



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

UNIVERSIDAD DE SONORA

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

Síntesis y Caracterización de Semiconductores de TiO_2 Impurificado con Disproseo Potencialmente Aplicables en Dispositivos Activos

Tesis que presenta:

Alondra Lizbeth Pineda Ojeda

Para obtener el Título de

Ingeniero en Tecnología Electrónica

Director de tesis

Dra. Ana Lilia Leal Cruz

Codirector

M.C. Jesús Alán Pérez Aguirre



Hermosillo, Sonora

Marzo 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

AGRADECIMIENTOS

Orgullosa y agradecida de que la UNIVERSIDAD DE SONORA sea mi alma mater, en donde durante cuatro años de mi licenciatura crecí personal y profesionalmente.

De mis maestros que me guiaron en el conocimiento de la Ingeniería en Tecnología Electrónica, me quedo con su perseverancia, paciencia, bondad, profesionalismo, apoyo y en muchos casos su amistad. Gracias por aportar cada uno un poco de su personalidad y conocimiento en mi formación profesional.

En concreto agradezco a la Dra. Ana Lilia Leal Cruz por pensar en mí para la realización de este proyecto y asesorarme bajo su dirección en este trabajo de tesis.

Gracias a mi codirector Alán Pérez Aguirre, por compartirme de su conocimiento y hacerme sentir cómoda en un área de estudio de la cual desconocía mucho, gracias por su paciencia.

A la Dra. Alicia Vera Marquina por ser el engrane perfecto en el equipo y hacer que este trabajo cobre sentido, gracias también por aceptarme como su prestadora de servicio social.

Por dejarme hacer uso del equipo de espectroscopia UV-visible en el laboratorio del departamento de física y así poder hacer una de las caracterizaciones en este trabajo, gracias Dr. Thomas M. Piters Droog su disponibilidad y paciencia al explicar cada detalle sobre cualquier duda que tengan sus alumnos lo caracteriza.

Al Dr. Dainet Berman Mendoza por hacerme sentir bienvenida mis primeros días de universidad y orientarme como mi tutor durante toda mi carrera. Sin olvidar el agradecimiento al Dr. Rodolfo Peón Aguirre por su correcta guía, facilitándome material didáctico y bibliografía para la redacción de ese trabajo de tesis. Gracias a quienes durante su coordinación del programa, me dieron su ayuda y consejos esenciales, Dr. Alejandro García Juárez y Dra. Milka Del Carmen Acosta Enríquez.

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

DEDICATORIA

Para la más maravillosa persona a mi lado, todos mis logros y metas cumplidas en todo momento serán impulsados y entregados completamente a ti madre LETICIA OJEDA CHÁVEZ.

Este objetivo cumplido es reflejo de los sueños y anhelos de mi hermana Ariana, disfrútalos conmigo que nada me haría más feliz.

Para mi mamá chiquita y el resto de mi familia que son los más grandes espectadores de mis logros.

Una dedicatoria especial a mi novio José Rafael Espinoza quien me acompañó y fue cómplice de mis sueños y esfuerzos en este trabajo de tesis, gracias por hacerme la vida feliz y amena.

En memoria de mis abuelos Elvira Chávez Morales y Luis Ojeda Collins, y de mi padre Alfredo Pineda Castro a quien recientemente papá Dios ha llamado, sé que están orgullosos de mí y la familia. En memoria también de mis amigos Jairo Apodaca Rivera y Dora Isela Cervantes Gonzales, de quienes conocía sus metas profesionales y sueños en la vida, esto es para Ustedes. Que en paz descansen.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	2
DEDICATORIA	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABLAS.....	6
RESUMEN.....	7
1.- INTRODUCCIÓN	8
2.- ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	11
2.1.- Dióxido de titanio	13
2.1.1.- Propiedades del óxido de titanio	13
2.1.3.- Dióxido de titanio dopado con lantánidos	18
2.2.- Disprosio y sus aplicaciones	18
2.3.- Métodos de síntesis de TiO ₂	19
2.3.1.- Sol-gel	19
2.3.2.- Depósito por láser pulsado.....	20
2.3.3.- Deposito por baño químico.....	22
2.3.4.- Deposito químico de vapores	22
2.3.4.- Deposito químico de vapores en sistemas híbridos	23
3.- OBJETIVOS	24
3.1.- Objetivo general	24
3.2.- Objetivos específicos.....	24
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
4.1 Síntesis de TiO ₂ por DVQSIH.....	25
4.2 Preparación de precursores para síntesis de TiO ₂ por DVQSIH.....	25
4.3 Diseño de ciclos térmicos y síntesis por DVQSIH de TiO ₂ impurificado con disprosio.	26
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	27
4.5 Microscopía electrónica de barrido (FESEM/EDS).....	29
4.6 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	30
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1.- Difracción de rayos X de TiO ₂ impurificado con disprosio.	32
5.2 Caracterización microestructural mediante muestras procesadas por DVQSIH para la obtención de dióxido de titanio	34
5.2.1 Microscopia electrónica de barrido en muestras procesadas con TT1	35
5.2.2 Microscopia electrónica de barrido en muestras procesadas con TT2	38
5.3 Caracterización óptica por espectroscopia UV-Visible	41
5.3.1 Determinación de Band gab con método de Tauc.....	45
6.- CONCLUSIONES.....	48
7- RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	49
9.- BIBLIOGRAFÍA	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Representación de la estructura cristalina de los tres polimorfos	13
Figura 2.- Diagrama esquemático de las variantes del proceso de Sol-gel.....	20
Figura 3.- Diagrama esquemático de un sistema de depósito	21
Figura 4.- Esquema del proceso de depósito químico en fase vapor (CVD).....	22
Figura 5.- Ciclos térmicos con velocidades de calentamiento de 3 (a) y 10 °C/minutos (b) para la síntesis de titania impurificada con disprosio mediante DVQSIH.....	27
Figura 6.- Interacción del haz con la muestra.....	28
Figura 7.- Funcionamiento de equipo de difracción de rayos X.	28
Figura 8.- Diagrama esquemático de las señales generadas en MEBEC/EDS.	29
Figura 9.- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con EDS utilizado para el estudio microestructural modelo SCIOS de la marca comercial FEI.	30
Figura 10.- Esquema de un espectrofotómetro.	31
Figura 11.- Espectrómetro Perkin Elmer, modelo lambda 19.	31
Figura 12.- Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras conteniendo 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT1.	32
Figura 13.- Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras conteniendo 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2.....	34
Figura 14.- Microestructura del Precursor K_2TiF_6	35
Figura 15.- TiO_2 sin impurezas de disprosio procesado por DVQSIH con TT1.	35
Figura 16.- TiO_2 con 0.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.....	36
Figura 17.- TiO_2 con 1.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.....	36
Figura 18.- TiO_2 con 2.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.....	37
Figura 19.- TiO_2 con 5.0 % de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.	38
Figura 20.- TiO_2 sin impurezas procesado por DVQSIH con TT2.....	38
Figura 21.- TiO_2 con 0.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.....	39
Figura 22.- TiO_2 con 1.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.....	40
Figura 23.- TiO_2 con 2.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.....	40
Figura 24.- TiO_2 con 5.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.....	41
Figura 25.- Espectro de transmitancia en muestras procesadas con TT1.	42
Figura 26.- Espectro de absorbancia en muestras procesadas con TT1.	43
Figura 27.- Espectro de transmitancia en muestras procesadas con TT2.	44
Figura 28.- Espectro de absorbancia en muestras procesadas con TT2.	44
Figura 29.- Curvas de Tauc en muestras procesadas con TT1.....	46
Figura 30.- Curvas de Tauc en muestras procesadas con TT2.	47
Figura 31.-Vista en sección transversal del fotodetector UV basado en TiO_2 convencional. .	49
Figura 32.- Estructura de un TFT basado en TiO_2 como capa de canal.....	49

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Composición de mezclas de precursores de titanio y disprosio empleadas para la síntesis de dióxido de titanio impurificado con disprosio.....	26
Tabla II.- Valores de ancho de Banda prohibida en respuesta a impurezas respecto a TT1 y TT2.....	47

RESUMEN

Este trabajo de tesis se basa en la realización de la síntesis para la obtención de dióxido de Titanio (TiO_2) con y sin impurezas de Disproso (Dy), en porcentajes atómicos de 0.5, 2.5 y 5.0 % haciendo uso del método de depósito a partir de sistemas híbridos (DVQSIH) mediante dos distintos tratamientos térmicos, pudiendo así caracterizar sus propiedades químicas, ópticas y morfológicas, potencialmente aplicables en dispositivos activos. Los resultados de la técnica DRX mostraron la presencia de la fase anatasa, una de las tres fases más estudiadas respecto al polimorfismo que presenta en TiO_2 . Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron una formación de estructuras características de la fase anatasa en forma dipiramidal, también fibras agrupadas en forma de erizos de mar, las cuales para el primer tratamiento aumentan la cantidad de formación de estructuras dipiramidales con el incremento de la concentración atómica de impurezas, a diferencia con el segundo tratamiento térmico, que incrementa la formación de fibras. Los materiales sintetizados respondieron con una transmitancia entre 75 y 80%, con esto aproximando un valor de ancho de banda prohibida de 3.13 a 3.2 eV.

1.- INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso de dispositivos electrónicos se ha ido incrementando de manera significativa, a tal grado que vemos a una gran parte de las personas haciendo uso cotidiano de laptops, teléfonos inteligentes, tabletas electrónicas, computadoras, entre otros. Gracias al desarrollo de la tecnología electrónica, la manera en que vivimos se ha ido mejorando y han surgido cambios en el ámbito educativo, médico, industrial, administrativo, agrícola, comercial, por mencionar algunos.

En los últimos años, la principal razón del uso generalizado de tecnología se debe a que se ha buscado popularizar la accesibilidad a los dispositivos electrónicos, mejorando los costos de producción y aumentando la eficiencia de los mismos; teniendo en cuenta en las etapas de diseño y desarrollo, la selección de procesos y materiales que eviten o reduzcan al mínimo el impacto negativo sobre el medio ambiente durante su fabricación, uso y desecho-disposición después de cumplir su ciclo de vida útil. Por lo tanto, es de gran importancia identificar e implementar materiales accesibles, altamente estables y no contaminantes en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Para cumplir con ello y dada la creciente demanda de sistemas y dispositivos activos, en los últimos años, se ha generado un fuerte interés en la investigación y el desarrollo de dispositivos cada vez más compactos, altamente eficientes y de bajo costo que involucren semiconductores químicamente estables y no tóxicos. Una alternativa en cuanto a semiconductores que cumplan con tales características son los óxidos metálicos, ya que permiten la fabricación de dispositivos activos con desempeños altamente mejorados, funciones nuevas y propiedades superiores [Cid & En, 2007].

Los semiconductores óxidos como el óxido de zinc y el óxido de titanio se han convertido en materiales atractivos para el desarrollo de dispositivos activos, tales como celdas solares, sensores de gases, capas protectoras, fototransistores de película delgada, fotodetectores y transistores de película delgada (TFTs). De los óxidos mencionados, el dióxido de titanio se ha considerado como un material idóneo. Lo anterior, se debe a que combina propiedades únicas, tales como: estabilidad química, estabilidad térmica, excelentes propiedades ópticas y un ancho de banda

prohibida amplio (alrededor de 3.2 eV). Además, ha demostrado ser uno de los óxidos más adecuados para una amplia variedad de aplicaciones ambientales al no ser tóxico. Dado su excelente comportamiento optoelectrónico y las propiedades mencionadas, se cree que en el futuro el dióxido de titanio puede encontrar potencial aplicación como material activo en el desarrollo de TFTs [Shih et al, 2011].

Aunado a lo antes descrito, desde el punto de vista de aplicación y fabricación de dispositivos, es importante mencionar que los materiales para aplicaciones electrónicas requieren de un alto control en su estructura (tamaño, distribución de tamaño de partícula, composición, distribución de fases, impurezas, defectos y grado de cristalinidad) y en sus propiedades eléctricas y ópticas [Kortov, 2010]. Por lo tanto, para las aplicaciones electrónicas y la fabricación de dispositivos, es determinante contar con procesos limpios y un adecuado control de los parámetros de procesamiento durante la síntesis para producir materiales óxidos de alta eficiencia y desempeño. Actualmente, se han desarrollado y empleado diversas técnicas de síntesis para producir materiales de TiO₂ puros e impurificados, tales como: sol-gel, precipitación, co-precipitación, síntesis por combustión y depósito químico de vapores partiendo de precursores metalorgánicos. Otros métodos más recientes, son: la síntesis solvotérmica y proceso de crecimiento en solución asistido por microondas. Los cuales requieren de condiciones especiales y equipos sofisticados y costosos para su producción. Un método alternativo para la síntesis de materiales basados en dióxido de titanio es la técnica de depósito a partir vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH) [Leal-Cruz et al., 2014]. La técnica de DVQSIH es un proceso desarrollado en CINEVESTAV-Unidad Saltillo para la producción materiales avanzados a partir de sistemas en fase gas, utilizando sistemas de precursores híbridos sólidos-gas para generación de las especies gaseosas ionizadas con alta reactividad. Las cuales permitirán la formación de sólidos estables a temperaturas relativamente bajas, tales como: nitruros, fluoruros y óxidos [Leal, 2004; Leal, 2006; Gallardo, 2011]. Este método se caracteriza por su versatilidad, además de considerarse una opción viable para la síntesis de otros materiales, tal como: el óxido de titanio impurificado con disprosio.

Dada la importancia de los materiales óxidos en el campo de la electrónica y su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos, tales como: transistores de película delgada, así como, la marcada influencia que puede tener la incorporación de impurezas en el comportamiento químico, estructural y óptico del semiconductores basados en TiO_2 impurificados con disprosio; el presente trabajo de tesis, se enfoca al desarrollo de un estudio sistemático que permita: (a) sintetizar semiconductores de TiO_2 impurificado con disprosio y (b) determinar el efecto de la concentración de impurezas sobre las características químicas, estructurales y ópticas de TiO_2 impurificado con disprosio para su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, tales como: transistores de película delgada.

2.- ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

Los semiconductores son materiales con propiedades eléctricas entre las de un conductor y un aislante. De tal manera que un semiconductor posee un nivel de conductividad que se localiza entre los extremos de un dieléctrico (aislante) y un conductor. Los semiconductores se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo con su pureza en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos elementos que poseen propiedades aislantes y conductoras sin ningún tipo de modificación. Los semiconductores extrínsecos son aquellos semiconductores que se han sometido a un proceso de impurificación con el propósito de alterar la estructura de las bandas lo suficiente para modificar sus propiedades eléctricas.

Dentro de la clasificación de semiconductores extrínsecos, existen dos tipos de materiales de gran importancia para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos: los materiales tipo n y tipo p . Se denomina un semiconductor tipo p cuando se dopa con un elemento que aporte vacancias eléctricas o huecos, comúnmente de valencia tres, por ejemplo, el átomo de impureza en la estructura diamante, por faltarle un electrón respecto de los cuatro requeridos, no puede completar sus cuatro enlaces covalentes próximos. De esta manera, mientras no se aplique un campo suficientemente elevado, al átomo de impureza queda asociada una vacancia electrónica o hueco positivo. Cada átomo de impureza aporta entonces una vacancia positiva. Es decir que en este caso la conducción no es por electrones libres, sino que por huecos (o vacancias) positivas; son positivas porque falta un electrón; por ello se dice que esta conducción es tipo p (por positivo). De forma contraria, un material tipo n ocurre en el caso de dopar con un elemento que pueda aportar electrones, comúnmente de valencia cinco. Con un voltaje razonable, el átomo de impureza pierde su quinto electrón: el átomo queda ionizado positivamente y se produce un electrón libre. Así ese electrón salta desde el nivel del donador a la banda de conducción. La conducción se hace entonces por ese electrón ahora libre. Cada átomo de impureza aporta entonces un electrón libre a la banda de conducción. Esta conducción por electrones libres se llama tipo n (por negativo) [Landin, n.d.].

El material electrónico más importante es el silicio puro, al que se modifica de distintos modos para cambiar sus características eléctricas. Muchísimos circuitos electrónicos complejos se pueden miniaturizar en un chip. Los dispositivos microelectrónicos han hecho posibles nuevos productos, como los satélites de comunicaciones, las computadoras avanzadas, las calculadoras de bolsillo, los relojes digitales y los robots [Smith, William & Hashemi, 2006].

Una de las limitantes de los transistores de microondas es su frecuencia de operación, ya que los fabricados con tecnología de silicio (Si) y Semiconductor complementario de óxidos metálicos (CMOS, por sus siglas en inglés) alcanzan una frecuencia de operación de 10GHz, siendo la tecnología predominante en frecuencias de microondas la del arseniuro de galio (AsGa) pues logra alcanzar los 60 GHz. Esta última posee las desventajas de que las obleas tienen un tamaño máximo de 7,5 o 10 cm y reside en la menor conductividad térmica, 2,5 veces menor, de este sustrato respecto al Si; lo que implica una menor capacidad de disipación y por tanto un menor índice de integración. Sumando todo esto, la conclusión es clara: los circuitos integrados de AsGa son bastante más caros que los de Si [Enciso, 2012].

El transistor bipolar fue inventado por Brattain, Bardeen y Shockley en el año de 1947 y se apoyaba en un transistor de punta metálica sobre una capa de germanio (Ge) dopado con fósforo (P) sobre Ge dopado con nitrógeno (N). Los primeros circuitos integrados fueron hechos de silicio desde el año 1958.

De acuerdo con [Enciso, 2012], el potencial de velocidad de conmutación o de frecuencia de operación de una tecnología dada en el diseño de dispositivos puede ser mejorada de acuerdo con alguna de las siguientes estrategias tecnológicas:

- a) La reducción de las dimensiones de un dispositivo.
- b) El uso de aleaciones o heteroestructuras gracias al aporte del estrés mecánico ejercido sobre capas finas de semiconductor cuyo parámetro de malla es diferente del sustrato (esto mejora el transporte de los portadores de carga).
- c) La reducción de la carga almacenada en las uniones p-n junto con la disminución de las resistencias de acceso de la parte extrínseca del dispositivo activo.

2.1.- Dióxido de titanio

El óxido de titanio (TiO_2), es uno de óxidos de metales de transición más estudiados en los últimos doce años. Se sabe que el TiO_2 es de baja toxicidad, ambientalmente amigable, catalogado como biomaterial, resistente a la corrosión. Con frecuencia se encuentra en pinturas, pigmentos blancos y bloqueadores solares, sin olvidar que posee únicas propiedades iónicas y electrónicas [Roy et al, 2011]. El dióxido de titanio ha sido el material por excelencia en el estudio principalmente de fotocatalisis gracias a sus propiedades ópticas y electrónicas, es de bajo costo, posee estabilidad química y térmica. Sin embargo, la aplicación del óxido de titanio en el campo de la electrónica ha sido poco investigada y existe poca información respecto al comportamiento eléctrico y óptico del dióxido de titanio y su aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

2.1.1.- Propiedades del óxido de titanio

En los últimos años, mediante diferentes estudios, se ha descubierto que el dióxido de titanio presenta tres polimorfos denominados: Anatasa, Rutilo y Brookita. Dichos polimorfos pueden presentar un comportamiento semiconductor y cuentan con un ancho de banda prohibida de 3.2, 3.0 y 3.13 eV, respectivamente. Los dos primeros polimorfos presentan estructura cristalina tetragonal y la tercera de ellas es ortorrómbica. En la Figura 1 se representan las estructuras cristalinas de los tres polimorfos del dióxido de titanio utilizando el modelo de barras y esferas.

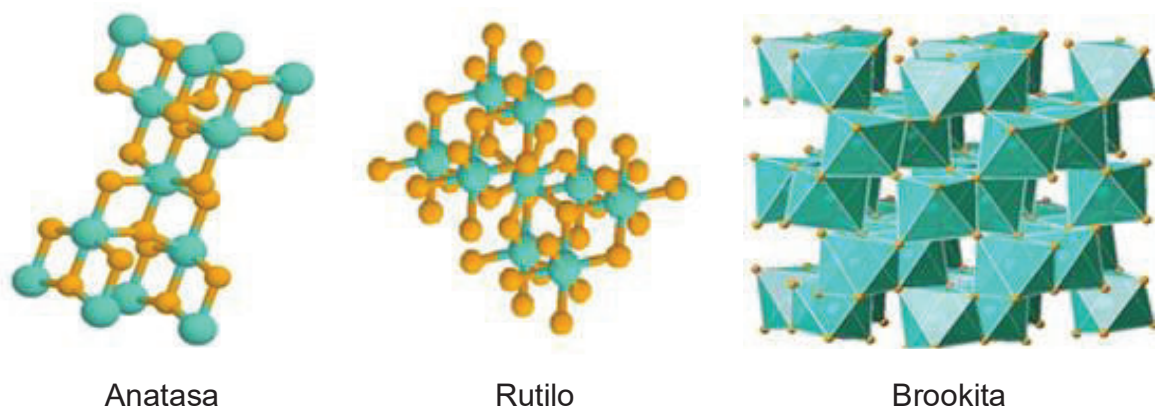


Figura 1.- Representación de la estructura cristalina de los tres polimorfos del dióxido de titanio (modelo de barras y esferas).

De los polimorfos del dióxido de titanio la anatasa y el rutilo han sido más estudiados y caracterizados para diversas aplicaciones que van desde las áreas medicina, ambiental y biológicas hasta la electrónica, recientemente. Es importante mencionar que las aplicaciones en todos estos campos quedan definidas por el comportamiento y las propiedades químicas, físicas, eléctricas y ópticas del material; mismas que están ligadas a su estructura cristalina. En la Tabla I se muestran las principales propiedades físicas y estructurales de los tres polimorfos del óxido de titanio.

Tabla I. Propiedades físicas y estructurales del dióxido de titanio.

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Peso molecular (g/mol)	79.88	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	2500-3000	2500-3000
Gravedad específica	3.90	4.00	4.08 a 4.18
Absorción de la luz (nm)	$\lambda \leq 385$ nm	$\lambda \leq 415$ nm	
Dureza de Mohr	5.5	6.5 a 7	5.5 a 6
Índice de refracción	2.55	2.75	2.70
Constante dieléctrica	31	114	
Estructura cristalina	tetragonal	tetragonal	Ortorrómico
Contante de red (Å)	a=b= 3.784 c= 9.515	a=b=3.784 c=9.515	a = 5.456 b = 9.1812 c = 5.143
Densidad (g/cm ³)	3.49	4.13	4.12

2.1.2.- Aplicaciones generales y emergentes en el campo de la electrónica del dióxido de titanio.

En el siguiente párrafo, se enlistan unos ejemplos de aplicaciones generales y emergentes en el campo de la electrónica del TiO₂. Las aplicaciones generales del dióxido de titanio comprenden su incorporación en la fabricación de pinturas, plásticos, papeles, tintas, medicina, pastas dentales y leche desnatada.

Otras aplicaciones del dióxido de titanio son su uso como material fotocatalítico [Royal Society Of Chemistry, 2017] para aplicaciones ambientales como tratamientos de efluentes y sustancias contaminantes.

- a) Tratamiento fotocatalítico solar de aguas residuales.
- b) Nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2
- c) Diseño del foto-reactor.
- d) Fotodegradación de alcoholes alifáticos.
- e) Degradación del plaguicida Cipermetrina.
- f) Decoloración de efluentes textiles

Dentro de las aplicaciones emergentes se encuentran las aplicaciones en el campo de la electrónica, el interés del presente trabajo se enfoca a aplicaciones específicas en el campo de la electrónica. Dado que el TiO_2 es un semiconductor con una banda prohibida alta que es transparente a la luz visible y tiene una excelente transmitancia óptica. Así como, un alto índice de refracción y buenas propiedades como aislante térmico por lo que ha sido empleado como protector de circuitos ópticos. Adicionalmente las películas de TiO_2 tienen usos potenciales para numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos como película anti-reflectante, guías de onda planas, películas electrocrómicas, celdas sensibilizadas por colorantes (Grätzel) y transistores de película delgada.

Dispositivos electrocrómicos basados en TiO_2

El dióxido de titanio es un material electrocrómico, esto es que tiene la capacidad de generar un cambio reversible de las propiedades ópticas (transmitancia y reflectancia) cuando se les aplica un pequeño voltaje. Para que el fenómeno sea posible, es necesario que el material se encuentre en contacto con un electrolito. Según la teoría del electrocromismo propuesta por Granqvist, al polarizar negativamente la película de TiO_2 , algunos cationes como el Li^+ se pueden intercambiar en la estructura del TiO_2 . Lo cual, produce un incremento de la densidad electrónica que preserva la neutralidad

local de carga. Dicho comportamiento permite que el TiO_2 sea un material atractivo para el desarrollo de diversos dispositivos electrocrómicos.

Los dispositivos electrocrómicos se basan en la modulación de las propiedades ópticas y se pueden ver aplicados actualmente en las pantallas de información (displays) y en arquitectura de “ventanas inteligentes” que regulan la transmisión de radiación a través de ellas de manera conveniente. Una superficie especular puede volverse totalmente opaca cuando sobre ella se aplica una película electrocrómica de TiO_2 [Tuesta, 2004].

Celdas solares basadas en TiO_2

El TiO_2 visto como un material semiconductor puede ser implementado en celdas solares sensibilizada por colorante, también conocida como celda solar Grätzel. La Figura 2 muestra la estructura de celda solar Grätzel.

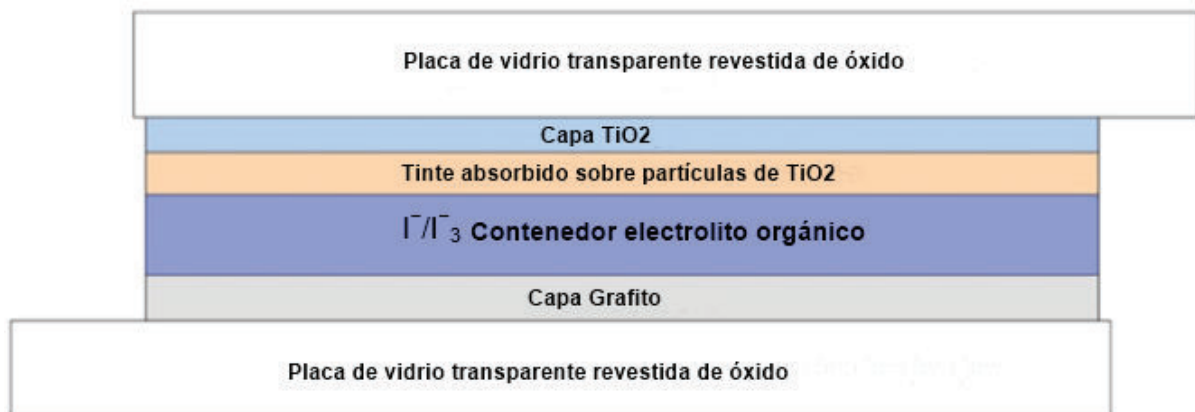


Figura 2.- Estructura de celda solar Grätzel propuesta por Royal Society Of Chemistry, 2017.

En este tipo de celda, el TiO_2 generan electrones mediante un proceso fotoelectroquímico cambiando la energía lumínica en energía eléctrica. Los electrones generados son pasados a la banda de conducción de TiO_2 , por lo tanto, pueden fluir a través del TiO_2 y reunirse en el foto-ánodo [Royal Society Of Chemistry, 2017].

Transistores de película delgada basados en TiO_2

Un transistor de película delgada (TFT) es un tipo de transistor derivado del transistor de efecto de campo. Se fabrica depositando finas películas de un semiconductor activo, así como, una capa de material dieléctrico y contactos metálicos sobre un sustrato. Entre sus principales aplicaciones se encuentran las pantallas de cristal líquido (LCD).

Durante la última década se ha dado paso al estudio de semiconductores óxidos metálicos aplicados a TFTs tales como: óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio [Presley et al, 2004].

El TiO_2 ha sido utilizado en TFTs en la capa protectora por su fuerte resistencia a la corrosión [Zhang et al., 2017]. También gracias a la estabilidad térmica del TiO_2 se han podido hacer estudios utilizándolo como capa bloqueadora de portadores huecos variando el grosor de la película delgada, en donde debido a dicho grosor alcanzaba cierto grado de cristalinidad (a mayor grosor, más cristalino), gracias a esto la movilidad de efecto de campo en las capas conductoras también aumentaba. Con esto el dispositivo exhibido en el artículo alcanza una movilidad de $12.9 \text{ cm}^2/\text{V s}^{-1}$, un factor de estabilidad bajo de 0.22 V/década , valor de voltaje umbral V_{TH} de -0.1 V e $I_{\text{ON}} / I_{\text{OFF}}$ con radio de 2×10^7 ; siendo 20 veces más grande que los de TFT a-Si convencionales ($0.5 \text{ cm}^2 / \text{V s}$) [Lee et al., 2013].

Existen reportados trabajos donde depositan la película delgada de TiO_2 sobre un sustrato de flúor dopado con TiO_2 (FTO) / vidrio. En uno de los artículos el TiO_2 es depositado en fase anatasa y amorfo por sputtering de radiofrecuencia con magnetrones, esta última dio como resultado un valor V_{TH} de 3.8 V , con movilidad de efecto de campo de $0.087 \text{ cm}^2/\text{V s}^{-1}$ y una corriente $I_{\text{ON}} / I_{\text{OFF}}$ con radio de 10^3 [Shih, Young, Ji, Water, & Shiu, 2011]. Recientemente se reportó una estructura basada también en TiO_2 en un fototransistor de película delgada, diseñado para iluminación frontal y posterior. Las capas dieléctricas del canal y de la compuerta se depositan mediante deposito por pirólisis por pulverización ultrasónica, que es una técnica de depósito de película delgada, no en vacío y rentable, similar a la de depósito de vapor químico. Para este estudio fueron analizadas las características de TiO_2 amorfo. El fototransistor muestra características típicas de un transistor de efecto de campo, éste

contó con una alta fotoresponsividad y modos de alta detección polarizando en diferentes puntos de reposo [Liu, Huang, Li, Lee, & Hsu, 2017].

2.1.3.- Dióxido de titanio dopado con lantánidos

En los últimos diez años se ha logrado un progreso significativo respecto a nuevos enfoques para la preparación de TiO_2 , incluyendo los dopajes con iones de tierras raras (RE, por sus siglas en inglés) ópticamente activos. Actualmente existe un desafío, optimizar el procedimiento de síntesis para incorporar de manera eficiente los iones de RE en nanoestructura de TiO_2 y obtener material con alta cristalinidad, ya que comúnmente a las temperaturas de procesamiento tiende a formarse un compuesto denominado pirocloro de composición $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ que causa efectos como el de reducir la intensidad en la estructura cristalina [Eğilmez et al, 2012].

Se sabe que, si la titania (TiO_2) es dopada con algún material de tierras raras, este ofrece la característica de convertirse en un material luminiscente y se incrementa la actividad fotocatalítica. Adicionalmente, es posible modular sus propiedades eléctricas y ópticas para optimizar el desempeño de dispositivos optoelectrónicos basados en semiconductores de óxidos dopados. Cabe mencionar que el comportamiento de dicho materiales está fuertemente ligado a la concentración de impurezas y de acuerdo al material se puede definir experimentalmente la concentración de impurezas que aceptará el material base o huésped, esto es, una concentración atómica óptima de impurezas donde se alcanzan los mejores desempeños y propiedades eléctricas y ópticas [Štengl et al, 2009].

2.2.- Disprosio y sus aplicaciones

Del grupo de los lantánidos, se ha seleccionado al Disprosio (Dy), debido a que muestra emisiones azules y amarillas bajo la excitación de la luz ultravioleta al incorporarse en materiales huéspedes como el dióxido de titanio, respuestas que lo hace atractivo para el desarrollo de fotodetectores y fototransistores. Actualmente el principal reto en la investigación y desarrollo TiO_2 dopado con tierras es la formación

de pirocloros ($RE_2Ti_2O_7$), cuya presencia afecta de manera negativa las propiedades eléctricas y ópticas de material. Una alternativa para solucionar esto se basa en el desarrollo de método de síntesis y crecimiento de películas a temperaturas relativamente bajas para reducir las posibilidades de obtener pirocloros [Kunti et al, 2016].

2.3.- Métodos de síntesis de TiO_2

En los siguientes párrafos se describen los métodos que han sido utilizados para obtener dióxido de titanio, entre los reportados se encuentran: depósito de sol-gel, depósito de laser pulsado, depósito por baño químico (CBD) y depósito químico de vapores (CVD).

2.3.1.- Sol-gel

El proceso de síntesis por sol-gel consiste en la formación de una red de óxido a través de reacciones de poli-condensación de un precursor molecular en un líquido. La síntesis Sol-gel se puede usar para preparar materiales con una variedad de formas, tales como: estructuras porosas, fibras delgadas, polvos densos y películas delgadas.

El proceso de sol-gel emplea tres enfoques para la obtención de materiales, mismas que se describen a continuación:

Método 1: Consiste en gelificar una solución de polvos coloidales.

Método 2. Se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxido o nitrato, seguidos de un proceso de secado de geles en condiciones hipercríticas.

Método 3: Parte de la hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxido, seguido de los procesos de envejecimiento y secado en atmósferas ambientales.

En la Figura 2, se ilustran las variantes empleadas para obtención de materiales mediante el proceso de Sol-gel [The University of Oslo, 2006].

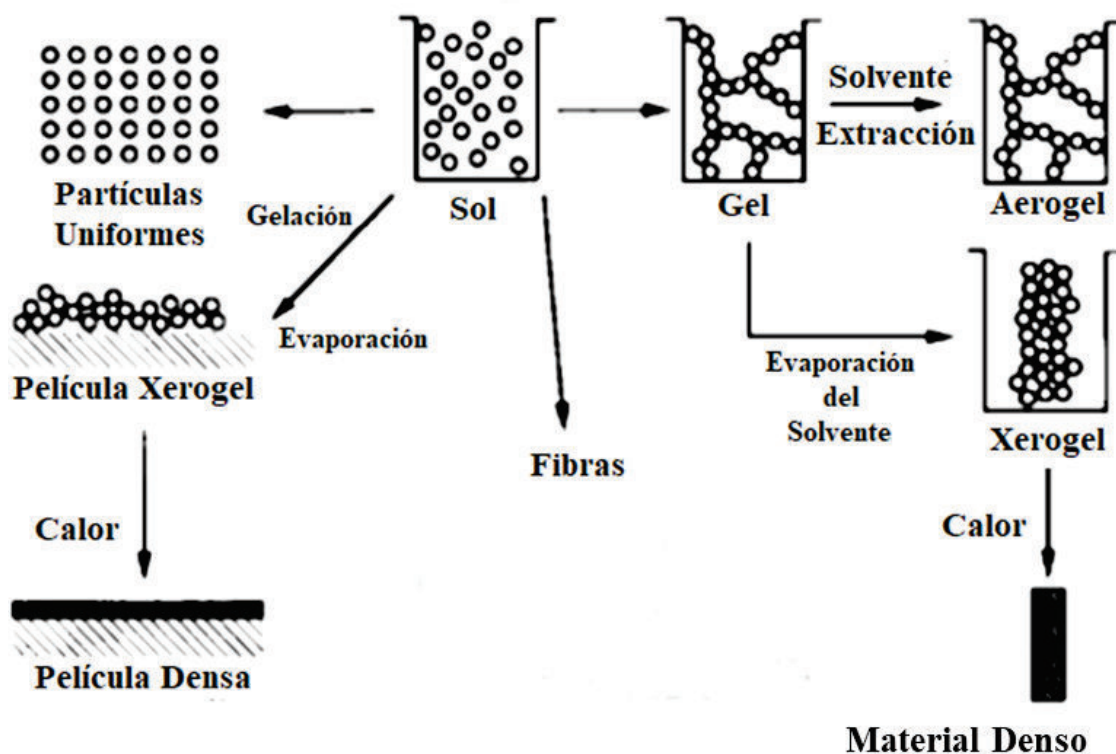


Figura 2.- Diagrama esquemático de las variantes del proceso de Sol-gel [Brinker and Scherer, 1990].

2.3.2.- Depósito por láser pulsado

El método por láser pulsado es un proceso que emplea un láser en operación continua o pulsada como fuente de excitación y una cámara de vacío que soporta altas temperatura para llevar a cabo la evaporación de blanco de misma composición del material a depositar, el propósito del láser es de remover el material de la superficie de un sólido (blanco) mediante la irradiación de las muestras, y posteriormente, depositar sobre un sustrato.

La Figura 3 muestra un diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante laser pulsado con sus principales componentes.

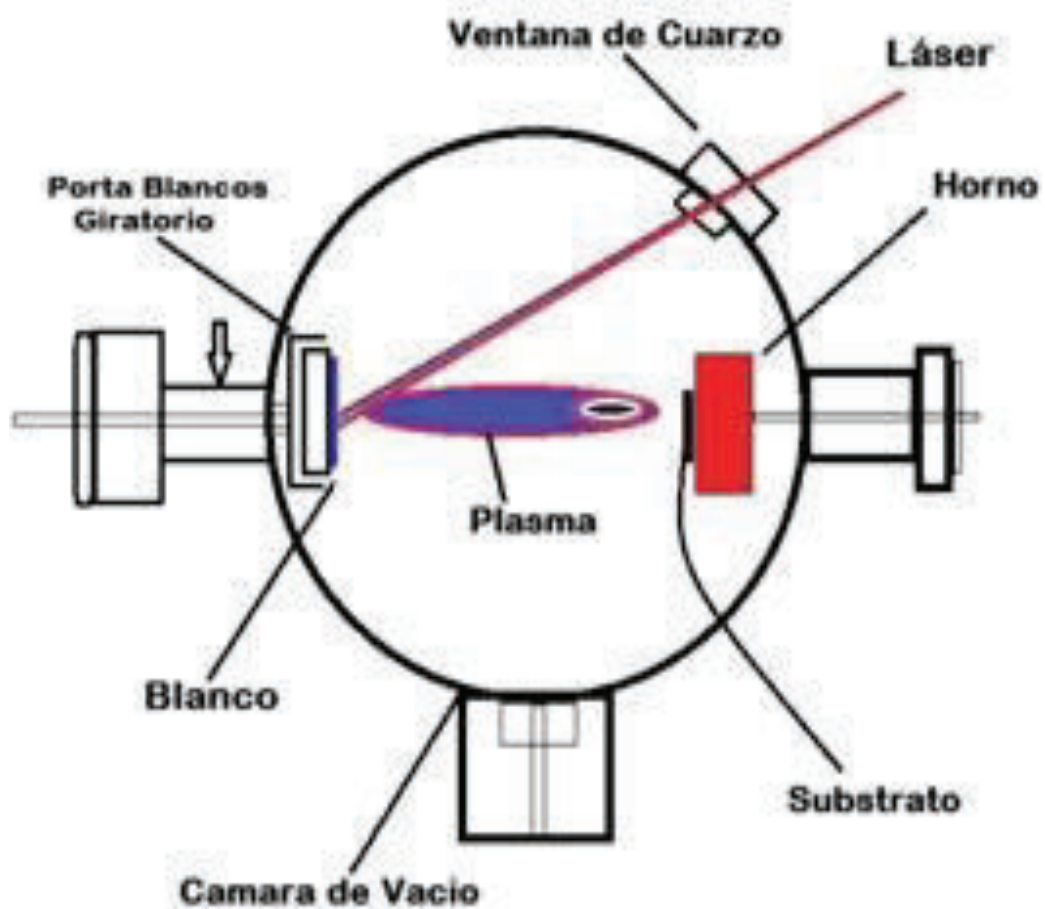


Figura 3.- Diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante láser pulsado [Duque,2015].

El mecanismo de crecimiento de materiales comienza con la interacción de la radiación del haz a alta potencia, que se focaliza sobre la superficie del blanco, el cual se encuentra en una atmósfera de gas inerte a presión controlada. Bajo estas condiciones, los electrones de la capa superficial del blanco son los primeros en absorber la radiación. Por lo tanto, se encontrarán a mayor temperatura y serán los que abandonen el blanco de inmediato (orden de microsegundos) y el resto proseguirá calentándose mediante las colisiones con átomos. Como consecuencia, se producirá una fusión del blanco en el foco de la radiación láser y se evaporará como plasma desprendiéndose del blanco y posteriormente depositarse a alta velocidad en un sustrato [Díaz, 2013].

2.3.3.- Deposito por baño químico

Este método es utilizado para la síntesis de diferentes semiconductores. Consiste en crear la solución química en un vaso precipitado, contar con un sustrato en el cual se desea depositar el material y un equipo de controlador de temperatura.

El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un determinado tiempo. Las propiedades de la película serán dadas por los parámetros de depósito que son: temperatura, tiempo y concentraciones de elementos de solución. En este proceso, la reacción química provoca la formación del material sobre la superficie de un sustrato [Leal-Cruz et al., 2014].

2.3.4.- Deposito químico de vapores

El proceso de depósito químico de vapores (*chemical vapor deposition, CVD*) ocurre cuando se da una reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para crear un producto sólido estable. La Figura 4 muestra el esquema de un sistema para síntesis por CVD.

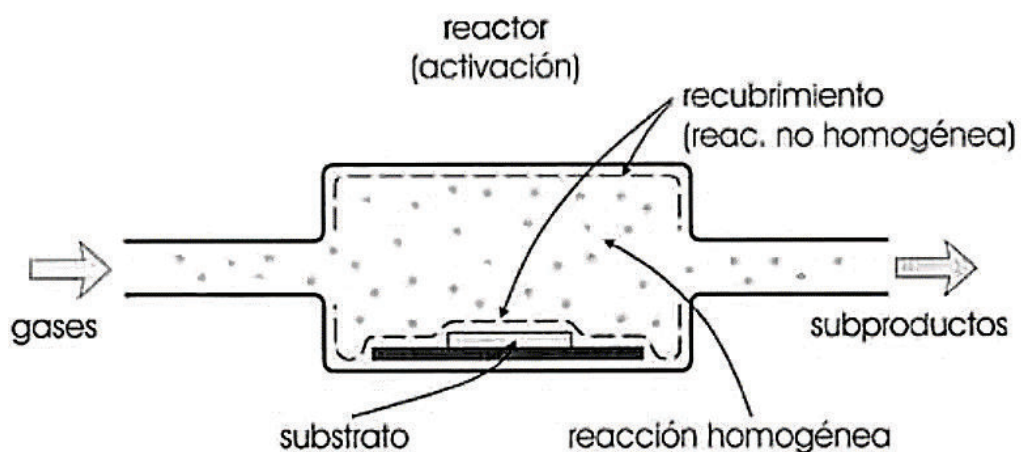


Figura 4.- Esquema del proceso de depósito químico en fase vapor (CVD).

Para que la reacción ocurra a mayor velocidad que en condiciones normales de presión y temperatura, es necesario activar los gases precursores. La activación puede hacerse mediante: temperatura, plasma, descarga eléctrica entre dos electrodos, radiación electromagnética, etc [Leal-Cruz et al., 2014].

Los precursores empleados en la síntesis por este método comúnmente suelen estar en forma de gas o líquido, ya sea por métodos convencionales depósito químico de vapores o depósito químico de vapores metalorgánicos (*metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD*), respectivamente. En ambos casos las especies reactantes son arrastradas a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material a través de la reacción correspondiente. Los precursores en fase gas son alimentados al reactor y los subproductos gaseosos son removidos de la cámara de reacción mediante un sistema de evacuación adecuado.

2.3.4.- Depósito químico de vapores en sistemas híbridos

Un método alternativo para la síntesis de materiales basados en dióxido de titanio es la técnica de depósito a partir vapores químicos en sistemas híbridos (DVQSIH) [Leal-Cruz et al., 2014]. La técnica de DVQSIH es un proceso que se desarrolló en CINVESTAV-Unidad Saltillo para la producción de cerámicos avanzados estructurales y funcionales a partir de sistemas en fase gas, utilizando sistemas de precursores híbridos sólidos-gas como fuente para generación de las especies gaseosas ionizadas con alta reactividad. Mismas que permitirán la formación de sólidos estables a temperaturas relativamente bajas. Mediante la técnica propuesta es posible obtener materiales como dióxido de silicio (SiO_2), oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), nitruro de silicio (Si_3N_4), trifluoruro de aluminio (AlF_3) y óxido de aluminio (Al_2O_3) [Leal, 2004; Leal, 2006; Gallardo, 2011]. Por sus características, el método de síntesis se considera una ruta versátil y una opción viable para la síntesis de otros materiales, como los semiconductores basados en óxido de titanio impurificados con disprosio.

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo general

Sintetizar y caracterizar semiconductores de TiO_2 impurificado con disprosio (Dy) obtenidos mediante la técnica de DVQSIH con potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos activos.

3.2.- Objetivos específicos

- Sintetizar semiconductores de TiO_2 impurificados con disprosio (Dy) mediante la técnica de DVQSIH.
- Realizar la caracterización química, morfológica y estructural de TiO_2 impurificado con Dy obtenidos por la técnica propuesta empleando las técnicas de microscopia electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopia UV-visible.
- Determinar las características ópticas y el efecto de la concentración de impurezas sobre la respuesta óptica y el ancho de banda prohibida de la TiO_2 impurificado con disprosio para posibles aplicaciones en el desarrollo de transistores de película delgada.

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de TiO₂ por DVQSIH

Para obtener el material deseado, en este caso TiO₂ impurificado con disprosio, se implementó el método de depósito a vapores químicos en sistemas híbridos sólido-gas (DVQSIH o HYSYCVD, por sus siglas en inglés).

El método de depósito a vapores químicos en sistemas híbridos sólido-gas (DVQSIH), como ya se mencionó, es un proceso modificado del depósito a partir de vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés) y consiste en la obtención de materiales sólidos a partir de precursores híbridos sólido-gas. En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron materiales de dióxido de titanio impurificados con disprosio empleando un sistema de precursores sólido-gas, basado en la combinación de hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆) y aire, como fuentes de titanio y oxígeno respectivamente. El K₂TiF₆ tiene la capacidad de descomponerse a baja temperatura, de esta manera se forman especies gaseosas ionizadas de Ti con alta reactividad, las cuales permiten la formación de sólidos cristalinos estables (partículas TiO₂) al estar en contacto con el precursor gaseoso de oxígeno.

La síntesis por DVQSIH se basa en tres etapas principales: (I) preparación de precursores, (II) estudio térmico del precursor sólido (K₂TiF₆)-diseño de ciclos térmicos para la síntesis y (III) síntesis por DVQSIH bajo las condiciones establecidas en el tratamiento térmico diseñados para la obtención de dióxido de titanio impurificado con disprosio.

4.2 Preparación de precursores para síntesis de TiO₂ por DVQSIH

Como ya se mencionó anteriormente, el precursor de titanio es K₂TiF₆, mientras que el tricloruro de disprosio hexahidratado (DyCl₃ · 6H₂O) se empleó como fuente de disprosio (Dy). Una vez seleccionados los precursores ambos de la marca Sigma-Aldrich®, se definieron las concentraciones de impurezas de disprosio en porcentaje atómico. Por lo tanto, las variaciones en la concentración propuestas de disprosio

fueron de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 en porcentaje atómico. Teniendo establecido lo anterior, la síntesis de dióxido de titanio impurificado comienza por la preparación de las mezclas de precursores sólidos de titanio y disprosio, las cuales se indican en Tabla I.

Tabla I. Composición de mezclas de precursores de titanio y disprosio empleadas para la síntesis de dióxido de titanio impurificado con disprosio.

Porcentaje atómico (% at.)	K_2TiF_6 (g)	$DyCl_3 - 6H_2O$ (g)
0	3	0
0.5	2.9753	0.0166
1	2.9451	0.0335
2.5	2.8587	0.0823
5	2.7151	0.1602

4.3 Diseño de ciclos térmicos y síntesis por DVQSIH de TiO_2 impurificado con disprosio.

Para poder diseñar el ciclo térmico que se empleará en la síntesis de TiO_2 impurificado con disprosio, fue necesario realizar un estudio previo mediante un análisis térmico al precursor. De acuerdo a dicho estudio es posible determinar la temperatura de descomposición del precursor y por ende la temperatura de síntesis del dióxido de titanio impurificado con disprosio mediante DVQSIH. El análisis térmico de precursor de titanio (K_2TiF_6) indica que el proceso de descomposición del precursor inicia a los 640 °C, por lo tanto, se determinó que la temperatura de síntesis deberá establecerse a una temperatura ligeramente superior a su temperatura de descomposición y que corresponde a los 650 °C.

Con base en los resultados anteriores, se diseñaron los ciclos térmicos para el desarrollo adecuado de los procesos de descomposición del precursor y formación del dióxido de titanio mediante la ruta de DVQSIH. Los ciclos propuestos para la síntesis por DVQSIH son dos, uno a una velocidad de calentamiento (V_c) de 3 °C/minuto (TT1) y otro de 10 °C/minuto (TT2). En ambos casos, la temperatura de síntesis y el tiempo de procesamiento se establecieron como constantes. En la Figura 5 se muestran los tratamientos térmicos empleados para la síntesis de dióxido de titanio impurificado con disprosio mediante la técnica de DVQSIH.

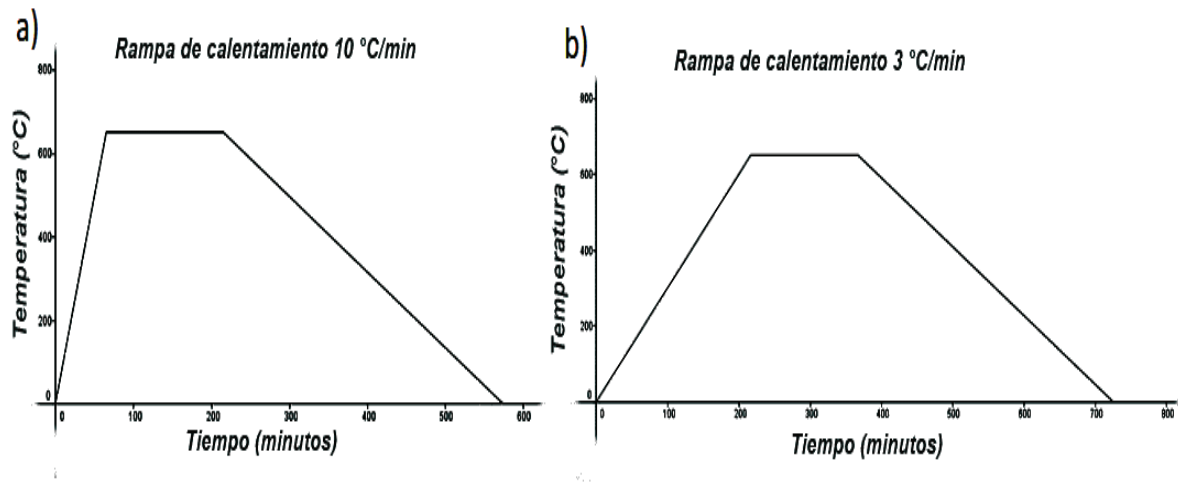


Figura 5.- Ciclos térmicos con velocidades de calentamiento de 3 (a) y 10 °C/minutos (b) para la síntesis de titanio impurificado con disprosio mediante DVQSIH.

Una vez establecidas las condiciones de síntesis, las muestras de precursores propuestas se procesaron térmicamente para la síntesis de dióxido de titanio impurificado con disprosio. Posteriormente, las muestras sintetizadas fueron enfriadas lentamente y removidas para su preparación y caracterización.

4.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que consiste en la interacción de un haz de rayos X con una sustancia cristalina a una determinada longitud de onda. La información brindada por esta técnica es la identificación de fases presentes en la muestra, para obtener el difractograma, el haz de rayos X se basa en la interacción con la materia en la interferencia constructiva de las ondas que se encuentran en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, [Esteve,2014]. La Ley de Bragg predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre los rayos X dispersados coherentemente por el cristal, lo cual se puede observar en la Figura 6, [Vilardy,2006].

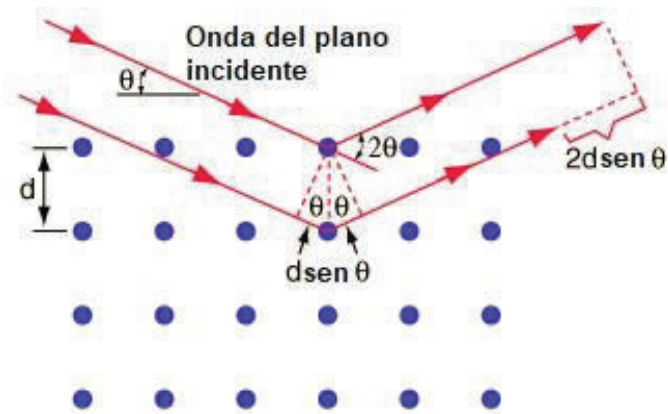


Figura 6.- Interacción del haz con la muestra.

Dicha interacción el haz de rayos X y la muestra, esta descrita por:

$$n\lambda = 2d(\text{sen}(\theta)) \quad \text{ec.1}$$

Relación comúnmente conocida como Ley de Bragg, Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. La manera en que incide e interacciona el haz en la muestra cristalina se ilustra en la Figura 7.

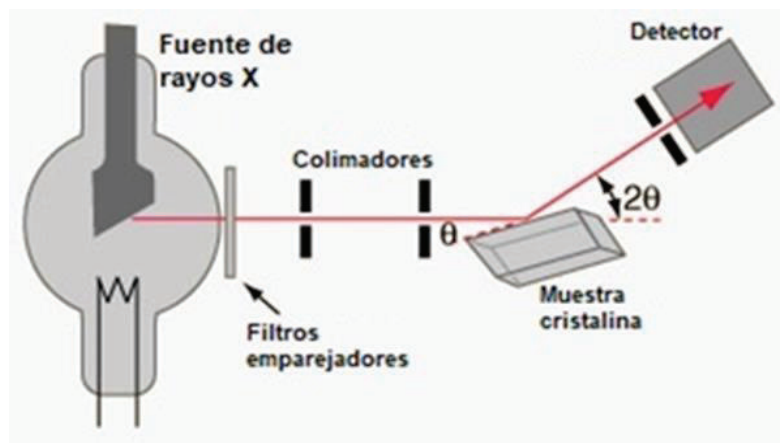


Figura 7.- Funcionamiento de equipo de difracción de rayos X.

La técnica difracción de rayos X es empleada para determinar el grado de cristalinidad de la materia, pudiendo distinguir si es de carácter amorfo y/o cristalino.

También es posible determinar las fases presentes y conocer la composición de una muestra específica.

4.5 Microscopía electrónica de barrido (FESEM/EDS)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) provisto con un dispositivo para el análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es instrumento ampliamente utilizado para la caracterización nano o microestructural de materiales. Dicho instrumento es una de las principales herramientas en lo que a caracterización de materiales se refiere. Un MEBEC emplea un haz de electrones dirigido hacia la muestra con el propósito de generar señales medibles relacionadas con electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Las primeras dos señales son empleadas para la generación de imágenes y la última de ellas para el análisis cualitativo y cuantitativo elemental [Arraiza *et al*, 2001]. En la Figura 8, se muestra un diagrama esquemático de las señales generadas en MEBEC/EDS al interaccionar el haz de electrones con la materia.

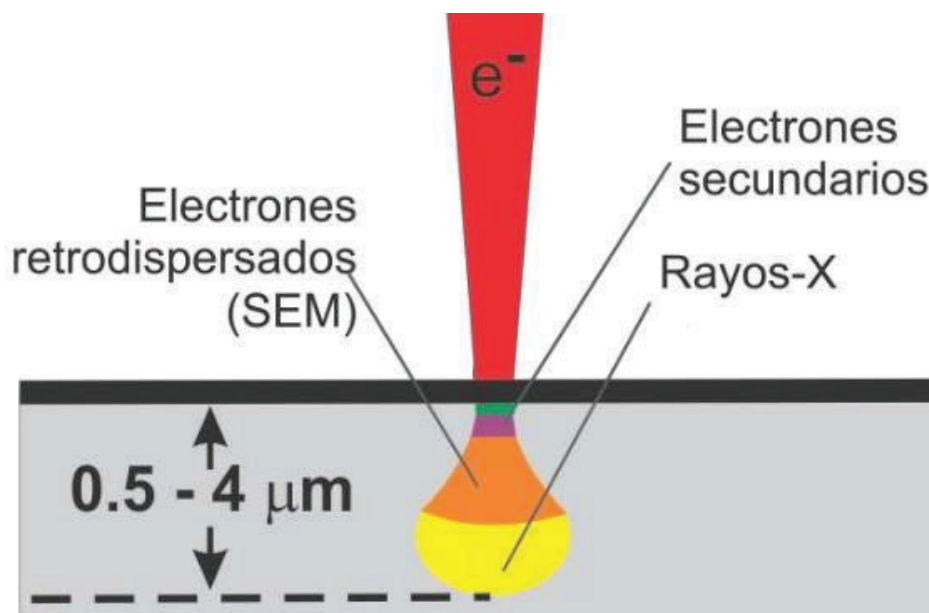


Figura 8.- Diagrama esquemático de las señales generadas en MEBEC/EDS.

En el presente trabajo de tesis se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo provisto de un sistema para la caracterización mediante

espectroscopia dispersiva de rayos X (MEBEC/EDS), modelo SCIOS de la marca comercial FEI (Figura 9).



Figura 9.- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con EDS utilizado para el estudio microestructural modelo SCIOS de la marca comercial FEI.

4.6 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

El equipo de caracterización óptica (UV-VIS) llamado espectrofotómetro, para la obtención de espectros de transmitancia, reflectancia y/o absorbancia opera en función de la longitud de onda en respuesta a la luz incidente a la muestra a estudiar. El

espectrofotómetro está conformado por una fuente de luz, un arreglo óptico emisor y receptor de transmisión (lentes, rejillas de difracción y filtros), el monocromador y el fotodetector, tal como, se muestra en el esquema de la Figura 10.

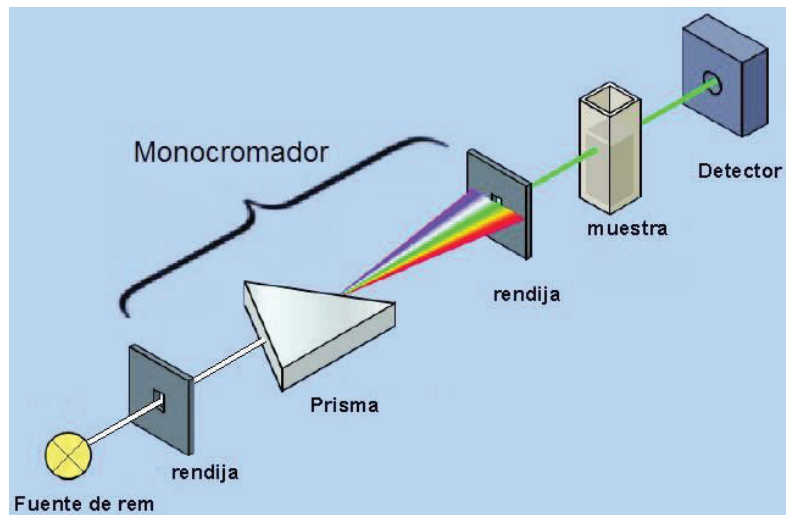


Figura 10.- Esquema de un espectrofotómetro.

El funcionamiento, se basa en emitir el haz de luz a distintas longitudes de onda, la luz transmitida a través de la muestra es recibida por el receptor óptico, el cual focaliza la señal recibida y selecciona las longitudes de onda. El fotodetector recibe la intensidad del haz de luz transmitida a cada longitud de onda, la cual se convierte en una señal eléctrica [Thermo Spectronic, 2013]. Para el presente trabajo de tesis se utilizó un espectrómetro UV/VIS/NIR de marca comercial Perkin Elmer, modelo lambda 19 (Figura 11). El cual, cuenta con un rango espectral de 185 a 3200 nm.

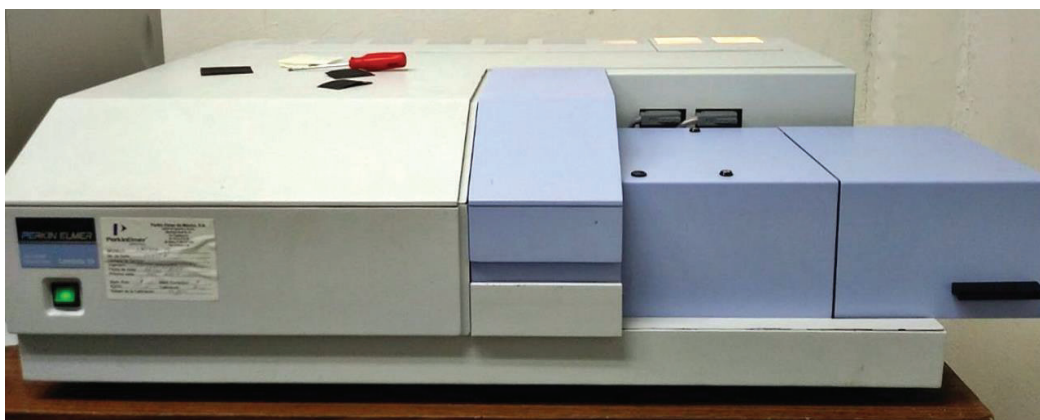


Figura 11.- Espectrómetro Perkin Elmer, modelo lambda 19.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- Difracción de rayos X de TiO₂ impurificado con disprosio.

La Figura 12 y 13 muestran los resultados de la caracterización mediante difracción de rayos X para la identificación de las fases sintetizadas mediante DVQSIH empleando los TT1 y TT2, respectivamente. Los patrones de difracción que se muestran en Figura 12 corresponden a las muestras de TiO₂ (material de referencia) y TiO₂ impurificado con disprosio en concentraciones de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico obtenidos por DVQSIH bajo las condiciones del TT1 (T = 650 °C, t = 150 minutos y Vc = 3°C/minuto).

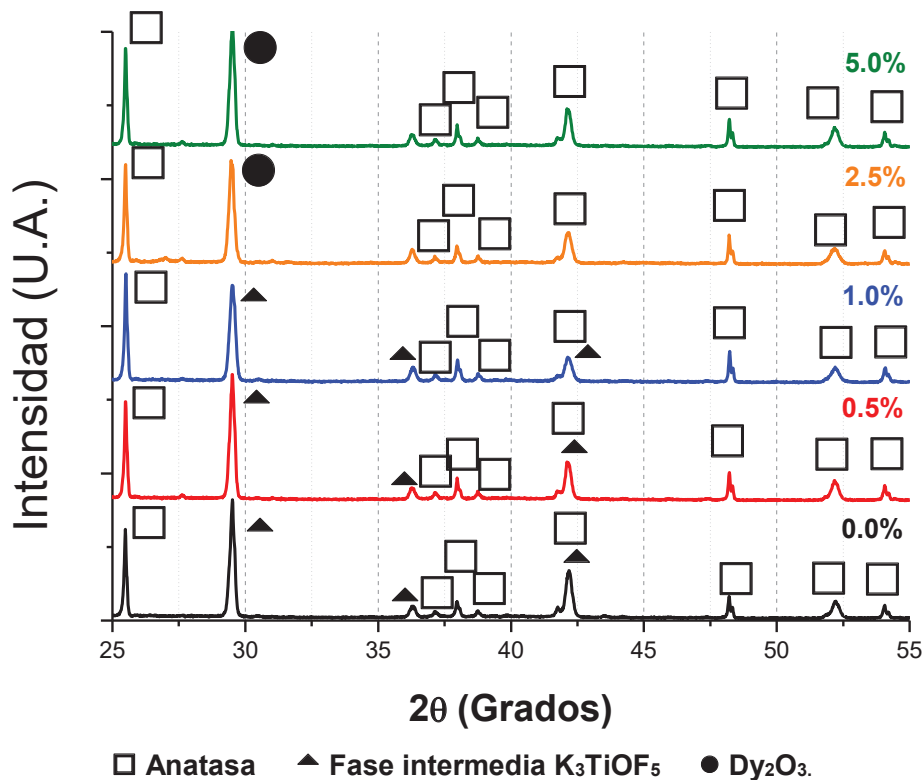


Figura 12.- Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras conteniendo 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT1.

Analizando los resultados arrojados por los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas por DVQSIH bajo las condiciones del TT1 (T=650 °C, t=150 minutos y Vc=3°C/minuto), se confirma la formación de la fase anatasa del dióxido de

titanio (JCPDS 01-071-1168). Además, se identifica algunos picos (29.455, 36.176, 42.071) que corresponden a la fase intermedia de oxifluoruro de titanio y potasio (K_3TiOF_5) (JCPDS 00-039-0781). Un análisis detallado de los patrones de difracción de rayos X en las muestras con mayor concentración de disprosio permite confirmar la formación de óxido de disprosio (Dy_2O_3) (JCPDS 00-019-0436), lo anterior, en concentraciones superiores al 2.5 % atómico de disprosio. La presencia de óxido de disprosio se puede atribuir a la adición en exceso de impurezas de disprosio, el cual, bajo las condiciones de síntesis, se oxida al no poderse incorporar a la estructura cristalina de dióxido de titanio. Adicionalmente, se puede inferir a partir de estos resultados que el dióxido de titanio se satura de impurezas de disprosio al alcanzar valores superiores al 2.5% atómico de disprosio. Por otra parte, los resultados de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de TiO_2 (material de referencia) y TiO_2 impurificado con disprosio en concentraciones de 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico obtenidos por DVQSIH bajo las condiciones del TT2 ($T=650\text{ }^\circ\text{C}$, $t=150$ minutos y $V_c=10^\circ\text{C}/\text{minuto}$) se presentan en la Figura 13.

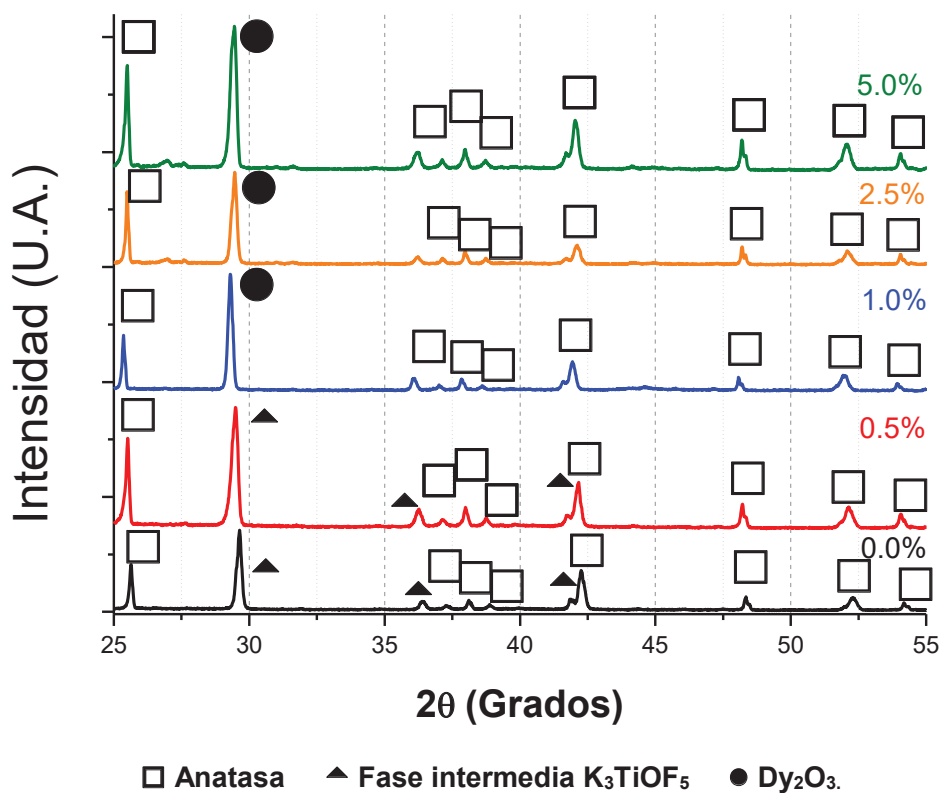


Figura 13.- Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras conteniendo 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2.

Los difractogramas mostrados en la figura anterior correspondientes a las muestras sintetizadas por DVQSIH bajo las condiciones del TT2 muestran los picos más definidos para todas las fases presente, lo que conlleva a afirmar que aumenta su grado de cristalinidad. En esta ocasión el dióxido de disprosio comienza a formarse a partir del 1.0% de impurezas. Los picos alrededor de 26 (2θ grado) son más notorios en esta ocasión para el caso de las concentraciones de 2.5 y 5%.

El estudio comparativo de DRX de las muestras obtenidas bajo las condiciones de TT1 y TT2 por DVQSIH no muestra una marcada diferencia en cuanto a las fases obtenidas, pero sí se puede observar un aumento en la intensidad que presentan los picos observados en los difractogramas. Además, se pudo corroborar que las condiciones de síntesis por DVQSIH, en particular la velocidad de calentamiento, sí tienen influencia sobre la incorporación de impurezas de disprosio en semiconductores óxidos basados en titanio. Permitiendo una mayor incorporación de impurezas el TT1 empleado en la síntesis, esto es, que la velocidad de calentamiento lento ($V_c = 3$ °C/minuto) facilitan la transformación y el reacomodo de los átomos de disprosio en la estructura cristalina del dióxido de titanio.

5.2 Caracterización microestructural mediante muestras procesadas por DVQSIH para la obtención de dióxido de titanio

Las siguientes imágenes muestran los resultados de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo correspondientes al precursor y muestras conteniendo 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVHSH empleando el TT1 ($T=650$ °C, $t=150$ minutos y $V_c=3$ °C/minuto) y TT2 ($T=650$ °C, $t=150$ minutos y $V_c=10$ °C/minuto). La adquisición de las imágenes de MEBEC fue a 2000x (A) y 5000x (B) para todos los casos, lo anterior con el propósito de obtener una imagen general de la microestructura y otra detallada de morfología del dióxido de titanio obtenido, respectivamente. La Figura 14 muestra que el precursor K_2TiF_6 sin ningún tipo de tratamiento.

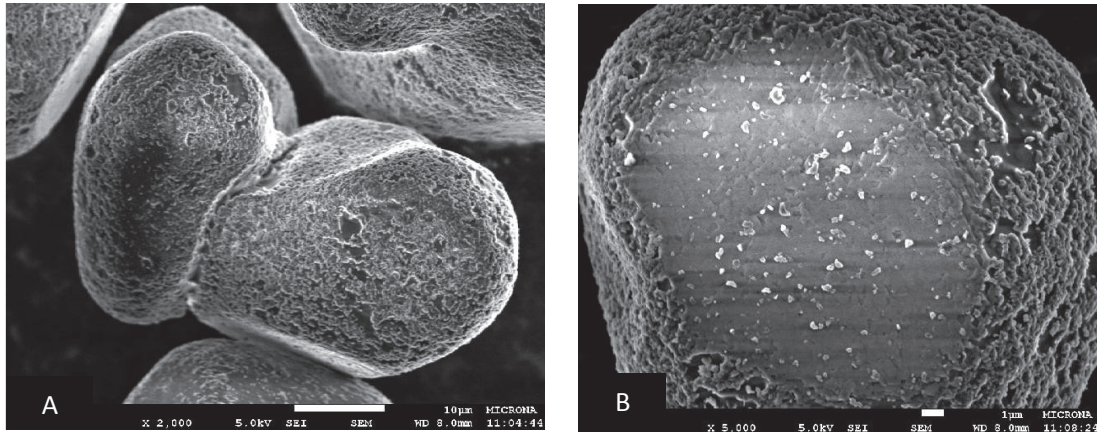


Figura 14.- Microestructura del Precursor K_2TiF_6 .

De acuerdo con los resultados de MEBEC, el precursor de titanio (K_2TiF_6) está formado por partículas granuladas con un tamaño promedio de 34.4 μm .

5.2.1 Microscopia electrónica de barrido en muestras procesadas con TT1

Las Figuras 15A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 sin impurezas de disprosio sintetizadas por DVHSIH empleando el TT1 ($T = 650\text{ }^\circ C$, $t = 150$ minutos y $V_c = 3\text{ }^\circ C/minuto$).

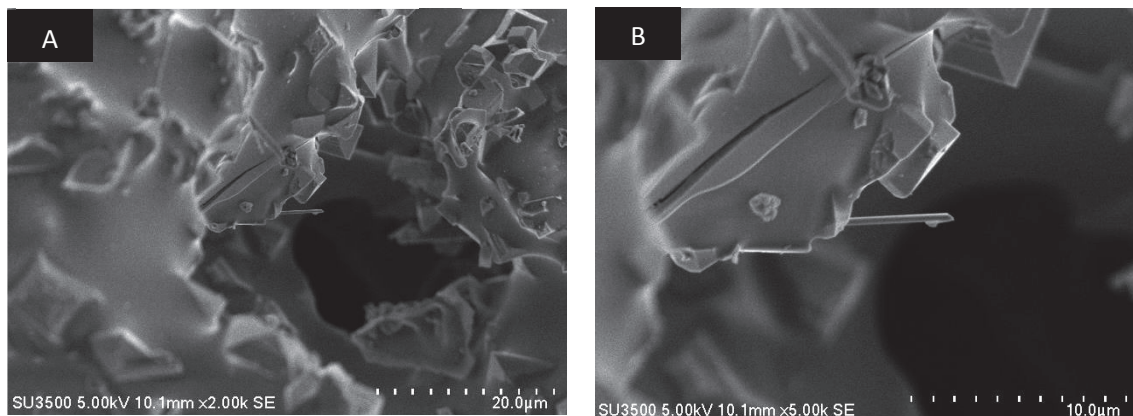


Figura 15.- TiO_2 sin impurezas de disprosio procesado por DVQSIH con TT1.

En la Figura 15A se logra apreciar que se empiezan a formar los cristales dipiramidales característicos de la fase anatasa con tamaños en el rango de 4.3 a 6.7 μm . Mientras que, la Figura 15B permite observar presencia de fibras con una longitud de 4.46 μm y un grosor de 0.33 μm .

Las Figuras 16A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 con 0.5% de impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT1 ($T=650$ °C, $t = 150$ minutos y $V_c = 3^\circ\text{C}/\text{minuto}$).

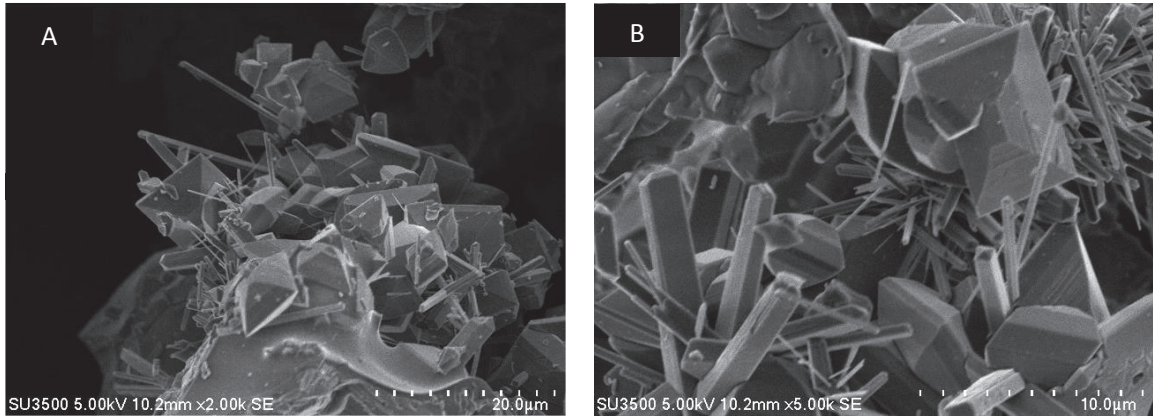


Figura 16.- TiO_2 con 0.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.

Las imágenes de MEBC (Figura 16) muestran la formación de cristales en forma dipiramidal y fibras cortas de anatasa. Los cristales dipiramidales cuentan con un tamaño de 4.44 a 8.28 μm y se observa que las fibras cuentan con una longitud entre 5.67 a 11.27 μm . Estas últimas, se encuentran agrupadas en forma de erizos de mar. También, se observa que las fibras que conforman los erizos presentan grosores relativamente pequeños (0.17 a 0.37 μm) y grandes (1.41 a 1.89 μm).

En las Figuras 17A (2000x) y B (5000x) se presentan las imágenes corresponden a las muestras de TiO_2 con 1.0 % de impurezas de disprosio obtenidas por DVHSIH empleando el TT1 ($T = 650$ °C, $t = 150$ minutos y $V_c = 3^\circ\text{C}/\text{minuto}$).

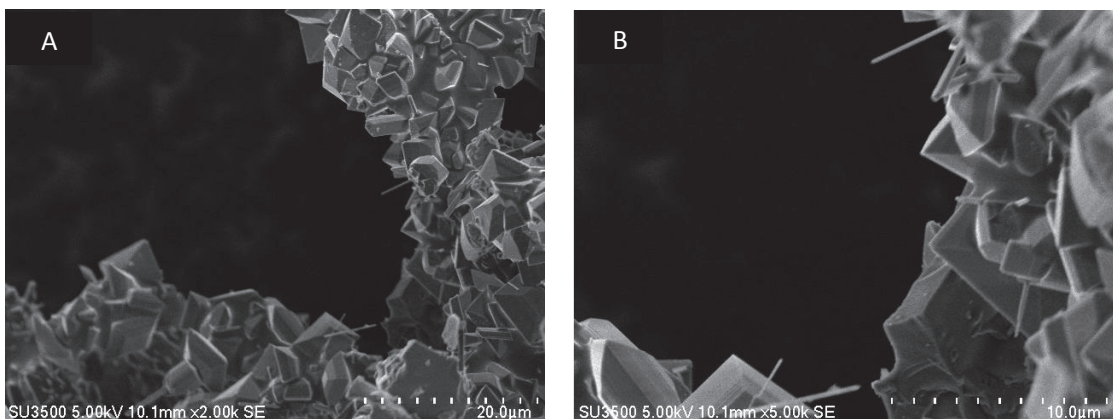


Figura 17.- TiO_2 con 1.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.

Para las muestras de TiO_2 con 1.0 % de impurezas de disprosio obtenidas por DVQSIH empleando el TT1, se observa una mayor cantidad de cristales dipiramidales con tamaños de 4.63 a 6.07 μm . En este caso, las fibras son escasas y tienen longitudes de 4.13 a 6.38 μm y grosores de 0.15 a 0.24 μm .

Las Figuras 18A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 con 2.5% de impurezas de disprosio sintetizadas por DVHSIH empleando el TT1 ($T = 650$ °C, $t = 150$ minutos y $V_c = 3$ °C/minuto).

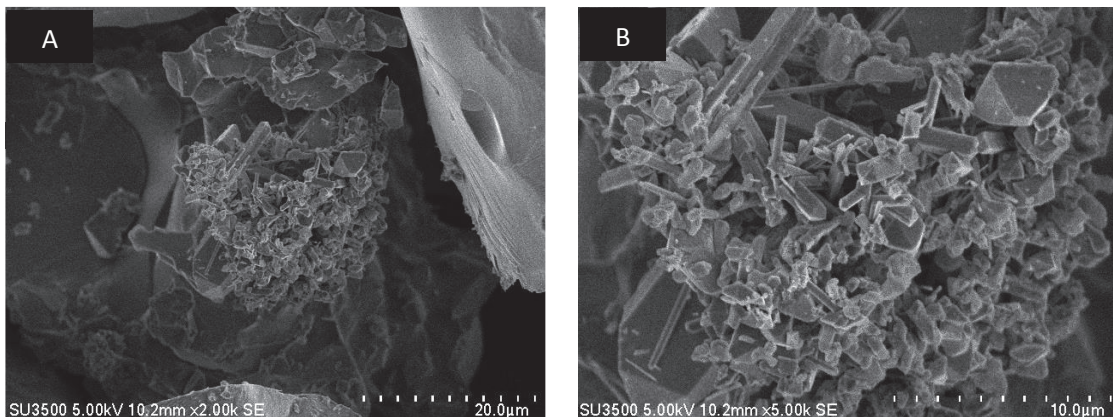


Figura 18.- TiO_2 con 2.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.

Al incrementar la concentración de impurezas de disprosio al 2.5% (Figura 18) se observa que la cantidad de estructuras dipiramidales va en aumento, y la formación de fibras se ve disminuida. Los dipiramidales tienen tamaños de 7.16 a 8.09 μm . Mientras que, las fibras presentan longitudes de 3.88 a 8.99 μm y grosores de 0.18 a .049 μm .

Las imágenes de MEBEC correspondientes a las muestras de TiO_2 con 5.0 % de impurezas de disprosio sintetizadas por DVHSIH empleando el TT1 ($T = 650$ °C, $t = 150$ minutos y $V_c = 3$ °C/minuto) se presentan en las Figuras 19A (2000x) y B (5000x).

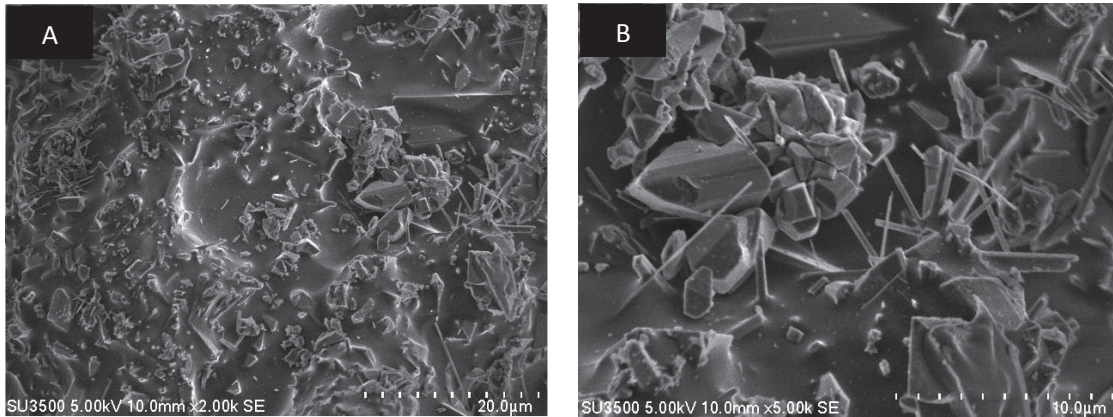


Figura 19.- TiO₂ con 5.0 % de impurezas procesado por DVQSIH con TT1.

Los resultados anteriores muestran las estructuras dipiramidales y fibras asociadas a dióxido de titanio. Sin embargo, se puede observar en las imágenes a una magnificación de 2000x (Figura 19A) que las características morfológicas de las estructuras dipiramidales no se aprecian claramente, pero vistas a detalle a la magnificación de 5000x (Figura 19B) se determinó que tamaños alrededor de 5.76 μm. De igual manera, en el caso de las fibras, se observa que se encuentran en menor cantidad y tiene longitudes de 2.61 a 4.27 μm y grosores de 0.14 a 0.2 μm.

5.2.2 Microscopia electrónica de barrido en muestras procesadas con TT2

Las imágenes de MEBEC de las muestras de TiO₂ sin impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2 (T = 650 °C, t = 150 minutos y Vc = 10°C/minuto) se presentan en las Figuras 20A (2000x) y B (5000x).

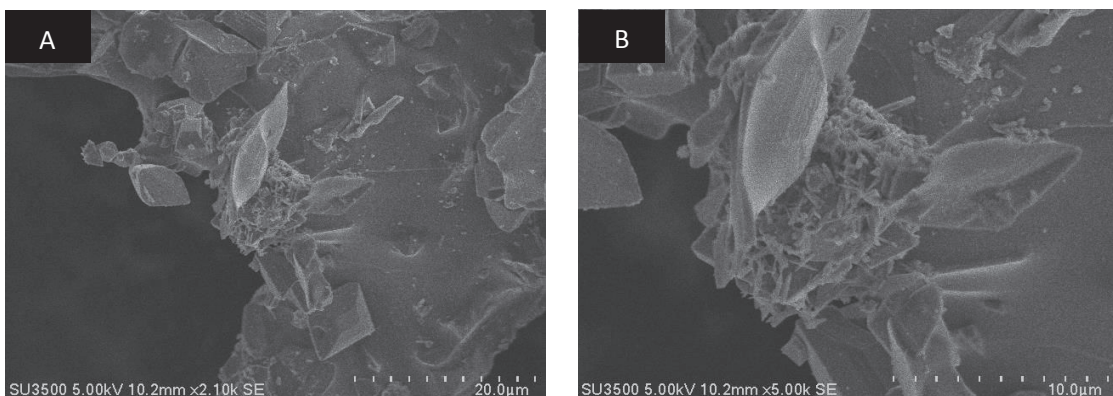


Figura 20.- TiO₂ sin impurezas procesado por DVQSIH con TT2.

Las imágenes de FESEM muestran que en la síntesis de TiO_2 sin impurezas por DVQSIH bajo las condiciones del TT2 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 3^\circ\text{C}/\text{minuto}$) se forman en mayor proporción cristales dipiramidales y fibras en comparación con el TT1. Además, la presencia de los cristales dipiramidales asociados al dióxido de titanio se logran definir más (Figura 20) y el tamaño de los cristales dipiramidales varían de 6.27 a 9.55 μm . Además, las fibras formadas cuentan con una longitud de 1.19 a 1.8 μm y grosor de 0.19 a 0.28 μm .

Las imágenes de MEBEC que se presentan en las Figuras 21A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 con 0.5% de impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 10^\circ\text{C}/\text{minuto}$).

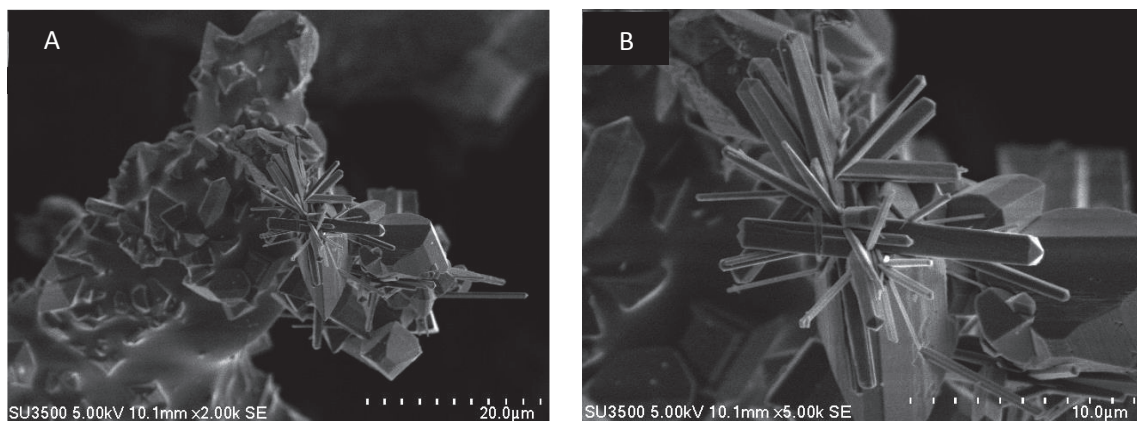


Figura 21.- TiO_2 con 0.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.

En la Figura 21A, se observa que se formaron cristales dipiramidales y erizos, los últimos en menor proporción. Las agujas presentan longitudes de 2.92 a 7.95 μm y grosores de 0.33 a 1.33 μm . por otra parte, los cristales dipiramidales tienen un tamaño de 4.03 a 6.41 μm .

Las imágenes de MEBEC presentadas en las Figuras 22A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 con 1.0 % de impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$).

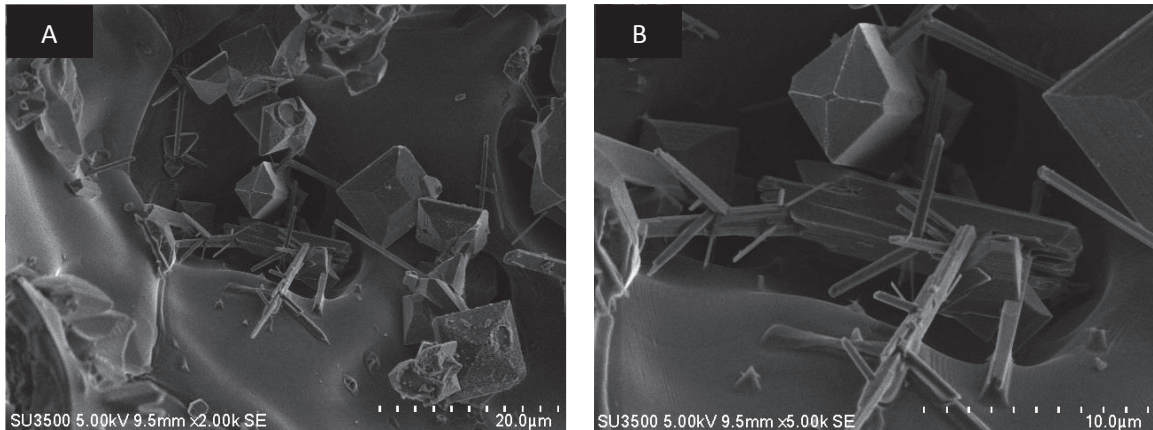


Figura 22.- TiO₂ con 1.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.

En las muestras de TiO₂ con 1.0 % de impurezas de disprosio empleando el TT2 (Figura 22) se observan estructuras dipiramidales con tamaños de 3.8 a 8.7µm y fibras grosores de 0.48 a 0.9 µm.

Las Figuras 23A (2000x) y B (5000x) corresponden a las imágenes de MEBEC de las muestras de TiO₂ con 2.5% de impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2 (T = 650 °C, t = 150 minutos y Vc = 3°C/minuto).

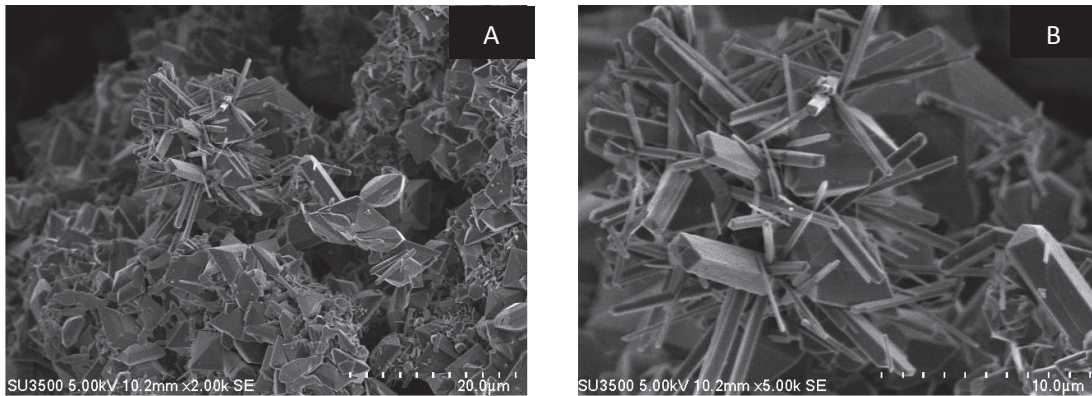


Figura 23.- TiO₂ con 2.5% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.

Los resultados presentados en las Figuras 23A y B, muestran que sigue la tendencia hacia un aumento en la cantidad de estructuras dipiramidales. Las cuales, cuentan con tamaños de 5.52 a 8.8 µm. Para el caso de las fibras, se distinguen principalmente dos diferentes tamaños de grosor. Los grosores de fibras más grandes van de 1.2 a 1.64 µm y los grosores menores van de 0.22 a 0.66 µm, ambos con una longitud de 2.86 a 6.61µm.

Las imágenes de MEBEC que se presentan en las Figuras 24A (2000x) y B (5000x) corresponden a las muestras de TiO_2 con 5.0 % de impurezas de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT2 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 10^\circ\text{C/minuto}$).

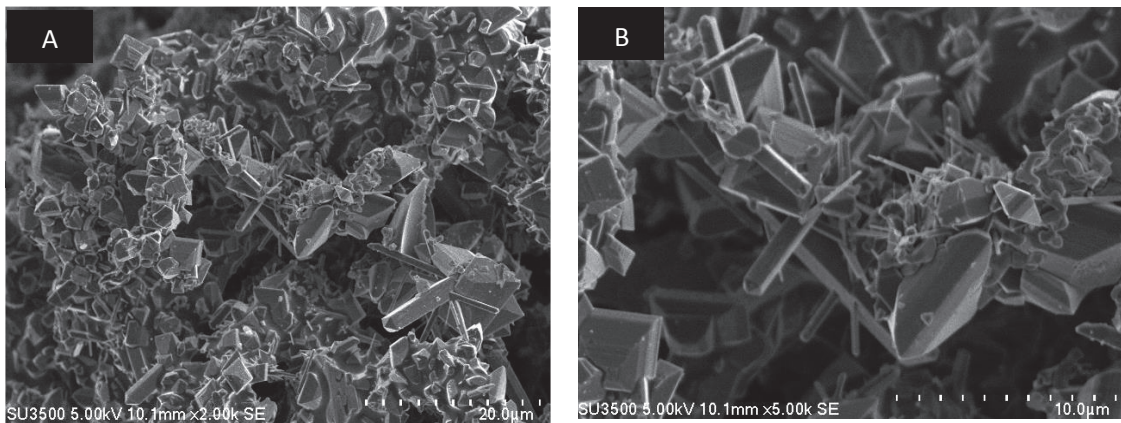


Figura 24.- TiO_2 con 5.0% de impurezas procesado por DVQSIH con TT2.

Los resultados de MEBEC (Figura 24A) de las muestras de TiO_2 con 5.0 % de impurezas de disprosio sintetizadas bajo las condiciones del TT2, indican que aparecen nuevamente una menor cantidad de fibras delgadas y gruesas. Las fibras delgadas presentan grosores de 0.29 a 0.87 μm y longitudes de 2.32 a 4.57 μm . Además, sigue la tendencia hacia la formación de una mayor cantidad de estructuras dipiramidales con tamaños de 2.3 a 401 μm .

5.3 Caracterización óptica por espectroscopia UV-Visible

En los siguientes párrafos, se muestran los resultados de transmitancia, absorbancia y gráficas de Tauc para para la determinación del ancho de banda prohibida en las muestras de dióxido de titanio con 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVHSH empleando el TT1 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 3^\circ\text{C/minuto}$) y TT2 ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 150$ minutos y $V_c = 10^\circ\text{C/minuto}$).

La Figura 25 muestra los espectros resultantes de transmitancia de los materiales obtenidos por DVQSIH con distintos porcentajes de impureza en la titania.

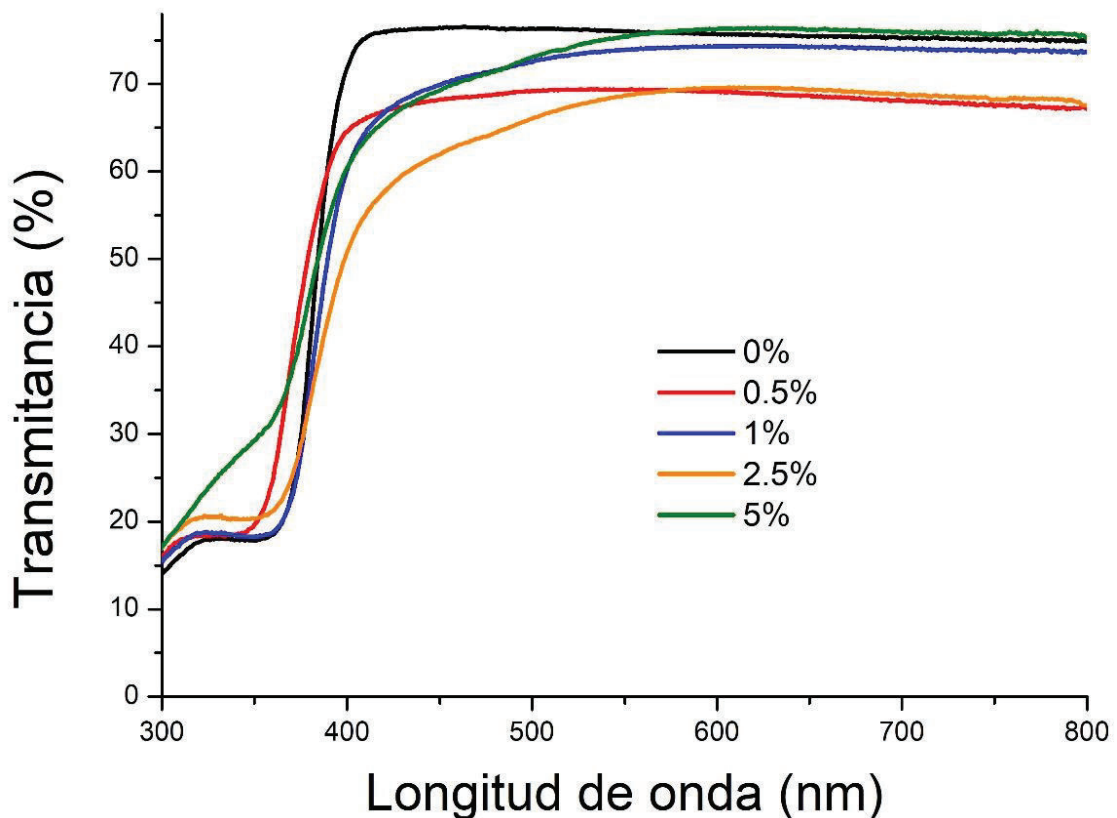


Figura 25.- Espectro de transmitancia en muestras procesadas con TT1.

Los resultados indican que la muestra pura (0%) transmite al mayor porcentaje posible bajo las condiciones experimentales empleadas y es aproximadamente un 75%. Siendo la muestra que exhibe una menor transmitancia (65%) la que contiene 2.5% de impurezas de disprosio.

Considerando la relación que existe entre la absorbancia y la transmitancia, es posible determinar la primera a partir de los resultados experimentales de transmitancia obtenidos por espectroscopia UV-visible mediante la Ecuación 2.

$$\text{Absorbancia} = 2 - \log(\text{Transmitancia}) \quad [2]$$

Como resultado de dicho cálculo se obtuvieron los espectros de absorbancia para las muestras de dióxido de titanio con 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 % atómico de disprosio sintetizadas por DVQSIH empleando el TT1 (T = 650 °C, t = 150 minutos y Vc = 3°C/minuto), mismos que se muestra en la Figura 26.

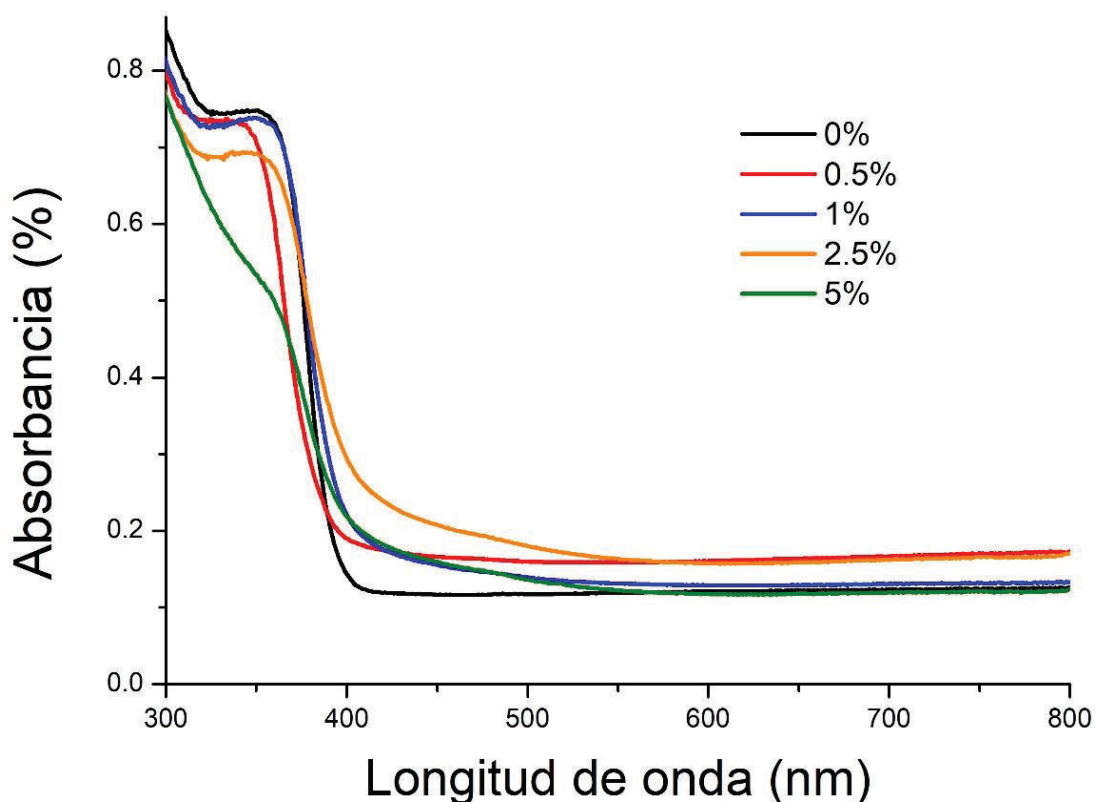


Figura 26.- Espectro de absorción en muestras procesadas con TT1.

De acuerdo con los resultados de absorción, la muestra sin impurezas de disprosio es la más absorbe con un porcentaje de 0.83% en el rango visible. Mientras que, las muestras de titania impurificada con disprosio absorbe muy cercano a 400 nm (color azul en espectro visible).

Para el caso del tratamiento térmico 2 (Figura 27), la transmitancia muestra un comportamiento similar al de TT1, pero con un incremento más definido alrededor de 350-400 nm. Mientras que, en la Figura 28 si surge diferencia a comparación del espectro de TT1 (Figura 26), ya que en esta ocasión es el porcentaje de impureza de 2.5% el que muestra mayor absorción alrededor de 1.0% y de igual manera absorbe en un rango aproximado a los 400 nm.

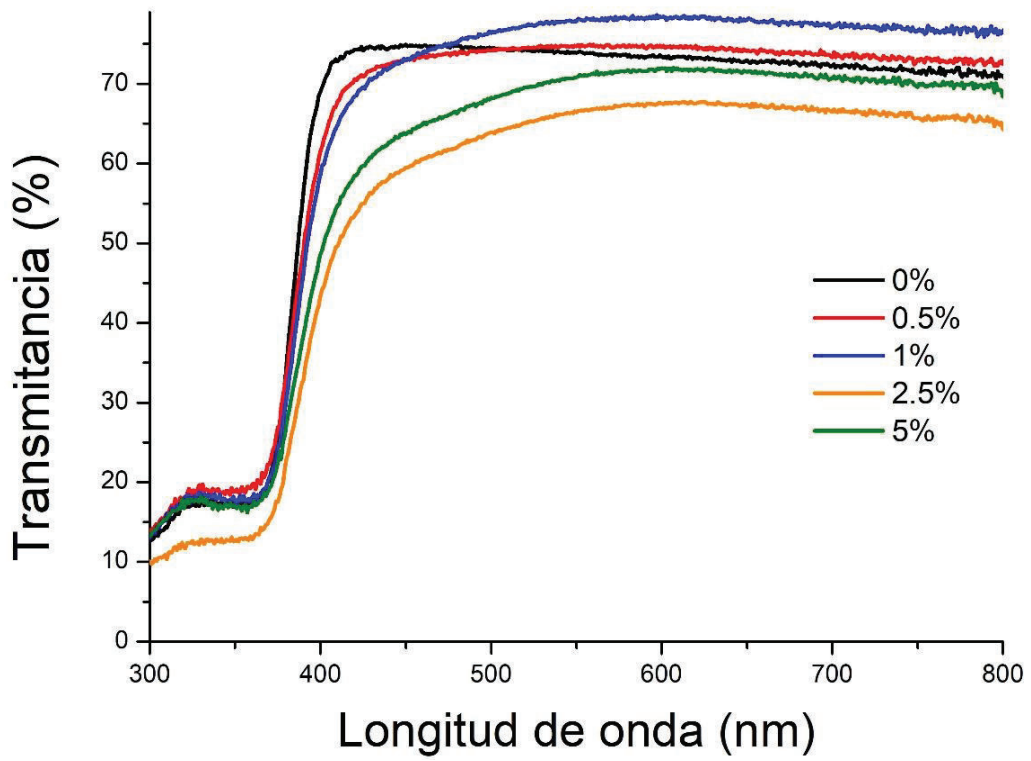


Figura 27.- Espectro de transmitancia en muestras procesadas con TT2.

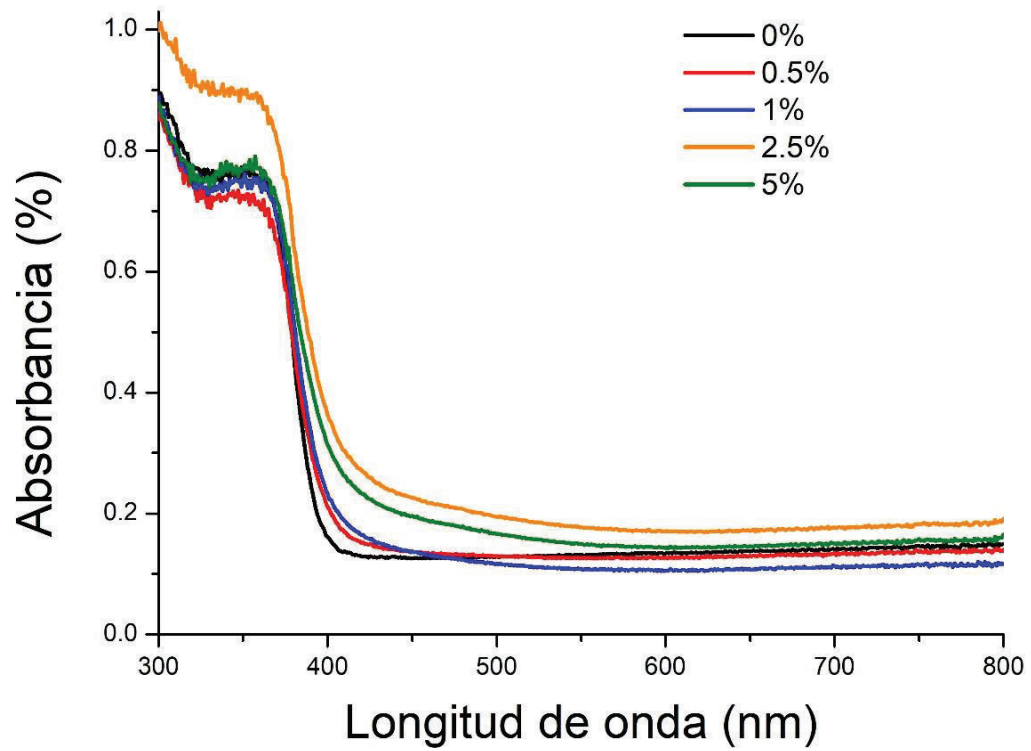


Figura 28.- Espectro de absorbancia en muestras procesadas con TT2.

5.3.1 Determinación de Band gap con método de Tauc

La aproximación del ancho de banda prohibida (Band gap) en cada una de las muestras sintetizadas, fue basada en el método de Tauc. Dicho método parte de los datos de absorbancia obtenidos mediante espectroscopia UV-visible, con relación con la energía de fotones incidente y el ancho de banda prohibida [Fernández et al., 2015], la cual se expresa en la ecuación 3.

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - Eg) \quad [3]$$

donde α es el coeficiente de absorción, hv es la energía del fotón incidente, A es una constante, y Eg es ancho de banda prohibida.

Para encontrar la energía de los fotones en electrón volts (eV), se empleó la Ecuación 4 y se utilizó la longitud de onda en nanómetros [PVEducation, 2018].

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad [4]$$

Las Figura 29 y 30 muestran las curvas resultantes en la gráfica de Tauc para las muestras con los distintos tratamientos y concentraciones de impurezas de disprosio. Para determinar el ancho de banda prohibida, se utiliza una aproximación que consiste en hacer una extrapolación al eje de las abscisas en la lineal de la curva obtenida al graficar $(\alpha hv)^2$ versus hv . Siendo la intersección con este eje el que corresponde al valor del ancho de banda prohibida.

La Figura 29 muestra gráficamente la manera en que se realiza esta aproximación con las muestras procesadas con TT1 e indica que la muestra de TiO_2 con 5% de impurezas es la de menor valor de ancho de banda prohibida con 3.13 eV y la muestra sin impurezas (0%) presenta un valor de 3.22 eV. Los valores obtenidos se encuentran acordes a los valores de ancho de banda prohibida reportados en la literatura para la fase anatasa. De acuerdo a los resultados anteriores, se puede inferir que la incorporación de impurezas en materiales huéspedes de anatasa permite modular el ancho de banda prohibida. Además, se observa un comportamiento

asintótico, donde los valores del ancho de banda prohibida varían de forma inversamente proporcional al contenido de impurezas.

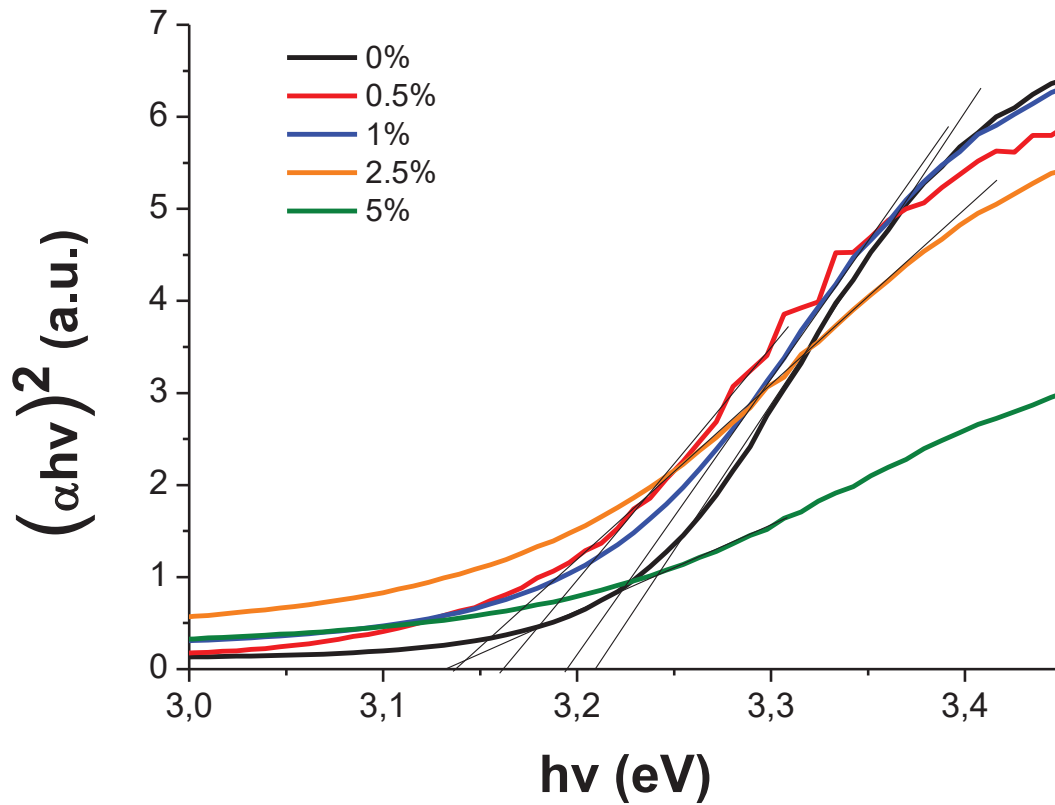


Figura 29.- Curvas de Tauc en muestras procesadas con TT1.

Por otra parte, en los resultados del TT2 (Figura 30), se observa una disminución en el rango de varianza del ancho de banda prohibida, permitiendo desplazamiento de 3.13 a 3.2 eV, pero exhibe un comportamiento similar al observado en los valores de ancho de banda prohibida respecto a la concentración correspondiente a materiales obtenidos bajo las condiciones del TT1.

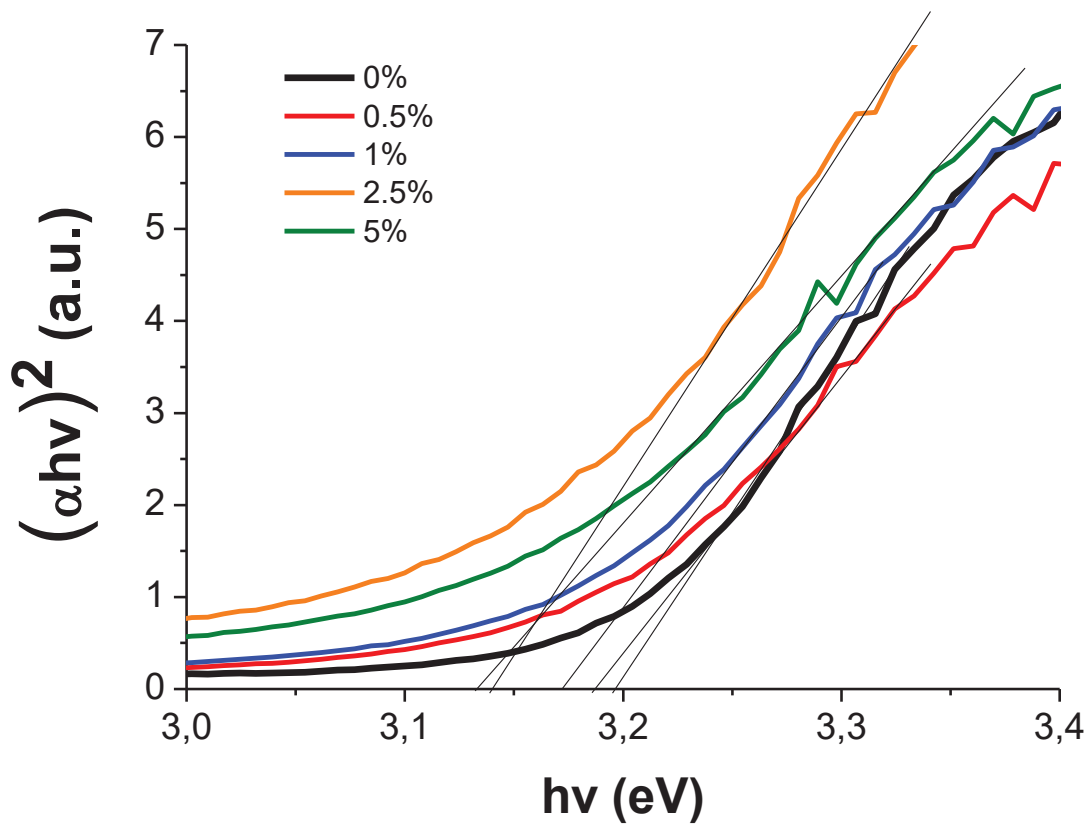


Figura 30.- Curvas de Tauc en muestras procesadas con TT2.

En la Tabla II se aprecia una comparación de los resultados de ancho de banda prohibida para el TT1 y TT2 con las diferentes concentraciones de impurezas.

Tabla II.- Valores de ancho de Banda prohibida en respuesta a impurezas respecto a TT1 y TT2.

Concentración de Dy (% at.)	Ancho de banda prohibida para TT1 (eV)	Ancho de banda prohibida para TT2 (eV)
0%	3.22	3.20
0.5%	3.17	3.19
1%	3.19	3.17
2.5%	3.14	3.14
5%	3.13	3.13

6.- CONCLUSIONES

- Fue posible sintetizar semiconductores base titania con impurezas de disprosio mediante la técnica DVQSIH
- Se realizó la caracterización química, morfológica y estructural de TiO_2 impurificado con Dy obtenidos por la técnica propuesta empleando las técnicas de microscopia electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopia UV-visible.
- Debido al efecto de la concentración de impurezas, se determinó el efecto que tiene el disprosio sobre las propiedades ópticas y ancho de banda prohibida del TiO_2 y se observó que el incremento de la concentración de impurezas de disprosio en el semiconductor titania genera cambios mínimos en absorbancia y transmitancia, permitiendo así poder modular en ancho de banda prohibida de 3.13 a 3.22 eV para el caso del tratamiento térmico 1, y de 3.13 a 3.2 eV en el caso del tratamiento térmico dos, notando en este último una variación aún más mínima.

7- RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Se recomienda utilizar tiempos de síntesis con duración de procesamiento térmico más prolongado para evitar la presencia de fase intermedia (K_3TiOF_5) y lograr la completa transformación del precursor de K_2TiOF_6 en dióxido de titanio mediante el proceso de DVQSIH.
- Implementar el uso de semiconductores óxidos (TiO_2) impurificados con disprosio en el desarrollo de fotodetector de UV, del cual se han reportado estudios cuantitativos de los parámetros ópticos y se comprueba teóricamente una mejora en el comportamiento óptico, ofreciendo una mayor fotocorriente y capacidad de respuesta y sensibilidad [Ferhati & Djefal, 2016]. Dicho fotodetector podrá ser basada en la estructura presentada en la Figura 31.

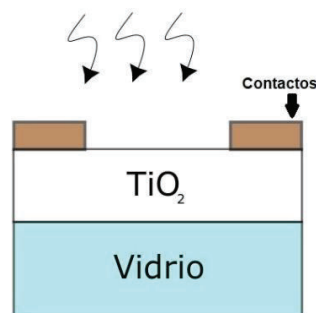


Figura 31.-Vista en sección transversal del fotodetector UV basado en TiO_2 convencional.

- Desarrollar un transistor de película delgada basado en TiO_2 en su fase anatasa como capa de canal. La estructura puede ser basada como lo ilustra la Figura 32.

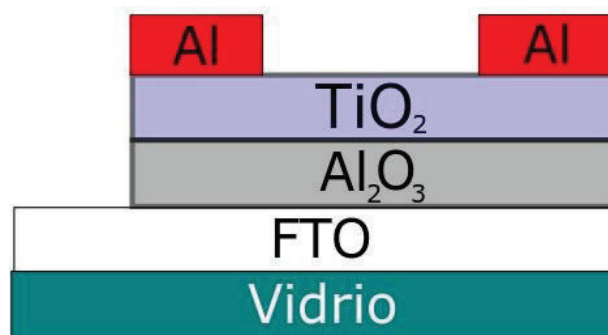


Figura 32.- Estructura de un TFT basado en TiO_2 como capa de canal.

9.- BIBLIOGRAFÍA

- Arraiza, N., Viguria, P. M., Navarro, J., & Ainciburu, A. (2001). Manual de microscopia. *Auxilab, S.L.*, 2, 1–56.
- Cardona, P. Y. (2010). *Fundamentals Of Semiconductors: Physics and Materials Properties* 4th ed. Springer.
- Cid, J. M., & En, L. L. (2007). Nuevas herramientas software para el diseño de dispositivos pasivos de microondas basadas en elementos finitos 3d y redes neuronales.
- Duque, J. S., Orozco, S., & Riascos, H. (2015). ZnMnO FILMS GROWN BY PLD: EFFECT OF Mn CONCENTRATION. *Momento*, (51), 95-103.
- Durán, A. (1986). Sol-Gel: Un nuevo camino hacia el vidrio (o como obtener materiales singulares a través de la química). *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 25(6), 395-405.
- Enciso, M. (2012). Análisis y Modelado de Dispositivos Activos y Pasivos Modernos para aplicaciones en Tele comunicaciones y Electrónica.
- Esteve, V. (2014). El metodo de rietveld. Universitat jaume.
- Ferhati, H., & Djeflal, F. (2016). New high performance ultraviolet (MSM) TiO₂/glass photodetector based on diffraction grating for optoelectronic applications. *Optik*, 127(18), 7202–7209.
- Fernández, D. G., Secretario, V., Silvia, D., Santiago, L. G., Aída, D., Alejandro, G., ... Zamora, M. R. (2015). VALORIZACIÓN DE ESCORIA METALÚRGICA DE LA INDUSTRIA DEL COBRE COMO FOTOCATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON ACIDO ACETICO CON UNA PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA DE HIDRÓGENO. Retrieved from <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/8870/Tesis.pdf?sequence=1>
- Gökhan Eçilmez, Gürsel A. Sürer, Özgüner, O. (2012). Rare Earth-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Design, Control and Applications of Mechatronic Systems in Engineering*, 135–152. <https://doi.org/10.5772/67458>
- Kortov, V. S. (2010). Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection. *Radiation Measurements*, 45(3-6), 512-515.

- Kunti, A. K., Sekhar, K. C., Pereira, M., Gomes, M. J. M., & Sharma, S. K. (2016). Synthesis, Structural and Luminescence Studies of Pyrochlore Phase Free $\text{TiO}_2:\text{Dy}^{3+}$ Produced by Solid-state Reaction Method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13(6), 1139–1148. <https://doi.org/10.1111/ijac.12573>
- Landin, P. (n.d.). Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Retrieved from <http://pelandintecno.blogspot.mx/2014/04/semiconductores-intrinsecos-y.html>
- Leal-Cruz, A. L., Vera-Marquina, A., Berman-Mendoza, D., VillaVelázquez-Mendoza, C., Zaldivar-Huerta, I. E., García-Delgado, L. A., ... Rojas-Hernández, A. G. (2014). Microstructural and optical characterizations of highly stable nanospheres of crystalline CdS via selective approach. *Optical Materials Express*, 4(1), 3477–3484. <https://doi.org/10.1364/OME.4.0129>
- Lee, C. K., Hwang, A. Y., Yang, H., Kim, D. H., Bae, J. U., Shin, W. S., & Jeong, J. K. (2013). Improvement in the photo-bias stability of zinc tin oxide thin-film transistors by introducing a thermal oxidized $\{\text{TiO}\}_2$ film as a hole carrier blocking layer. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(12), 4165–4172. <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2286819>
- Liu, H., Huang, R., Li, Y., Lee, C., & Hsu, W. (2017). Amorphous TiO_2 -Based Thin-Film, 38(6), 756–759.
- Microondas, C. D. E. L. O. S. T. D. E. (n.d.). TEMA 4 Dispositivos Activos de Microondas I: Amplificadores, 1–64.
- Presley, R. E., Munsee, C. L., Park, C. H., Hong, D., Wager, J. F., & Keszler, D. A. (2004). Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(20), 2810.
- PVEducation. (2018). Energy of Photon. Retrieved from <http://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/energy-of-photon>
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13), 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- Royal Society Of Chemistry. (2017). TiO_2 : Uses Of Titanium Dioxide. *Learn Chemistry*, (207890), 5.
- Shih, W. S., Young, S. J., Ji, L. W., Water, W., & Shiu, H. W. (2011). TiO_2 -Based Thin

- Film Transistors with Amorphous and Anatase Channel Layer. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), H609. <https://doi.org/10.1149/1.3561271>
- Sin, S. (2009). Técnicas de depósito y caracterización de películas delgadas, (Cvd), 6–22.
- Smith, William & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Retrieved from <https://chirinossilvaroger.files.wordpress.com/2012/05/fundamentos-de-la-ciencia-e-ingenieria-de-materiales-4ta-edicic3b3n-william-f-smith-javad-hashemi.pdf>
- Štengl, V., Bakardjieva, S., & Murafa, N. (2009). Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.025>
- Thermo Spectronic. (2013). Basic UV-Vis Theory , Concepts and Applications Basic. *ThermoSpectronic*, 1–28. <https://doi.org/10.1021/bc049951i>
- Tuesta, E. G. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *Revciuni* 8, 8(2), 21–45.
- Vilardy, e. a. (2006). Obtención Experimental y Simulación Digital de la Ley de Bragg. *Revista Colombiana de Física*, 597-600.
- Zhang, L., Zhou, X., Yang, H., He, H., Wang, L., Zhang, M., & Zhang, S. (2017). Nb Doped TiO₂ Protected Back-Channel-Etched Amorphous InGaZnO Thin Film Transistors, 38(2), 213–216.