., E. Almeida, A. da Costa, H. Lira and R. H. Kiminami (2010). "Structural and morphological characterization of TiO<sub>2</sub> powders prepared using Pechini and combustion reaction"

Rietveld, H. (1967). "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement." Acta Crystallographica **22**(1): 151-152.

Rimoldi, L., D. Meroni, E. Pargoletti, I. Biraghi, G. Cappelletti and S. Ardizzone (2019). "Role of the growth step on the structural, optical and surface features of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> composites." Royal Society Open Science **6**(1): 181662.

Romero Aquino, J. C. (2015). "Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr."

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Rosnagel, S. (2003). "Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies." Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **21**(5): S74-S87.

Rzaij, J. M. and A. M. Abass (2020). "Review on: TiO<sub>2</sub> thin film as a metal oxide gas sensor." Journal of Chemical Reviews **2**(2): 114-121.

Santos, L. M. and A. E. da Hora Machado (2021). "Synthesis of nano-TiO<sub>2</sub> assisted by glycols and submitted to hydrothermal or conventional heat treatment with promising photocatalytic activity." PeerJ Materials Science **3**: e13.

Schneider, K. (2020). "Optical properties and electronic structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub>." Journal of Materials Science: Materials in Electronics **31**: 10478-10488.

Schwanitz, K., U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer and W. Jaegermann (2007). "Synchrotron-induced photoelectron spectroscopy of the dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/electrolyte interface: band gap states and their interaction with dye and solvent molecules." The Journal of Physical Chemistry C **111**(2): 849-854.

Sekiya, T., S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa and S. Kurita (2001). "Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO<sub>2</sub> under high pressure." Journal of Physics and Chemistry of Solids **62**(4): 717-721.

Shankar, P. and J. B. B. Rayappan (2015). "Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review." Sci. Lett. J **4**(4): 126.

Shao, H., M. Huang, H. Fu, S. Wang, L. Wang, J. Lu, Y. Wang and K. Yu (2019). "Hollow WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> hetero-nanofibers: controlled synthesis and high efficiency of acetone vapor detection." Frontiers in chemistry **7**: 785.

Shi, J., J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D.-C. Qi and K. H. L. Zhang (2021). "Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices." Advanced Materials n/a(n/a): 2006230.

Sinha, M., H. Dutta and S. Pradhan (2005). "X-ray characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg–Ni-ferrite at elevated temperatures." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **28**(1): 43-49.

Srivastava, A., S. Lakshmikumar, A. Srivastava and K. Jain (2007). "Gas sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> prepared in solvent media using a microwave assisted technique." Sensors and Actuators B: Chemical **126**(2): 583-587.

Suwannaruang, T. and K. Wantala (2016). "Single-step uncalcined N-TiO<sub>2</sub> synthesis, characterizations and its applications on alachlor photocatalytic degradations." Applied Surface Science **380**: 257-267.

Swamy, V., L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, A. S. Simionovici, M. Drakopoulos, V. Dmitriev and H.-P. Weber (2003). "Compression behavior of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>." Solid State Communications **125**(2): 111-115.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Swanepoel, R. (1983). "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon." Journal of Physics E: Scientific Instruments **16**(12): 1214.

Tamvakos, A., D. Calestani, D. Tamvakos, R. Mosca, D. Pullini and A. Pruna (2015). "Effect of grain-size on the ethanol vapor sensing properties of room-temperature sputtered ZnO thin films." Microchimica Acta **182**(11): 1991-1999.

Tang, H., K. Prasad, R. Sanjines, P. Schmid and F. Levy (1994). "Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films." Journal of applied physics **75**(4): 2042-2047.

Tangale, N., P. Niphadkar, V. Samuel, S. Deshpande, P. Joshi and S. Awate (2016). "Synthesis of Sn-containing anatase (TiO<sub>2</sub>) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content." Materials Letters **171**: 50-54.

Tauc, J. (1974). Optical properties of amorphous semiconductors. Amorphous and liquid semiconductors, Springer: 159-220.

Tauc, J., R. Grigorovici and A. Vancu (1966). "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." physica status solidi (b) **15**(2): 627-637.

Thomas, B., K. PrasannaKumari and S. Deepa (2020). "Microwave-enhanced pyrolysis grown nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films for near room temperature LPG detection and the impedance analysis." Sensors and Actuators A: Physical **301**: 111755.

Toby, B. H. (2001). "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS." Journal of applied crystallography **34**(2): 210-213.

Torres, J. A. G. (2016). Determination of the Optical Bandgap of Thin Amorphous (SiC)<sub>1-x</sub>(Ain)<sub>x</sub> Films Produced by Radio Frequency Dual Magnetron Sputtering, Pontificia Universidad Católica del Perú-CENTRUM Católica (Peru).

Tricoli, A., M. Righettoni and S. E. Pratsinis (2009). "Anti-fogging nanofibrous SiO<sub>2</sub> and nanostructured SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> films made by rapid flame deposition and in situ annealing." Langmuir **25**(21): 12578-12584.

Trotochaud, L. and S. W. Boettcher (2011). "Synthesis of Rutile-Phase Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Solid-Solution and (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>/(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> Core/Shell Nanoparticles with Tunable Lattice Constants and Controlled Morphologies." Chemistry of materials **23**(22): 4920-4930.

Tyagi, P. and A. Vedeshwar (2001). "Grain size dependent optical band gap of CdI<sub>2</sub> films." Bulletin of Materials Science **24**(3): 297-300.

Van Duy, N., N. Van Hieu, P. T. Huy, N. D. Chien, M. Thamilselvan and J. Yi (2008). "Mixed SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> included with carbon nanotubes for gas-sensing application." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **41**(2): 258-263.

Vázquez Arreguín, R., A. Frutis, J. Guzman Mendoza, M. García Hipólito, R. Fragoso-Soriano and C. Falcony Guajardo (2011). "Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetatos." Revista mexicana de física **57**(2): 162-165.

Vilca-Huayhua, C. A., K. J. Paz-Corrales, F. Aragon, M. Mathpal, L. Villegas-Lelovsky, J. Coaquira and D. Pacheco-Salazar (2020). "Growth and vacuum post-annealing effect on the structural, electrical and optical properties of Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films." Thin Solid Films **709**: 138207.

Wang, J., G. Huang, X. Zhong, L. Sun, Y. Zhou and E. Liu (2006). "Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles." Applied Physics Letters **88**(25): 252502.

Wang, X., Y. Sang, D. Wang, S. Ji and H. Liu (2015). "Enhanced gas sensing property of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by constructing the SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructure." Journal of Alloys and Compounds **639**: 571-576.

Weingärtner, R., J. G. Torres, O. Erlenbach, G. G. De La Puente, F. De Zela and A. Winnacker (2010). "Bandgap engineering of the amorphous wide bandgap semiconductor (SiC) 1-x (AlN) x doped with terbium and its optical emission properties." Materials Science and Engineering: B **174**(1-3): 114-118.

Westwood, W. (1976). "Glow discharge sputtering." Progress in Surface Science **7**(2): 71-111.

Xu, H., J. Ju, W. Li, J. Zhang, J. Wang and B. Cao (2016). "Superior triethylamine-sensing properties based on TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> n-n heterojunction nanosheets directly grown on ceramic tubes." Sensors and Actuators B: Chemical **228**: 634-642.

Yang, C.-H. and Z.-Q. Ma (2012). "Raman spectral analysis of TiO<sub>2</sub> thin films doped with rare-earth samarium." Applied optics **51**(22): 5438-5441.

Yang, L., X. Cui, J. Zhang, K. Wang, M. Shen, S. Zeng, S. A. Dayeh, L. Feng and B. Xiang (2014). "Lattice strain effects on the optical properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets." Scientific reports **4**: 5649.

Yeh, M.-H., W.-S. Hwang, G.-B. Lee and Y.-M. Lu (2004). "Characterization of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> double-layer films as alcohol sensing materials." Materials transactions **45**(12): 3318-3323.

Zappa, D., V. Galstyan, N. Kaur, H. M. M. Arachchige, O. Sisman and E. Comini (2018). "'Metal oxide-based heterostructures for gas sensors'-A review." Analytica Chimica Acta **1039**: 1-23.

Zhang, M., D. Lei, Z. Du, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang and T. Wang (2011). "Fast synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene composites by reducing graphene oxide with stannous ions." Journal of Materials Chemistry **21**(6): 1673-1676.

Zhang, W. M., J. S. Hu, Y. G. Guo, S. F. Zheng, L. S. Zhong, W. G. Song and L. J. Wan (2008). "Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-Ion batteries." Advanced Materials **20**(6): 1160-1165.

## 6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

---

Zhao, Y., H.-B. Yin, Y.-J. Fu, X.-M. Wang and W.-D. Wu (2019). "Energy band alignment at Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterojunctions characterized by in situ x-ray photoelectron spectroscopy." Chinese Physics B **28**(8): 087301.

Zhou, M., J. Yu, S. Liu, P. Zhai and L. Jiang (2008). "Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films prepared by an EPD method." Journal of hazardous materials **154**(1-3): 1141-1148.

Zhou, W., Y. Liu, Y. Yang and P. Wu (2014). "Band gap engineering of SnO<sub>2</sub> by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations." The Journal of Physical Chemistry C **118**(12): 6448-6453.

Zhu, K.-R., M.-S. Zhang, J.-M. Hong and Z. Yin (2005). "Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal." Materials Science and Engineering: A **403**(1-2): 87-93.

Zurita-Luna, U., J. Zárate-Medina, A. Y. Gallegos-Hernández, R. Romero-Toledo and J. Apolinar-Cortés (2019). "Effect of temperature, pressure and power in obtaining TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Fe via microwaves and evaluation of photocatalytic activity with synthesis time." Acta universitaria **29**.

# ANEXO A

## ESTRUCTURA CRISTALINA

### Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

Dióxido de titanio es un semiconductor tipo n. En la naturaleza el titanio es muy abundante, aunque casi no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), de este material se conocen tres estructuras cristalinas principales como son rutilo, anatasa y la brookita. En la Figura A1 se muestra las estructuras de la celda unitaria de las tres fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> como son rutilo (P4<sub>2</sub>/mmn), anatasa (I4<sub>1</sub>/amd) ambos son tetragonales y brookita (Pbca) que es una fase ortorrómbica (Landmann, Rauls et al. 2012). Para rutilo los parámetros de red son  $a = b = 4,594 \text{ \AA}$  y  $c = 2,958 \text{ \AA}$ , con un índice de refracción de 2,71, para la fase anatasa los parámetros de red son  $a = b = 3,785 \text{ \AA}$  y  $c = 9,515 \text{ \AA}$  con índice de refracción de 2,53 y para brookita  $a = 9,184 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,447 \text{ \AA}$  y  $c = 5,145 \text{ \AA}$  con un índice de refracción de 2,64. De las tres fases cristalinas rutilo es el más estable, mientras que anatasa y brookita son metaestables y pueden convertirse en rutilo luego de un tratamiento térmico a altas temperaturas. La banda de energía óptica para rutilo y anatasa son 3,0 y 3,2 eV respectivamente y para brookita se reporta en un rango de 3,13 a 3,40 eV; la banda de valencia de TiO<sub>2</sub> es compuesto de orbitales 2p de oxígeno con orbitales 3d de titanio mientras la banda de conducción solo con los orbitales 3d de titanio (Chen and Mao 2007).

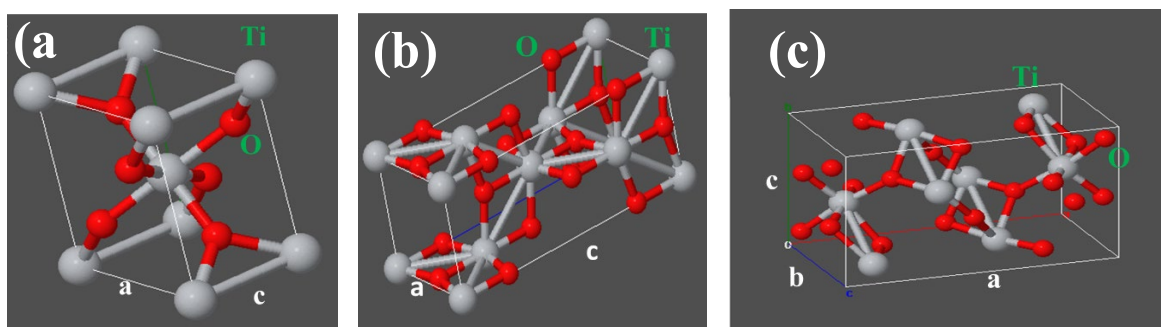


Figura A1. Estructura cristalina de la celda unitaria, para las fases de TiO<sub>2</sub>. (a) rutilo, (b) anatasa (c) brookita. Fuente: American Mineralogist Crystal Structure Database (Downs and Hall-Wallace 2003).

## Dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>)

Dióxido de estaño es un semiconductor de tipo n conocido en mineralogía como casiterita, con una amplia banda prohibida directa de 3,6 eV, SnO<sub>2</sub> es conocido por tener una estructura tetragonal tipo rutilo que tiene una simetría  $D_{4h}^{14}$ , con parámetros de red  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  y  $c = 3,186 \text{ \AA}$  (Aragón, Coaquira et al. 2015), el radio iónico de Sn<sup>4+</sup> es 0,71 y de O<sup>2-</sup> 1,40 Å, la celda unitaria de SnO<sub>2</sub> consiste de dos átomos de Sn y cuatro átomos de oxígeno, además cada átomo de Sn está situado en medio de seis átomos de oxígeno, donde casi forman las esquinas de un octaedro regular; los átomos de oxígeno están rodeados por tres átomos de estaño el cual se aproximan a las esquinas de un triángulo equilátero (Romero Aquino 2015). En la Figura A2 es mostrado la estructura cristalina y los octaedros formados a partir de la celda unitaria.

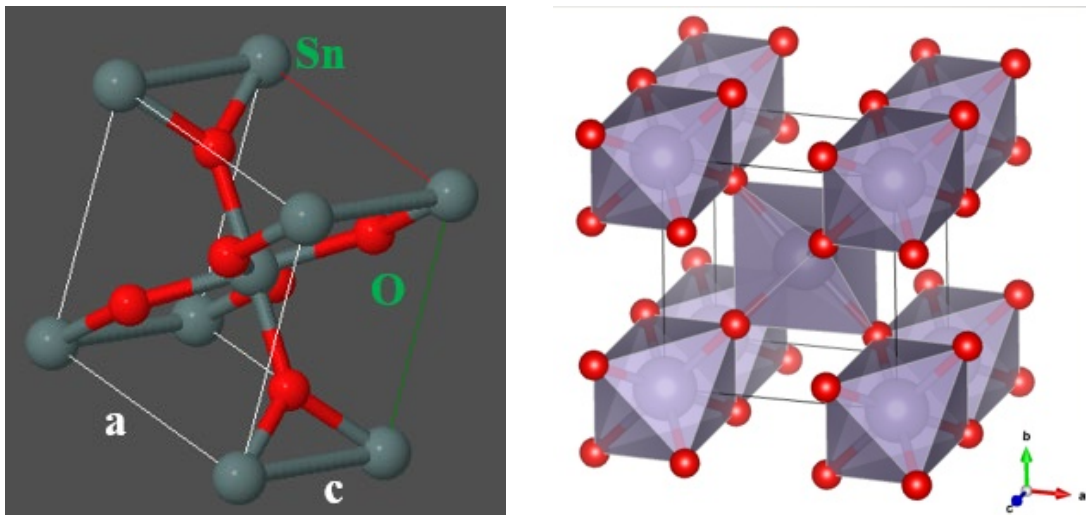


Figura A2. Estructura cristalina (izquierda), estructura de octaedros espacialmente enlazados (derecha) para SnO<sub>2</sub> (Downs and Hall-Wallace 2003).



## ANEXO B

### DETERMINACION DEL ERROR EXPERIMENTAL DEL EQUIPO DE RAYOS X

Para determinar los parámetros estructurales de los materiales cristalinos mediante el refinamiento de Rietveld es necesario primero realizar la remoción de la contribución del equipo de Rayos X (contribuciones de tipo instrumental ( $FWHM_{instrumental}$ )). Para ello la calibración es realizado utilizando un cristal de silicio que es usado para este fin. La estructura cristalina de silicio es una red cúbica con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y presenta parámetros de red  $a = b = c = 5,4307 \text{ \AA}$  y  $V = 160,165 \text{ \AA}^3$ . Es realizado el refinamiento utilizando el programa GSAS (Ver Figura B1), una vez ajustado los datos para la muestra patrón de Si mediante el programa obtenemos valores para FWHM (Gaussiana) y FWHM (Lorentziana). La variación de estos anchos de media altura en función de  $2\theta$  han sido ajustados con la función polinomial de segundo grado como muestra la Figura A2. Los resultados se muestran en las ecuaciones (B1) y (B2).

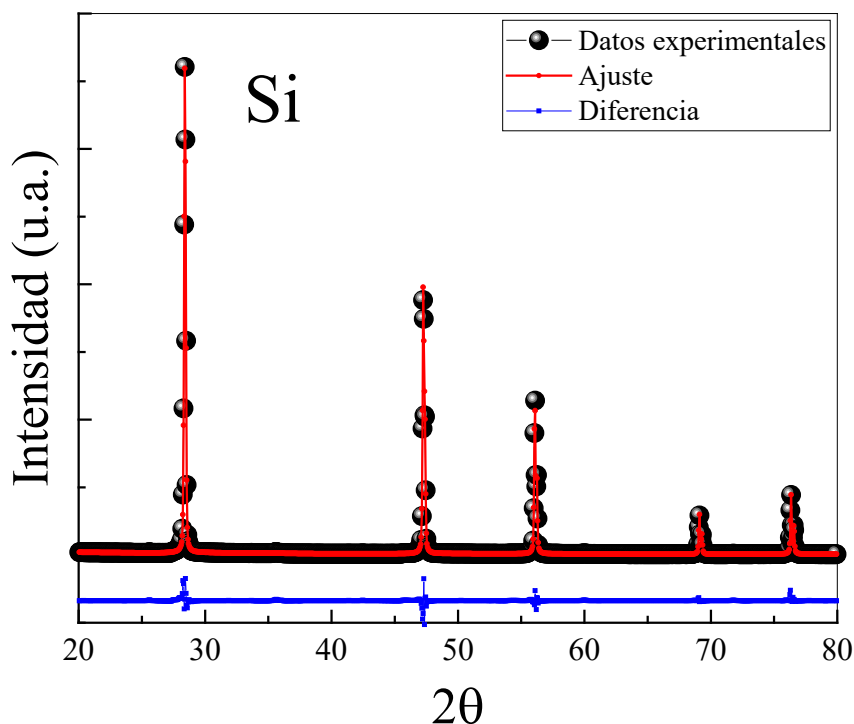


Figura B1. Difracción de Rayos X de la muestra de silicio utilizado para la calibración del equipo de rayos X.

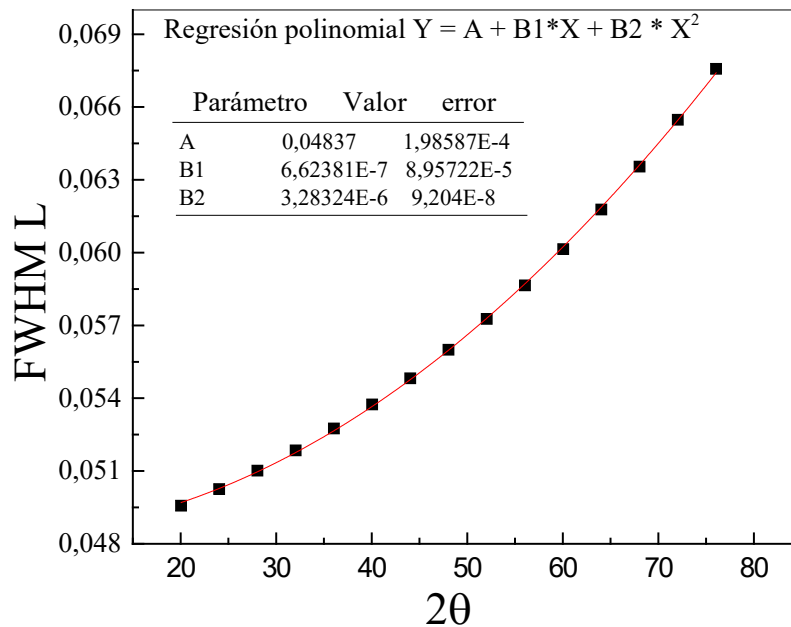
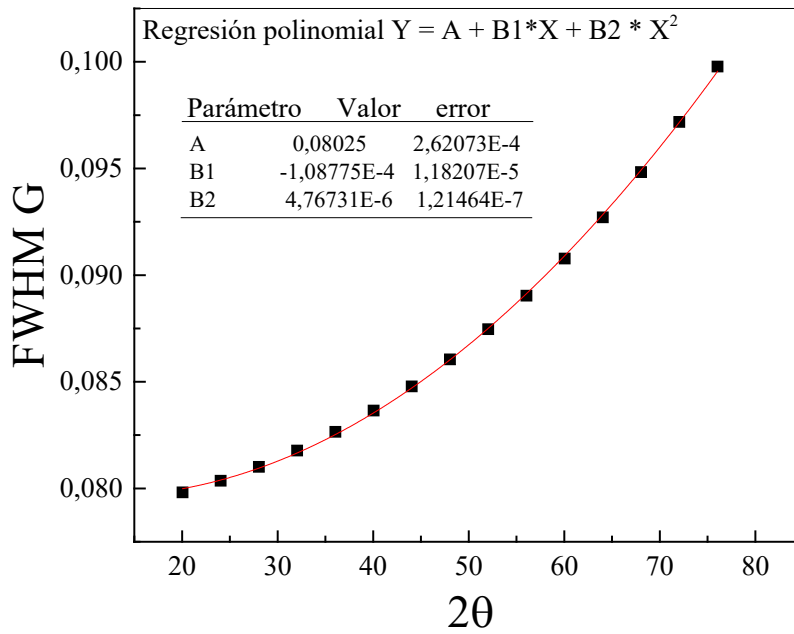


Figura B2. Ajuste de FWHM de la parte Gaussiana y Lorentziana con una función polinomial de segundo grado.

$$FWHM G = 0,08025 - 1,08775E-4 (2\theta) + 4,76731E-6 (2\theta)^2 \quad (B1)$$

$$FWHM L = 0,04837 + 6,62381E-7 (2\theta) + 3,28324E-6(2\theta)^2 \quad (B2)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores son realizados las correcciones para FWHM de la parte Gaussiana y la parte Lorentziana.

# ANEXO C

## TEORÍA FUNCIONAL DE DENSIDADES DE ÁTOMOS

En la sección 4.1.1.5 para TiO<sub>2</sub> crecida variando la presión de trabajo, es realizado un estudio de cálculos de primeros principios (método de ab initio) a través de la teoría funcional de densidades (DFT) con el fin de explicar y comprender mejor el comportamiento del volumen de la celda unitaria y el gap de energía cuando es aplicado una presión hidrostática, para ello es utilizado el software Abinit, el cual es un programa que permite obtener propiedades estructurales y electrónicas dentro de la teoría funcional de densidad (DFT). Para el cual fue usado el pseudopotencial PAW (PROJECTOR AUGMENTED WAVE).

### El método de ab initio

El objetivo del método ab initio es resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema considerado.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (C1)$$

$\hat{H}$  es el Hamiltoniano el cual es un operador de energía,  $E$  es la energía del sistema y  $\Psi$  es la función de onda; el Hamiltoniano es descrito de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \quad (C2)$$

donde los electrones se indican mediante subíndices en letras minúsculas y núcleos con carga  $Z_I$  y masa  $M_I$  denotados por subíndices en mayúsculas. El primer término de la ecuación (C2) es la energía cinética de los electrones, el segundo término es la interacción coulombiana entre electrones y núcleos, en el tercer término tenemos la interacción coulombiana entre electrones, el cuarto término puede considerarse nulo o muy pequeño porque si establecemos la masa  $M_I$  del núcleo en infinito, el último término es la interacción coulombiana entre los núcleos (Martin 2020).

## Pseudopotenciales

La ecuación de Schrödinger de muchos electrones se puede simplificar si los electrones se dividen en dos grupos como son electrones de valencia y electrones *core*, los electrones en las capas internas (*core*), están ligados fuertemente y no juegan un rol importante en el enlace químico de los átomos, las propiedades de enlace son debidos casi por completo a los electrones de valencia, por lo tanto los electrones internos pueden ser ignorados reduciéndose así el átomo a un núcleo iónico que pueda interactuar con los electrones de valencia (Fiolhais, Nogueira et al. 2003). Entonces el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones del *core* por una carga nuclear efectiva y una función de energía potencial por tanto se economiza el costo computacional al eliminar electrones en el cálculo ab initio, han sido desarrollados diferentes pseudopotenciales cada cual mejorando su eficacia y adaptándose a varios métodos teóricos, entre los que podemos mencionar son *Norm-Conserving Pseudopotentials* (Kresse, Hafner et al. 1992), *Ultrasoft Pseudopotentials* (Laasonen, Car et al. 1991), y PAW (*Projector Augmented Wave*) (Kresse and Joubert 1999).

## Aproximación Local de la Densidad (LDA)

La energía de intercambio y correlación en la aproximación local LDA está dado por:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d(\vec{r}), \quad (C3)$$

donde  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones que están interactuando, donde su densidad local es  $\rho$ , el intercambio actúa solo entre electrones del mismo spin, en cambio la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. Las energías de enlace que se obtienen se sobreestiman en alrededor de un 30 % por lo tanto es considerado no tan preciso (Morgade 2015).

## Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Los efectos de intercambio y correlación son locales en la aproximación LDA, dicho de otro modo, es que solo dependen del valor de la densidad en cada punto; para mejorar se añaden los efectos del gradiente de la densidad, este método es conocido como GGA o Aproximación del Gradiente Generalizado, en esto se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una

corrección semilocal. Al introducir estos efectos de gradiente va a existir una mejora en los cálculos (Morgade 2015).

### **Aproximación GW**

En el cálculo de DFT se subestima el valor del gap de energía y para corregir es utilizado la corrección GW (Hedin 1965), en la que aproxima los valores de auto energía en donde es utilizado la función de Green para describir la propagación de una partícula en el sistema de muchos electrones y además el potencial Coulombiano por la interacción electrón – electrón. La función de Green es definida como la amplitud de probabilidad de propagación de un electrón que también se puede llamar propagador de una sola partícula.

# ANEXO D

## Medidas de Microscopia Electrónica de Barrido

Dentro de los análisis presentaremos los resultados de medidas de caracterización morfológica y química de las multicapas de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> por medidas de microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por Espectroscopia de dispersión de energía, EDS, (observe las Figuras D1 – D9). Dicho esto, podemos mencionar que a través de una inspección visual podemos inferir un cambio en la textura de la superficie de las películas mostrándose cada vez más tensiones (aumento del tamaño de las fisuras) con el aumento del espesor de la película de SnO<sub>2</sub>, este último controlada por el tiempo de deposición. A su vez, medidas de análisis elemental a través de EDS muestra los elementos principales encontrados en la superficie de las películas son Sn, O, y Ti, este último se muestra menos intenso con el aumento del tiempo de deposición de la capa de SnO<sub>2</sub>, esto podría estar asociado al aumento del espesor de la capa de SnO<sub>2</sub>.

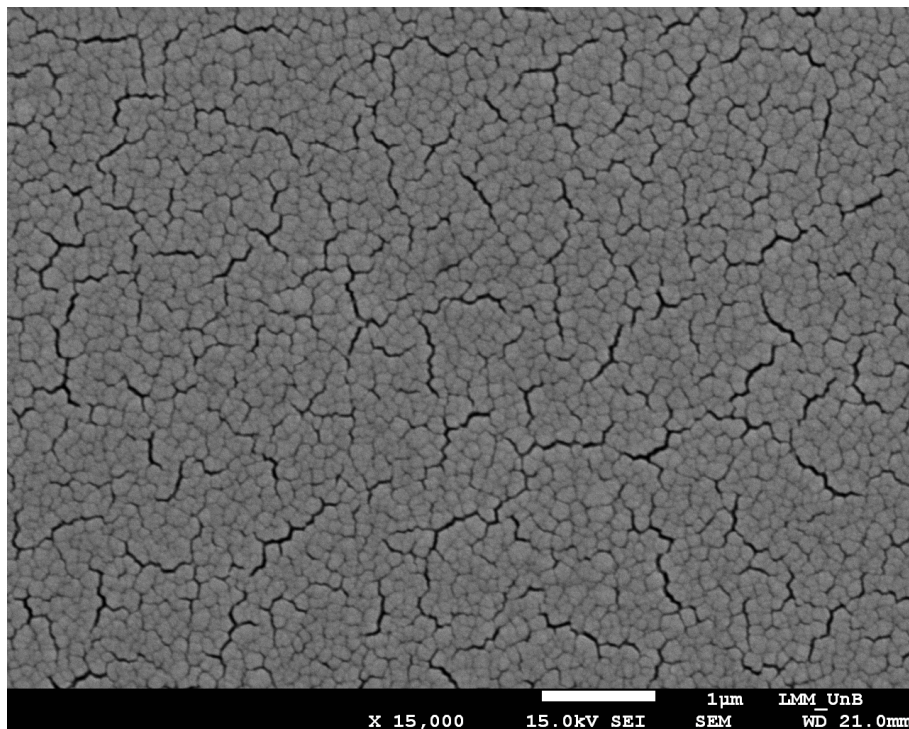


Figura D1. SEM de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (15 min)

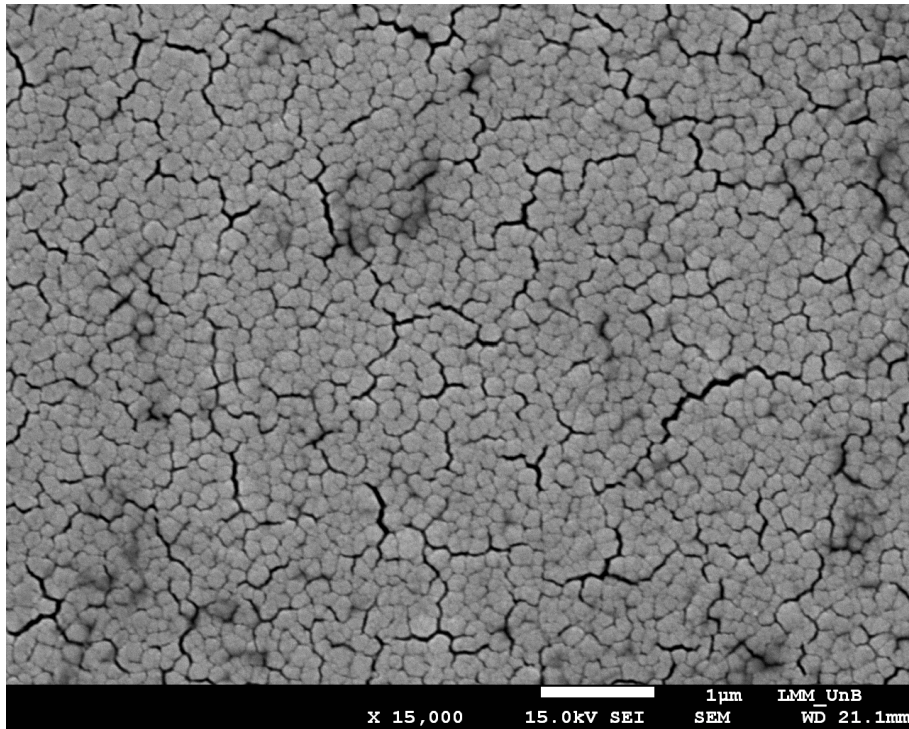


Figura D2. SEM de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (20 min)

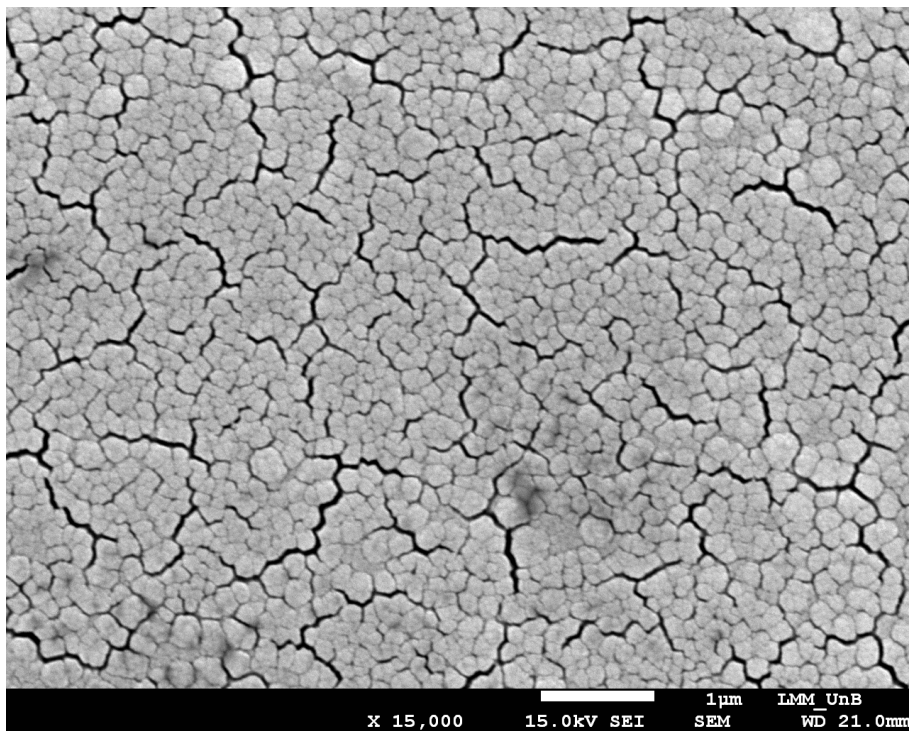


Figura D3. SEM de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25 min)

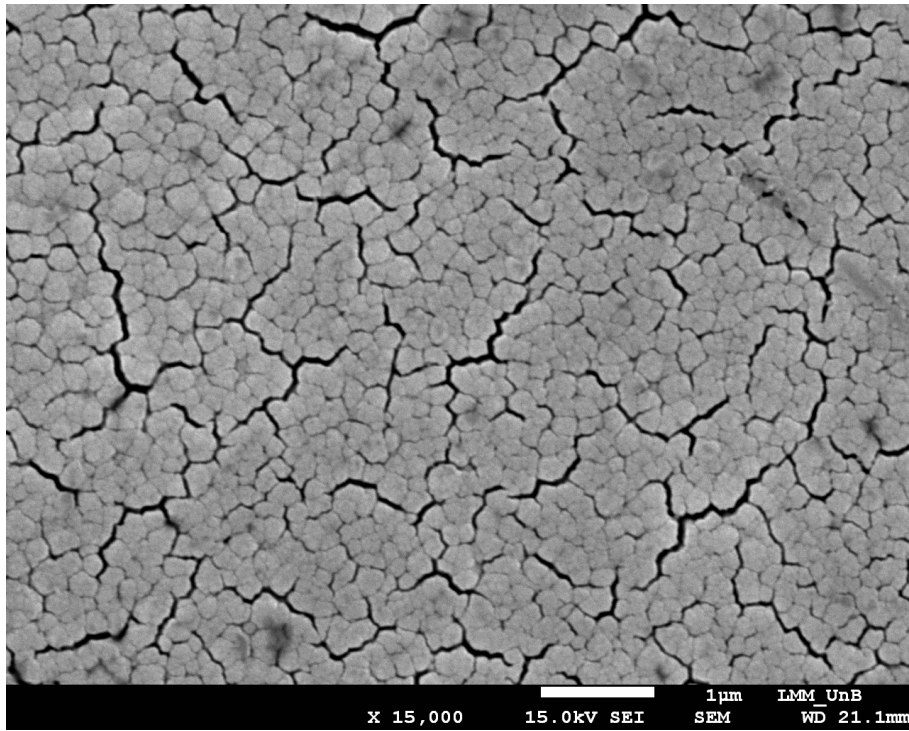


Figura D4. SEM de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (30min)

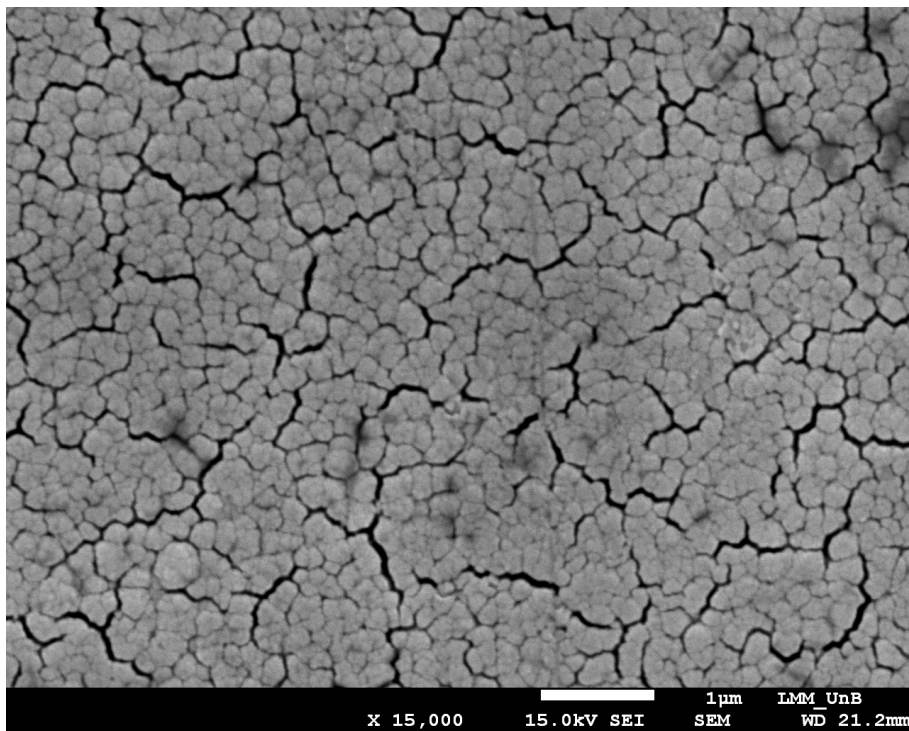


Figura D5. SEM de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (35 min)



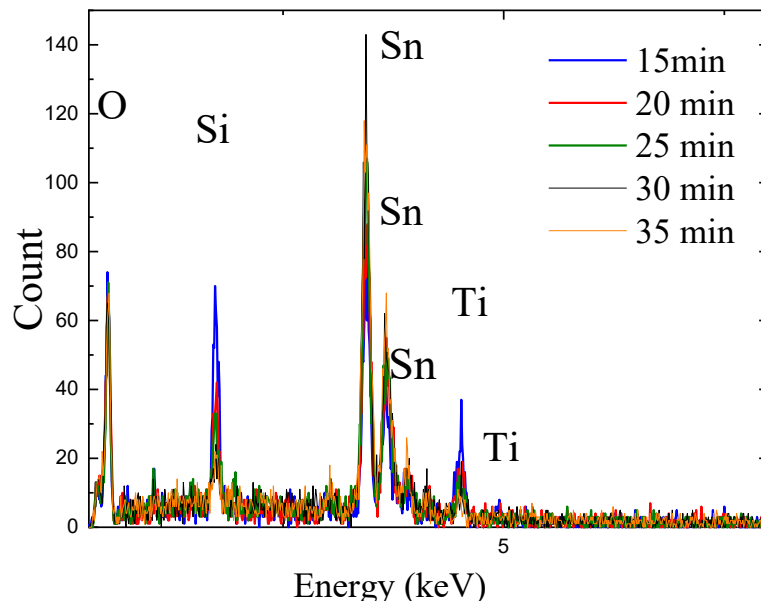


Figura D6. EDS de la muestra de sustrato/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> con tiempos de deposición de la capa de Sn de 15 min a 35 min