



**Preparación y caracterización de capas delgadas  
y estructuras de óxido de titanio para  
aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante  
radiación UV o visible**

Guillaume Sauthier

Tesis Doctoral

Programa de doctorado de Ciencia de los Materiales

Dirigida por Prof. Albert Figueras Dagà y

Dr. Eniko Gyorgy

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

2012



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Guillaume Sauthier

Vist i plau,

Prof. Albert Figueras

Dr. Eniko Gyorgy

Bellaterra, 14 de març de 2012



**ALBERT FIGUERAS DAGÀ**, Profesor de investigación del CSIC en el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2-CSIC) y **ENIKO GYORGY**, científico titular del CSIC en el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2-CSIC)

CERTIFICAN

Que GUILLAUME SAUTHIER, Licenciado en Química, ha realizado bajo su dirección el Trabajo de Investigación que lleva el título: **“Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible”**. Dicho trabajo ha sido desarrollado dentro del programa de doctorado de Ciencia de los materiales de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Y para que así conste, firman el presente certificado.

Prof. Albert Figueras Dagà

Dr. Eniko Gyorgy

Bellaterra, 14 de març de 2012



## **Agradecimientos**

Al profesor Albert Figueras Dagà y la Doctor Eniko Gyorgy por darme la oportunidad de participar en este proyecto, por haberme formado como científico, y por todo el apoyo y la motivación aportada frente a los diferentes problemas encontrados durante el periodo de esta tesis.

A los doctores Jordi Fraxedas y Jose Santiso por su ayuda y consejos que han permitido completar mi formación.

A los miembros de los servicios de microscopia del ICMAB, Judith Orò y Ana Esther Carillo por las imágenes de SEM y TEM.

A los miembros de los servicios DRX del ICMAB, Joan Esquiús, Javier Campos y Anna Crespi y del CIN2, Pablo Garcia, por las difracciones adquiridas.

A Miguel Angel Pérez Osorio y los doctores Miguel Pruneda y Pablo Ordejon por los cálculos realizados.

A todos los miembros de administración del CIN2: Ramón, Dulce, Mireia y también a los del ICMAB, a los miembros de los servicios técnicos y informáticos del CIN2: Xavi, Carlos, Oscar y Oliver por la ayuda aportada durante todos estos años.

A todos los compañeros del CIN2: Juan-Jo, Albert, Javi, Bea, Maria-José, Roberto, Andrea, James, Jorge, Joël, gemma... a los antiguos compañeros del ICMAB: Cecilia, Monica, gemma... por las constantes ayudas, charlas... y para transformar el lugar de trabajo en mi segunda casa donde me he sentido a gusto durante estos años.

Y sobre todo a mi familia: Lydia, Magali y Estel, por darme apoyo y por estar a mi lado siempre y cuando lo necesito.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Fotocatálisis . . . . .	3
1.3. Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) . . . . .	7
<b>2. Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>3. Experimental</b>	<b>17</b>
3.1. Preparación de la capas . . . . .	18
3.2. Técnicas de caracterización de la capas . . . . .	21
3.3. Preparación de capas macroporosas . . . . .	33
3.4. Medidas eléctricas . . . . .	35
<b>4. Preparación de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> por PLD</b>	<b>37</b>
4.1. Preparación a partir de un blanco de TiO <sub>2</sub> . . . . .	38
4.2. Preparación a partir de TiN . . . . .	60
4.3. Preparación a partir de un mezcla de TiN/TiO <sub>2</sub> . . . . .	69
4.4. Conclusiones parciales . . . . .	74
<b>5. Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub></b>	<b>77</b>
5.1. Nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2-x</sub> N <sub>y</sub> . . . . .	79
5.2. Conclusiones parciales . . . . .	98

<b>6. Preparación de capas de TiO<sub>2</sub>-Ag y TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>-Ag</b>	<b>99</b>
6.1. Nanopartículas de Ag sobre sustrato de cuarzo . . . . .	100
6.2. TiO <sub>2</sub> con nanopartículas de Ag . . . . .	107
6.3. TiO <sub>2-x</sub> N <sub>y</sub> con partículas de Ag . . . . .	110
6.4. Capas de TiO <sub>2</sub> con estructuras de Ag . . . . .	112
6.5. Preparación por PLD de TiO <sub>2</sub> N con estructuras de Ag . . . . .	119
6.6. Conclusiones parciales . . . . .	120
<b>7. Conclusiones</b>	<b>123</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>129</b>
<b>A. Preparación de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> por amonolisis</b>	<b>139</b>
A.1. Sol-gel . . . . .	140
A.2. Material poroso . . . . .	154
<b>B. TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> para aplicaciones fotovoltaicas</b>	<b>161</b>
B.1. TiO <sub>2-x</sub> N <sub>y</sub> en N <sub>2</sub> . . . . .	163
B.2. Conclusiones parciales . . . . .	174
<b>C. Relación de artículos publicados</b>	<b>177</b>
C.1. Relación de artículos publicados . . . . .	177
C.2. Relación de artículos publicados . . . . .	178
C.3. Relación de artículos publicados . . . . .	179

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Contaminación atmosférica

La contaminación del aire supone un problema cada vez más importante para la salud humana y el medio-ambiente afectando prácticamente a todos los países del mundo. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican la combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales. El rápido crecimiento urbano e industrial ocasiona la generación de enormes cantidades de residuos que se liberan en la atmósfera y aumentan los riesgos sobre la salud. Producen una mezcla de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) [1], compuestos orgánicos volátiles (VOC's) [2], monóxido de carbono (CO) [3], óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) [4] y partículas en suspensión (PM) [5]. Según la organización mundial de la salud, más de 2 millones de personas mueren de forma prematura cada año debido a los efectos de la polución urbana [1–7] por culpa de asma, enfisema, enfermedades pulmonares, enfermedades del corazón y alergias respiratorias. El  $\text{NO}_x$  también puede reaccionar con los VOC's catalizado por la radiación solar para formar el ozono ambiental [7], uno de los constituyentes del smog fotoquímico [1] (Fig. 1.1).

Entre los compuestos orgánicos volátiles, se encuentra el metano ( $\text{CH}_4$ ) que contribuye al efecto invernadero [8] y al calentamiento global del planeta que puede tener consecuencias muy importantes [9]:



Figura 1.1: Fotografía del área de Barcelona bajo esmog fotoquímico.

- Desaparición de los hielos de la región ártica a finales del presente siglo que podría conducir a un aumento del nivel del mar de 4 a 6 metros.
- Modificación o destrucción de ecosistemas sensibles a las temperaturas (tundra, bosques boreales y regiones montañosas) o sensibles a las precipitaciones (clima mediterráneo y bosques tropicales).
- Disminución o desaparición de los recursos hídricos en una grande parte de la población mundial dando lugar a importantes flujos migratorios.

Además, los efectos nocivos se pueden ver también en zonas alejadas de los núcleos urbanos e industrializados ya que los contaminantes atmosféricos pueden recorrer grandes distancias, siendo trasladados por los vientos, reaccionar con la humedad del aire para formar ácidos sulfúricos y nítricos (en los casos de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> respectivamente) que precipitan en forma de lluvia ácida causando daños muy importantes a las vegetaciones, ríos e incluso edificios (corrosión de estructuras metálicas como puentes y de las estructuras a base de mármol).

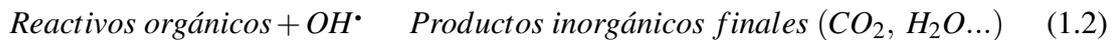
Hasta los años 70, no se ha tomado en serio la polución atmosférica al considerarlo un fenómeno muy localizado, consecuencia de fuentes de emisión de contaminación concretas. La demostración que las lluvias ácidas provienen de contaminaciones que pueden ser emitidas a centenares o miles de kilómetros [10] ha permitido concienciar las poblaciones sobre la necesidad de controlar las emisiones y ha transformado lo que se consideraba un problema local en un asunto internacional. En 1979, se ha iniciado el Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia cuyo objetivo es limitar y gradualmente reducir la contaminación del aire en los países firmantes, desarrollando políticas y estrategias para combatir la liberación de contaminantes del aire. En 1997 ha tenido lugar la conferencia de Kyoto en la que los países industrializados se han comprometido a reducir sus emisiones de gases invernaderos (entre ellos el  $\text{CH}_4$ ) de al menos 5 % respecto a los niveles de 1990. En 2010, ha tenido lugar la conferencia de Cancún en la que los principales países del planeta acordaron aumentar la magnitud de los recortes.

En la última década, ha habido mucha investigación para limitar el impacto negativo de la polución. Una posibilidad pasa por el desarrollo de nuevos tipos de materiales que se podrían utilizar en la construcción de los edificios y que serían capaces de tratar los contaminantes directamente en las calles donde se generan. En los últimos años, la Unión Europea ha financiado un consorcio, PICADA (The photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment), que ha investigado la utilización de materiales de construcción para disminuir la polución del aire. Se han desarrollado toda una gama de nuevos productos (cementos, pintura, ...) que son capaces de disminuir la presencia de contaminantes en el aire hasta un 85 % [11]. Se ha determinado que en una ciudad como Milán, al cubrir el 15 % de la superficie visible, se disminuiría la polución en un 50 %. Para llegar a estos resultados, se utilizan fotocatalizadores que se incorporan en los materiales de construcción (pintura, cemento...) [12, 13].

## 1.2. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso de tratamiento que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador (habitualmente un semiconductor (SC)) y la generación de especies

fuertemente oxidantes: los radicales (en general radicales hidroxilos  $\text{OH}^\bullet$ ) que son capaces de oxidar los compuestos orgánicos y convertirlos en inorgánicos (mineralización) según las reacciones siguientes [14]:



Aunque se ha utilizado la fotocatalisis principalmente para la eliminación de compuestos orgánicos, hay un número importante de contaminantes inorgánicos que pueden ser transformados en productos menos nocivos como es el caso de NO y NO<sub>2</sub> que son convertidos en nitratos (NO<sub>3</sub>) [15].

De manera general, el mecanismo se desencadena cuando el SC (un óxido como el TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, etc., o sulfuros, como el CdS, ZnS, etc.) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética existente entre su banda de valencia y la de conducción (band gap). En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación, en el seno del SC de fotoelectrones en la banda de conducción y de fotohuecos en la banda de valencia.

Los pares ( $e^-/h^+$ ) tienen un tiempo de vida limitado (del orden de los nanosegundos) [17] y pueden seguir varios caminos (Fig. 1.2):

- Los  $e^-$  y los  $h^+$  libres pueden recombinarse en la superficie (Fig. 1.2 proceso A) o en el volumen (Fig. 1.2 proceso B) del SC.
- Pueden migrar (Fig. 1.2 procesos C y D) [18] e iniciar reacciones con las especies adsorbidas en la superficie del SC de manera que los electrones sirvan para reducir los aceptadores de electrones (A) (Fig. 1.2 proceso C) y los huecos para oxidar los dadores de electrones (D) (Fig. 1.2 proceso D) según las reacciones siguientes [19]:



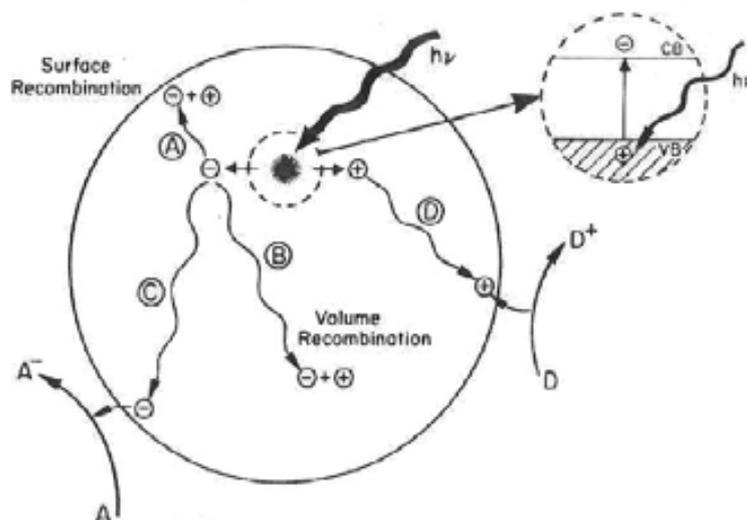


Figura 1.2: Procesos que ocurren en un SC tras su fotoactivación [16].



Estas reacciones generan radicales, que son muy reactivos y pueden iniciar las reacciones de degradación de los compuestos orgánicos presentes en la superficie del SC.

Los requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran esquemáticamente en la figura 1.3. Los fotoelectrones de la banda de conducción pueden iniciar las reacciones descritas en la ecuación 1.3 solamente si el potencial de oxidación de la especie receptora de electrón (A) es inferior a la energía de la banda de conducción (BC) del SC. Asimismo, los huecos generados que se encuentran en la banda de valencia (BV) del SC, pueden iniciar las reacciones descritas en la ecuación 1.4 si el potencial de oxidación de la especie donadora de electrones (D) es superior a la energía de la BV del SC. Entre las especies dadores de electrones se encuentran los grupos hidroxilos  $\text{OH}^-$  absorbidos en la superficie del SC (en medio acuoso o en presencia de humedad) que dan lugar a los radicales hidroxilos, muy oxidantes, que son responsables de la oxidación de

los diferentes compuestos en contacto con el fotocatalizador.

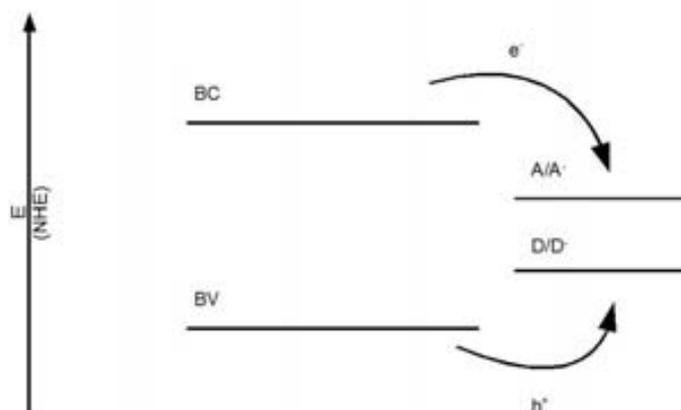


Figura 1.3: Requisitos termodinámicos para la transferencia interfacial entre las partículas del SC y la especie aceptora (A) o dadora (D) de electrones.

De todos los fotocatalizadores posibles, el  $\text{TiO}_2$  es, sin duda, uno de los más adecuados debido a sus propiedades: es barato, químicamente estable, inocuo y estable bajo iluminación. Además, el potencial de oxidación del par  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$  (2.8 V respecto al electrodo normal de hidrógeno ENH) está por encima del potencial de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  lo que permite la generación del radical  $\text{OH}^\bullet$ , especie muy oxidante que degrada una cantidad muy importante de compuestos orgánicos. Existen otros SCs que cumplen los requisitos termodinámicos para la generación de este radical como el óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) o el sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) (Fig. 1.4).

De todos estos SCs pocos son estables en todo el rango del pH y algunos sufren fenómenos de fotocorrosión. Así, el  $\text{ZnO}$  da lugar a la formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en la superficie del SC y a  $\text{Zn}^{2+}$  [20, 21] en la solución, que conducen a la neutralización del fotocatalizador. El  $\text{CdS}$  se descompone dando lugar a las especies solubles  $\text{Cd}^{2+}$  [20], que son muy nocivas. Así que el SC más interesante para las aplicaciones fotocatalíticas es el  $\text{TiO}_2$ .

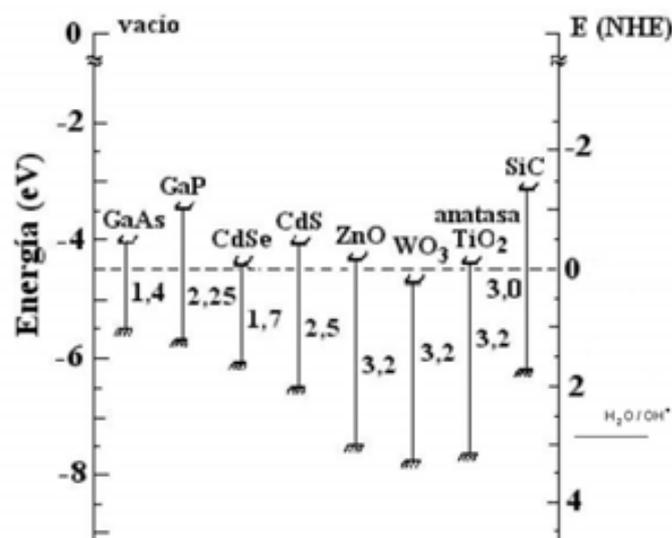


Figura 1.4: Representación de los niveles de energía de las bandas de valencia y de conducción de los SCs más utilizados para la fotodegradación.

## 1.3. Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

### 1.3.1. Aplicaciones

Aparte de un excelente fotocatalizador, el TiO<sub>2</sub>, al ser uno de los compuestos químicos más blancos que existen, se utiliza también como pigmento blanco en pinturas, plásticos, papel, pasta de dientes, ... Se utiliza también como colorante blanco en la industria alimentaria (E171) [22]. Pero sus propiedades ópticas no acaban ahí: es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2,4, como el diamante). Y por la misma razón, es muy opaco lo que permite reflejar la luz visible e incluso la ultravioleta. El TiO<sub>2</sub> también absorbe la luz UV por lo que se utiliza como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas [22]. Se utiliza también como recubrimiento auto-limpiable ya que un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> que está iluminada por luz UV se vuelve superhidrofílico, es decir que el ángulo de contacto del agua en la superficie está cerca de 0°, cuando en una superficie convencional este ángulo sería superior a 30°. Este carácter superhidrofílico hace que las gotas de agua arastren los residuos sólidos at-

mosféricos en contacto con la superficie y así, al eliminar la suciedad que se adhiere en la superficie, ayuda a mantener el exterior de los edificios muy limpios (Fig. 1.5), lo que permite reducir los costes de su mantenimiento .



Figura 1.5: Comparación efectuada entre dos tipos de recubrimientos: a la izquierda recubrimiento con  $\text{TiO}_2$ , a la derecha, recubrimiento sin  $\text{TiO}_2$

Esta propiedad combinada con la descontaminación del aire permite obtener edificios que quedan limpios y que ayudan a la destrucción de contaminantes de la atmósfera. Las construcciones más emblemáticas utilizando cementos autolimpiables son la iglesia del jubulado en Roma (Fig. 1.6), el palacio de la música en Grenoble, el cuartel general de la compañía de aviación Air France en el aeropuerto de Roissy Charles de Gaulle... En estas construcciones, se utiliza el cemento fotocatalítico por sus características auto-limpiables ya que se trata de edificios pequeños a la escala de una ciudad que no tienen grandes efectos en la descontaminación del aire. Para aumentar el efecto, se necesita aumentar la superficie recubierta con el fotocatalizador. Por eso, se han instalado pavimentos fotocatalítico en ciudades de Japón, en Madrid, París, Londres.... Los pavimentos tienen un recubrimiento a base de  $\text{TiO}_2$ . Las mediciones de la contaminación del aire realizadas alrededor de estos caminos han confirmado un descenso notable de los niveles de contaminación. Según los cálculos de Mitsubichi, empresa responsable del desarrollo de estos

pavimientos, una calle de 3 kilómetros de longitud y 5 metros de anchura puede eliminar 10 % más de óxidos de nitrógeno que 800 árboles del tipo ginkgo. En la actualidad, en varios países (Holanda, USA...), se están llevando a cabo muchas pruebas a escala real para comprobar la efectividad de este tipo de pavimento en calles y autopistas.



Figura 1.6: Iglesia del jubulado en Roma.

Los fotocatalizadores también se pueden utilizar para la descontaminación de agua. La empresa CECA sistemas en asociación con la empresa japonesa UBE ha desarrollado  $\text{TiO}_2$  en forma de fibra utilizado para la descontaminación de agua en piscinas y balnearios, torres de refrigeración, hospitales... El agua pasa por filtros que contienen el  $\text{TiO}_2$  iluminado por luz UV que permite la eliminación de bacterias y residuos orgánicos. Se puede utilizar también esta tecnología para tratar las aguas residuales y aguas contaminadas por las fábricas.

### 1.3.2. $\text{TiO}_2$ para celdas fotovoltaicas

El  $\text{TiO}_2$  también se utiliza para la fabricación de celdas solares de nueva generación. Existen diferentes tipos de celdas (celdas de silicio, graetzel,...) pero todas están compuestas de un material que presenta efecto fotoeléctrico o sea que absorbe la luz y genera fotoportadores (electrones y huecos) que son inyectados de manera selectiva en mate-

riales conductores de electrones o de huecos que componen la celda. Estos materiales conducirán las cargas hacia los electrodos de la celda [23]. La separación de las cargas en el seno de la celda produce un fotovoltaje en circuito abierto y fotocorriente en cortocircuito. Cuando la celda está conectada a una carga, produce corriente y voltaje [24]. La tecnología actual está basada en el silicio que puede ser manufacturado en forma de monolito o en capa delgada, policristalino, amorfo o epitaxial. El problema de esta tecnología es el precio debido a las técnicas de crecimiento utilizadas. En la actualidad, se están investigando otras vías para obtener celdas fotovoltaicas utilizando materiales de bajo coste. Una vía que parece muy prometedora es la celda sensibilizada por colorante (dye-sensitized solar cell (DSC)) inventada por Graetzel en 1991 [25]. En este tipo de celda, un colorante o polímero, en contacto con el  $\text{TiO}_2$ , absorbe la luz y produce los excitones. Los electrones pueden pasar a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , que está depositado sobre un sustrato conductor, donde llegan al circuito externo. El problema de este tipo de celda es la rápida degradación de los compuestos orgánicos presentes en la celda debido al oxígeno del aire. Se ha pensado en encapsular los dispositivos en atmósfera inerte para eludir estos problemas, pero se ha visto que el oxígeno es necesario para el buen funcionamiento de las celdas [26]. Se ha observado que la utilización de óxido de titanio dopado permite resolver estos problemas de estabilidad bajo atmósfera inerte [27, 28].

### 1.3.3. Estructuras del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  existe en 3 formas cristalinas diferentes: rutilo, brookita y anatasa. La tabla 1.1 recoge algunas especificaciones de las tres fases. La fase anatasa es metastable y se obtiene solamente a baja temperatura. Tiene un band gap de 3.2 eV. La fase brookita es metastable y se obtiene en condiciones de alta presión. Estas dos fases se convierten en rutilo, la fase estable, bajo tratamiento térmico. En el caso de la anatasa, la transformación se realiza alrededor de 700 °C [29]. Las dos fases más importantes para la fotocatalisis son la anatasa y el rutilo. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica [30], probablemente debido a una área específica superior [31], una diferencia de band gap [32, 33] o diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores [31].

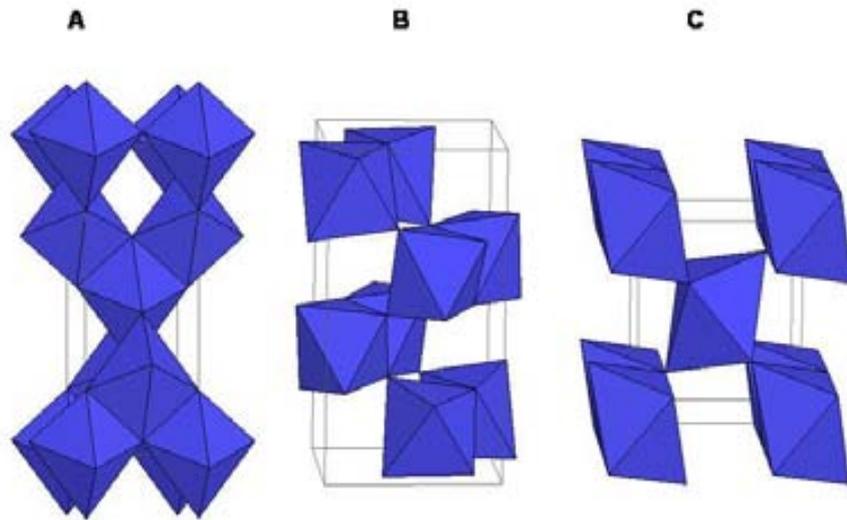


Figura 1.7: Esquema de las estructuras de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita.

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
celda unitaria			
a (Å)	3.7842	4.593	5.4558
b (Å)	3.7842	4.593	9.1819
c (Å)	9.5146	2.959	5.1429
Volumen (Å <sup>3</sup> )	136.25	62.422	257.631
Fase cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombic

Tabla 1.1: Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita

### 1.3.4. Preparación del $\text{TiO}_2$

En la industria, el  $\text{TiO}_2$  es obtenido a partir de cristales naturales de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) convertidos en tetracloruro de titanio calentando la ilmenita a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de carbono y cloro. El tetracloruro de titanio es destilado y reoxidado calentándolo en oxígeno puro a temperaturas de aproximadamente  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener dióxido de titanio puro. Otro proceso muy utilizado pasa por la disolución de ilmenita en ácido sulfúrico, la cristalización de sulfato de hierro y la oxidación del sal de titanio obtenido después de la disolución en ácido sulfúrico [34].

A nivel de laboratorio, el  $\text{TiO}_2$  en la forma cristalina anatasa ha sido preparado por un número importante de técnicas de crecimiento entre ellas la deposición química de vapor (chemical vapor deposition CVD) [35, 36], pulverización catódica [37, 38], sol-gel [39], deposición mediante arco catódico [40] y deposición por láser pulsado (pulse laser deposition PLD) [41–49]

### 1.3.5. Aumento de la eficiencia del $\text{TiO}_2$

El principal problema del  $\text{TiO}_2$  es el valor de su band gap que es muy ancho ( $3.2\text{ eV}$ ), lo que significa que solamente los fotones que tienen una energía superior al valor del band gap o, lo que es lo mismo, fotones de longitud de onda inferior a aproximadamente  $385\text{ nm}$  pueden activar el fotocatalizador. Estos fotones corresponden a la región UV lo que permite su utilización principalmente en estructuras exteriores y con muy poca eficiencia ya que la parte UV representa únicamente el  $5\%$  del espectro solar total. Una manera de aumentar la eficiencia del SC pasa por la disminución de su band gap lo que permitiría a fotones de luz visible activar el SC y iniciar el proceso de fotocátalisis. Como la luz visible es la mayor componente del espectro solar total ( $45\%$ ), eso supondría una mejora muy importante para aplicaciones fotodegradativas inducidas por luz solar y permitiría su utilización en elementos interiores donde la iluminación no tiene generalmente componente UV. En los últimos años, se han publicado un gran número de trabajos que estudian vías para disminuir el band gap y aumentar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ . Aunque los resultados son un tanto dispersos y a veces contradictorios, los más

destacados son:

- *Dopaje catiónico*

Se habla de dopaje catiónico cuando un metal (M) entra en la red de la anatasa en sustitución del elemento Ti para formar M<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. La presencia del metal permite la creación de bandas intermedias dentro del band gap del semiconductor, pero pueden actuar también como centros de recombinación. Entre los metales estudiados, Fe, Mo, Ru, Os, Re, V y Rh [50, 51] dieron lugar a un aumento de la actividad fotocatalítica mientras elementos como Co, Cr y Al resultaron nefastos para su actividad [50, 51].

- *Dopaje aniónico*

Se habla de dopaje aniónico cuando un anión (A) entra en la red en sustitución de un oxígeno y forma TiO<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub>. El dopaje aniónico, que es la vía más estudiada en la actualidad, se ha probado con varios elementos, tales como nitrógeno [52], carbono o flúor [53]. El elemento que ha dado lugar a una reducción importante del band gap hasta permitir la absorción en la región visible ha sido el nitrógeno.

- *Anatasa no estequiométrica*

Una vía muy poco explorada para generar la activación del TiO<sub>2</sub> con radiación visible es la generación de vacantes en la red. Justicia et al. [54] demostraron teóricamente que las vacantes de oxígeno generaban una banda intermedia entre la BC y la BV y experimentalmente obtuvieron actividad fotocatalítica a partir de capas delgadas de TiO<sub>2-x</sub> con luz visible.

En la última década ha habido mucha investigación relacionada con el dopaje aniónico con nitrógeno, después que Asahi haya reportado la obtención de actividad fotocatalítica bajo iluminación visible en polvo de TiO<sub>2</sub> tratado en atmósfera de amoníaco [52]. Han asociado la actividad fotocatalítica a la reducción del band gap debido a la hibridación de los estados 2p del O y los estados 2p del N presente en la estructura de la anatasa [52]. Desde entonces, se ha estudiado mucho el origen de la actividad bajo iluminación visible

sin llegar a una conclusión definitiva [55–57]. El  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno ha sido preparado por deposición asistida por haces de iones [58], crecimiento epitaxial por haces moleculares [59], pulverización catódica [52, 60], sol-gel [61] CVD [62–64], oxidación de TiN [65, 66], tratamiento en atmósfera de nitrógeno [52, 55] o PLD [67–71].

Para aumentar la eficiencia del  $\text{TiO}_2$ , se ha realizado también diferentes tipos de nanoestructuración del material:

- *Recubrimiento parcial de partículas de  $\text{TiO}_2$  con un metal*

Se ha reportado que el recubrimiento parcial de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con un metal tipo Au [72, 73], Ag [73, 74], Pt [72, 73, 75, 76], Pd [72, 73, 75], Rh [77], Ru [78] o Cu [75] es muy efectivo para el aumento de la actividad fotocatalítica ya que la formación de un contacto Schottky entre el metal y el SC permite a los fotoelectrones pasar de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  al metal que está depositado en su superficie mientras los huecos se quedan en las partículas del SC. Este fenómeno resulta muy interesante, ya que permite minimizar el proceso de recombinación de las cargas que ocurre después de la activación del SC, resultando en una mejor eficiencia de la actividad fotocatalítica. De todos estos metales, los más interesantes son el Pt y el Au, pero sus elevados precios hacen de ellos candidatos pocos indicados para aplicaciones fotocatalíticas, puesto que se buscan materiales de más bajo coste: el más destacado es Ag.

- *Aumento del área superficial del  $\text{TiO}_2$*  Un parámetro muy importante para la fotocatálisis es el área específica. Se ha investigado mucho como aumentar el área de contacto entre los contaminantes a eliminar y el fotocatalizador. Por eso, el  $\text{TiO}_2$  se ha sintetizado en forma de nanocristales [79], nanotubos [80], nanohilos [81], películas mesoporosas [82], aerogel [83].

# Capítulo 2

## Objetivos

Tal y como se ha descrito en la introducción, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para limitar el impacto negativo de la polución en las ciudades. Una de esas tecnologías podría ser basada en la fotocatalisis heterogénea con la utilización de  $\text{TiO}_2$ . Uno de los problemas fundamentales para la viabilidad de este tipo de aplicación es que el  $\text{TiO}_2$  tiene un band gap de 3.2 eV lo que hace que solamente la luz UV pueda activar el SC. Una manera de aumentar su eficiencia pasa por la disminución del band gap lo que daría lugar a una extensión del dominio de absorción del SC hasta el espectro visible y permitir su utilización para aplicaciones de interior donde la luz UV es más escasa.

Los objetivos principales del trabajo son:

- Preparación y caracterización de capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa dopadas con nitrógeno (capítulo 4). La preparación por PLD pretende la obtención de un material de muy buena calidad de manera muy controlada para ser caracterizado con el objetivo de entender muy bien la influencia del dopaje en las propiedades estructurales, ópticas y la actividad fotocatalítica del material preparado. Una posible aplicación del  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$  dopado es la obtención de paneles o recubrimientos de edificios donde el fotocatalizador esta inmovilizado en una superficie. La preparación de capas delgadas permite realizar una primera aproximación de estos recubrimientos.
- Preparación y la caracterización de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno presentando un in-

crecimiento del área específica (capítulo 5) para aumentar su actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y visible. Se ha propuesto crecer el material estudiado en el capítulo 4 utilizando moldes poliméricos colocados en los substratos.

- Preparación y caracterización de nanopartículas de metal (plata) y su posterior utilización para crecer materiales nanocompuestos óxido de titanio dopado-nanopartículas de metal (capítulo 6). Se propone con este material aumentar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{TiO}_2$  dopado al disminuir la probabilidad de recombinación entre los fotoportadores debido al contacto Schottky formado entre el óxido y el metal.

Un objetivo adicional del presente trabajo es la preparación y caracterización de capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno, en la estructura anatasa, mediante técnicas sol-gel y amonolisis (anexo 1).

Se ha propuesto también realizar un trabajo preliminar sobre la utilización de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno en la fabricación de celdas fotovoltaicas (anexo 2).

# Capítulo 3

## Experimental

En este capítulo se describen las técnicas y los equipos experimentales utilizados, tanto para el crecimiento como para la caracterización de los diferentes materiales estudiados.

Las técnicas utilizadas para el crecimiento de los materiales han sido el PLD así como técnicas sol-gel. En el caso de las capas preparadas por sol gel, el dopaje se ha realizado mediante la técnica de amonolisis. En algunos casos, para aumentar la superficie activa de los depósitos, se han utilizado substratos modificados en los que se ha depositado una monocapa de esferas de poliestireno. Para la caracterización estructural de las capas, se ha utilizado difracción de rayos X (X-Ray diffraction XRD), difracción de electrones (Selected Area Electron Diffraction SAED) y espectroscopía microRaman. La composición química de las capas se ha analizado mediante espectroscopía de fotoelectrones (X-Ray Photoemission Spectroscopy XPS) y Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). La morfología superficial se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM) y microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy AFM). Para la caracterización óptica se ha utilizado la espectroscopía óptica de absorción UV-visible. La actividad fotocatalítica de las capas se ha evaluado mediante la fotodegradación de compuestos orgánicos directamente en contacto con las capas de  $\text{TiO}_2$ .

## 3.1. Preparación de la capas

### 3.1.1. PLD

La técnica de depósito de capas delgadas PLD consiste en la evaporación de un material que constituye el blanco, mediante la acción de un haz láser pulsado. La radiación láser induce el calentamiento, la fusión y la evaporación del material del blanco [84, 85]. El material vaporizado forma un plasma y se deposita sobre la superficie de un sustrato colocado en un plano paralelo al blanco y situado a la distancia de algunos centímetros. La ventaja principal de la utilización de esta técnica es que la elevada energía del haz láser en la superficie del blanco (equivalente en temperatura a unos  $10^4$  K) permite la evaporación congruente de materiales complejos con alta temperatura de fusión.

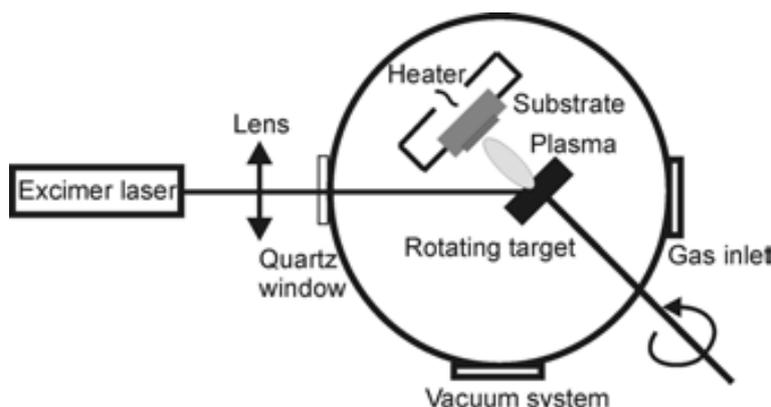


Figura 3.1: Esquema de una sistema PLD.

El crecimiento cristalino de la capa depositada es activada a una temperatura de depósito menor debido a la alta energía de las unidades de crecimiento que impactan sobre el sustrato lo que permite evitar la transformación anatasa-rutilo que ocurre a  $700$  °C y obtener capas delgadas de alta calidad cristalina. Permite, por tanto, el crecimiento de capas delgadas de buena calidad, con transferencia fiel de la composición química del blanco a la capa en crecimiento (difícil de alcanzar con otras técnicas de depósito). La figura 3.1 muestra un esquema del equipo experimental y la imagen 3.2 representa el sistema utilizado. El equipo PLD esta compuesto por: un láser (Fig. 3.2 A1), un sistema

óptico (Fig. 3.2 B3 y C5) y una cámara de vacío (Fig. 3.2 A2). Dentro de la cámara de vacío se encuentran un porta blancos (Fig. 3.2 C6) y un porta sustratos calentable (Fig. 3.2 C4). En la figura 3.2 D se puede observar un plasma formado bajo la acción de la radiación láser incidente sobre la superficie de un blanco. El crecimiento de las capas se puede realizar bajo atmósferas reactivas, introduciendo cualquier tipo de gas. En el caso particular de preparación de materiales óxidos se acostumbra a trabajar en atmósfera de oxígeno a baja presión [84,85]. El láser utilizado ha sido un láser de excímeros COMPex Pro 205 de la marca Lambda Physics funcionando con una mezcla de gases Kr y F:He ( $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 25$  ns,  $f = 10$  Hz). El sistema completo es de la marca Surface & Surface systems & Technology GmbH.

### 3.1.2. Sol-gel

Los métodos sol-gel son métodos químicos basados en unas condiciones experimentales suaves para la fabricación de materiales (típicamente óxidos) produciendo una red (gel) formada por polímeros híbridos (metal-cadena orgánico) a partir de una solución (sol) coloidal. Los precursores típicos son metales coordinados a un ligando que actúa de monómero de polimerización para la formación del gel a través de reacciones de hidrólisis y de policondensación. La fase de secado permite eliminar la fase líquida del gel dando lugar a un material poroso. Un tratamiento térmico posterior permite favorecer las reacciones de policondensación. La solución de partida (sol) puede ser depositada sobre un sustrato (por dip coating o spin coating) para formar una película delgada o utilizada para formar un polvo. La técnica sol-gel es interesante porque es poco onerosa, fácilmente escalable y permite obtener un buen control de la composición química del material añadiendo diferentes precursores en la solución de partida.

### 3.1.3. Amonolisis

En algunos casos, el dopaje de las capas de  $\text{TiO}_2$  se ha realizado mediante tratamientos térmicos en atmósfera de amoníaco (Carburos Metalicos 99.9 %) en un horno tubular utilizando un tubo de cuarzo de 110-120 cm de longitud y 30 cm de diámetro interno.

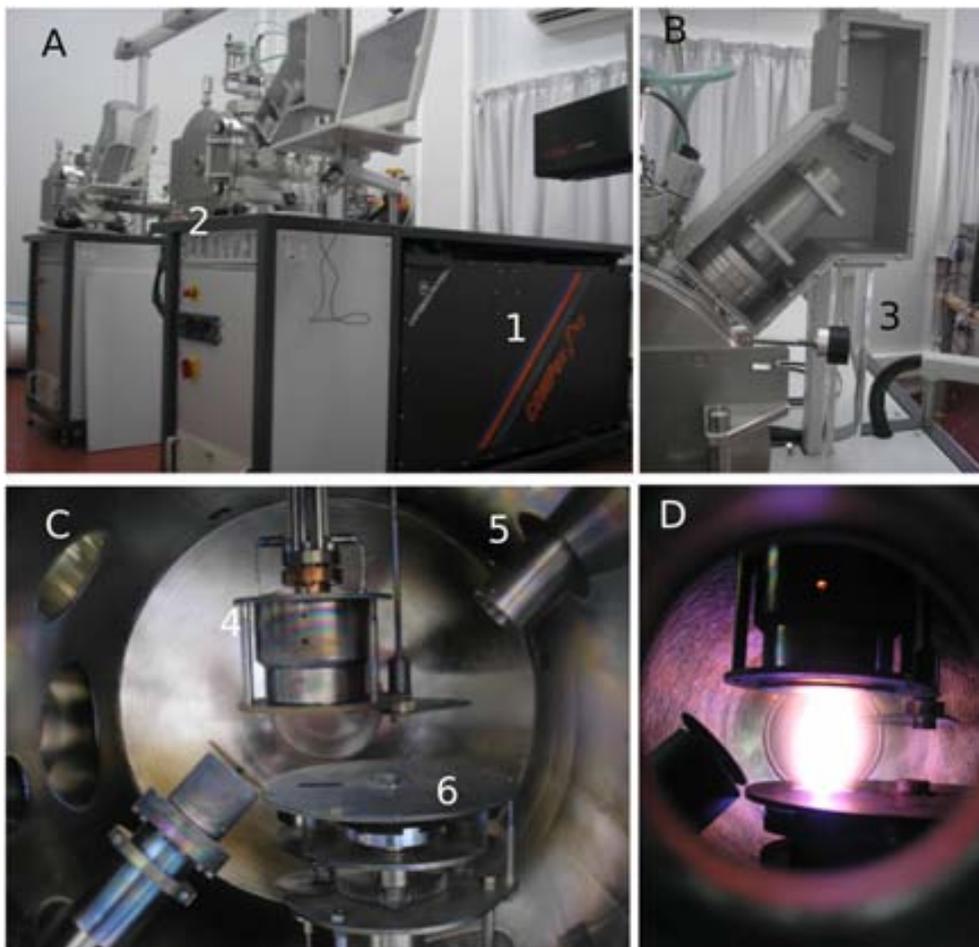
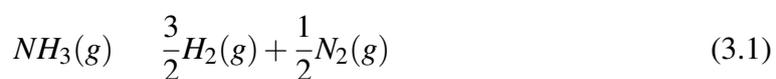


Figura 3.2: Imágenes del equipo experimental PLD utilizado para el depósito de las películas delgadas representando el láser (A 1), la cámara de vacío (A 2), el sistema óptico (B 3 y C 5), el porta muestra calentable (C 4), el porta blanco (C 6) y el plasma formado bajo la acción de la radiación láser incidente sobre la superficie de un blanco.

A partir de temperaturas cercanas a  $500^{\circ}\text{C}$  [86, 87], el amoníaco se disocia en hidrógeno y nitrógeno (ecuación 3.1). El hidrógeno actúa como agente reductor mientras que el nitrógeno actúa como agente nitrurante. Los principales parámetros sobre los cuales se puede actuar son: la temperatura, el flujo de amoníaco y el tiempo de reacción.



## 3.2. Técnicas de caracterización de la capas

### 3.2.1. Caracterización estructural

#### Difracción de rayos X en modo $\theta$ - $2\theta$

La técnica se basa en el principio físico de dispersión elástica que tiene lugar cuando un haz de radiación electromagnética, monocromática y de longitud de onda del orden de la distancia interplanar (rayos X), incide sobre una muestra cristalina. A la salida de dicha muestra, la mayor parte de las ondas dispersadas por el cristal interfieren destructivamente, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la ordenación periódica de los átomos, las ondas dispersadas están en fase, interfiriendo de forma constructiva, dando lugar a la aparición de máximos de intensidad.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por la ley de Bragg (ecuación 3.2). En las sustancias cristalinas existen distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideramos una de estas familias con índices de Miller (hkl) de distancia entre planos  $d_{hkl}$ . Si sobre estos planos incide un haz monocromático de rayos X (RX) con longitud de onda  $\lambda$ , que sea del orden de las distancias interplanares, en una dirección que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, solamente se producirá difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

donde  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  para una iluminación mediante la línea  $\text{CuK}\alpha$  y  $n$  el orden de la reflexión.

Al ser  $\lambda$  y  $\theta$  parámetros conocidos, la obtención de  $d_{hkl}$  es inmediata. Como cada compuesto cristalino posee un conjunto de espaciados característicos, correspondientes a las distancias interplanares de su celda unidad, su conocimiento permite identificar unos compuestos respecto de otros.

Para el estudio de muestras en polvo o materiales policristalinos se utiliza, normal-

mente, un difractómetro de polvo con geometría de Bragg-Brentano, en la que se varían de modo sincronizada el ángulo de incidencia sobre la muestra ( $\theta$ ) y el ángulo de difracción ( $2\theta$ ), en el que se sitúa un detector, de modo que en todo momento  $\theta = 2\theta/2$ . Se obtiene así un espectro discreto de las reflexiones correspondientes a las familias de planos paralelos a la superficie de la muestra. El análisis de este espectro permite la identificación de las especies cristalinas (disponibles en bases de datos ASTM) presentes en la muestra. Un análisis más preciso del perfil de difracción permite la medida de parámetros estructurales.

Para realizar estas medidas se utilizó un difractómetro de polvo RIGAKU Rotaflex dotado de ánodo rotatorio, y monocromador de Ge así como de un difractómetro Bruker Advance D-8 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ).

En el caso de muestras con orientación preferencial, la relación de intensidades de los picos de un diagrama de difracción se aleja notablemente de la descrita en las fichas ASTM, que corresponden a muestras en polvo y, por tanto, con orientación aleatoria.

A partir de la anchura a media altura de los picos (FWHM), se puede determinar el tamaño de los dominios cristalinos mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 3.3) [88]:

$$FWHM = \frac{0,94 \times \lambda}{R \cos \theta} \quad (3.3)$$

donde R representa el tamaño de los dominios cristalinos y  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ Å}$ ).

### **Espectroscopía microRaman**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de un material permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) pero una pequeña porción de esa luz es dispersada inelásticamente (existe transferencia de energía entre el compuesto y el fotón) experimentando ligeros cambios de frecuencia

respecto a la luz incidente. Las nuevas frecuencias  $\omega_r$  y  $\omega_r - \omega_0$  son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química, la estequiometría y estructura cristalina de la muestra. Existen dos posibilidades :

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con frecuencia  $\omega_0 - \omega_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes.
- Se produce una transferencia de energía del compuesto al fotón; esto significa que el compuesto, inicialmente, antes del choque, no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a aquel estado; el fotón es dispersado con una frecuencia  $\omega_0 + \omega_r$  mayor a la del fotón incidente, y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ( $\tilde{\nu}$ ) al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia ( $\omega$ ) e inversamente proporcional a la longitud de onda ( $\lambda$ ), que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.4)$$

Se trata de una técnica de análisis no-destructiva que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial. El desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\omega_0$  es independiente de esta última. A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99 % de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes. Esta diferencia hace

que habitualmente se trabaje midiendo solo el efecto Stokes. Para realizar estas medidas se ha utilizado un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 acoplado a un microscopio óptico utilizando la línea 514.5 nm de un láser  $Ar^+$ .

### **Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones**

La microscopía TEM es una técnica que permite investigar la estructura de sólidos a una escala nanométrica con un microscopio de baja resolución (120 keV) y hasta resolución atómica con un microscopio de alta resolución (hasta 3 MeV). En un microscopio TEM, se dirige un haz de electrones hacia una muestra que ha sido previamente preparada (para que tenga un espesor del orden de algunos nm). Una parte de los electrones son retrodispersados o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Puede trabajar en modo de difracción (enfoque sobre el plano de Fourier) obteniéndose una figura de reflexiones equivalente a la sección de la red recíproca de la muestra en ese plano, o bien, en modo imagen (enfoque sobre el plano de Gauss). A partir de la imagen de difracción es posible investigar la microestructura de la zona del sólido iluminada, a la vez que orientarla y seleccionar determinadas reflexiones mediante diafragmas de apertura que darían lugar a diferentes tipos de contraste en la imagen (imagen en campo claro, campo oscuro). Las imperfecciones en la red cristalina de la muestra producidas por dislocaciones, defectos de apilamiento, inclusiones o precipitados, producen contrastes en la imagen que permiten su visualización. Las medidas TEM fueron llevadas a cabo en un microscopio JEOL 1210 (200 keV).

### **3.2.2. Caracterización química**

#### **Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) es una técnica de análisis superficial utilizada para obtener información sobre la composición química y los enlaces entre elementos de las superficies de los materiales sólidos. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico descubierto por Einstein en 1905 que describe como un electrón de un nivel

interno de un átomo es expulsado de un material cuando éste está irradiado por fotones de energía  $h$  igual o mayor a la energía de ionización. Generalmente, los rayos X utilizados suelen tener un valor de energía fijo de tal manera que el electrón fotoemitido saldrá del átomo con una energía cinética ( $E_c$ ) que viene dada por la ecuación:

$$E_c = h - EE \quad (3.5)$$

siendo  $EE$  la energía de enlace del nivel electrónico donde se encontraba el electrón. La energía de enlace de los fotoelectrones es característica del elemento que los ha emitido, de su estado de oxidación y de los enlaces que forma el elemento en el material. Cuando en el átomo se produce el fenómeno de fotoemisión por la salida de un electrón, se genera un hueco en un nivel interno del átomo dando lugar a un estado excitado. El fenómeno secundario posterior a la fotoemisión consiste en el decaimiento de un electrón desde un nivel externo al del hueco generado en la fotoemisión. Dicha transferencia electrónica se traduce por la emisión de un fotón (fluorescencia) o la emisión de un electrón Auger.

En los análisis XPS la muestra se sitúa en un ambiente de ultraalto vacío y es expuesta a una fuente de rayos X. La excitación de rayos X causa la emisión de fotoelectrones de los elementos presentes. A pesar de que los rayos X son altamente penetrantes en la materia, el XPS es una técnica de carácter netamente superficial. Esta característica le viene conferida por el escaso recorrido libre medio de los electrones dentro de los sólidos, de modo que si bien los originados en la superficie tienen una alta probabilidad de llegar al analizador sin perder energía, conforme nos vamos introduciendo en el material esta probabilidad va disminuyendo hasta hacerse prácticamente nula a unos 100 Å de profundidad.

El espectro XPS representa el número de electrones emitidos en función de la energía de enlace de los electrones.

A partir de esta técnica, se puede hacer un análisis cuantitativo de los elementos que forman parte del material analizado. La intensidad  $I$  (área bajo la curva) de un pico depende de:

- Número de átomos en la superficie de la muestra,  $n$ .

- Sección eficaz del nivel,  $\sigma$ .
- Recorrido libre medio de los electrones en la muestra,  $\lambda = f(KE)$ .
- Factores instrumentales (flujo de fotones, ángulo de incidencia y salida, área de muestra).

La intensidad  $I$  viene dada por :

$$I = n \cdot S(\sigma, KE) \quad (3.6)$$

siendo  $S(\sigma, KE)$  una función que depende de la sección eficaz del nivel y de la energía cinética del fotoelectrón.

La relación entre el número de átomos en la superficie de la muestra para dos elementos diferentes es:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (3.7)$$

La concentración atómica de un elemento respecto a los otros que componen el material es:

$$C_x = \frac{n_x}{n_i} \quad (3.8)$$

Para realizar estas medidas se utilizó un espectrómetro SPECS EA10P con radiación Al  $K$  (1486.6 eV) y presión en el interior de la cámara de análisis de  $10^{-9}$  mbar.

### 3.2.3. Observación de la morfología

#### Microscopio electrónico de barrido

En un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones de alta energía (1.5-20 keV) recorre la superficie de la muestra. El haz incidente provoca una emisión secundaria de electrones desde la superficie de la muestra que es recogida por un detector orientado lateralmente. La imagen es reconstruida en una pantalla mediante un barrido sincronizado. El contraste en la imagen de electrones secundarios es función de, entre otros parámetros, la conductividad y la topografía de la superficie de la muestra. Mediante la detección de diferentes tipos de emisiones desde la muestra, pueden obtenerse distintos

tipos de contraste en la imagen. La resolución lateral de la imagen es del orden de 30-100 Å. El aumento puede variar entre 10 hasta 100000 aumentos. Debido a la baja apertura angular del haz incidente, se consigue una gran profundidad de campo en la imagen final. La preparación de las muestras es innecesaria para el caso de materiales conductores ya que permiten la descarga de los electrones acumulados. Para las muestras aislantes se deposita sobre la superficie una fina capa de un material conductor (Au, grafito) que no altere la topografía. El microscopio SEM utilizado en nuestro caso es un HITACHI S-570 (Servei de Microscopía de la UAB) y un SEM FEI QUANTA 200 FEG-ESEM (Servicio de Microscopia del ICMAB).

### **Microscopio de fuerzas atómicas**

El microscopio de fuerzas atómicas es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanonewtons (nN)) a través de la medida de la deflexión de una micro palanca sobre la que se coloca una punta extremadamente afilada. Esa punta suele tener un radio de curvatura de unos 10 nm y está fabricada generalmente por Si o  $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ . Además, se puede mover en las tres direcciones del espacio mientras se va escaneando la superficie de la muestra. El AFM nos permite, pues, el estudio topográfico de superficies conductoras, aislantes, orgánicas e inorgánicas con resolución atómica y molecular, tanto en aire, en líquido o en ultra-alto vacío. Por otro lado también es capaz de dar información sobre las distintas fases presentes en la superficie de las muestras según sea la diferencia de dureza entre una zona y otra. Un AFM se compone, básicamente de un cantilever (micro-palanca) con una punta, un láser incidente sobre el cantilever y un piezoeléctrico que permite mover la punta en las tres direcciones del espacio; (x,y) para barrer la superficie de la muestra y z para acercar la punta y seguir su perfil. La fuerza atómica, evidente cuando la punta se encuentra muy próxima a la superficie, se detecta a través de la torsión de la micro-palanca. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambiará con la torsión del mismo. Detectando esta variación en la dirección con un fotodiodo y un proceso de realimentación podremos, pues, generar una imagen de topografía de la muestra.

Este instrumento no necesita de una preparación especial de las superficies de las

muestras, pero, evidentemente, es necesario que la superficie a observar esté lo suficientemente limpia para que ningún residuo quede alojado en la punta durante la medida. Las medidas se han realizadas con un agilent 5500.

### **3.2.4. Caracterización óptica**

#### **Espectroscopía UV-visible**

Las propiedades ópticas de las películas delgadas se han determinado mediante espectroscopía de absorción UV-visible. Las medidas se realizaron mediante un espectrómetro Thermospectronic Helios en modo transmisión en el rango espectral comprendido entre 200 nm y 800 nm.

### **3.2.5. Caracterización de la actividad fotocatalítica**

#### **Microscopio óptico de fluorescencia**

Algunos compuestos (cromóforos) son capaces de emitir luz después de haber sido iluminados por una longitud de onda particular. Un microscopio de fluorescencia permite la observación de la radiación electromagnética emitida por las moléculas que han absorbido la excitación primaria y reemitido una luz con mayor longitud de onda. Para dejar pasar sólo la emisión secundaria deseada, se deben colocar filtros apropiados. Se ha utilizado un microscopio de fluorescencia de la marca Zeiss Observer.Z1m con una cámara CCD axioCam HRc. El sistema de iluminación de las muestras se realiza a través de una bombilla de vapor de mercurio (HBO 100 W) y de una bombilla fluorescente (100 W). El sistema dispone de 3 juegos de filtros:

- . Filtro DAPI: permite iluminar la muestra con longitudes de onda comprendidas entre 359 y 371 nm y deja pasar las longitudes de onda superiores a 397 nm.
- . Filtro Alexa fluor 488: permite iluminar la muestra con longitudes de onda comprendidas entre 450 y 490 nm y deja pasar las longitudes de onda superiores a 515 nm.

- . Filtro Alexa fluor 546: permite iluminar la muestra con longitudes de onda comprendidas entre 540 y 552 nm y deja pasar las longitudes de onda superiores a 590 nm.

### Fotodegradación sólida

Se ha propuesto realizar experimentos de fotodegradación poniendo directamente en contacto un compuesto orgánico a eliminar y las capas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno y sin dopar. Se ha depositado, por spin coating (4000 rpm durante 1 min), sobre una capa de TiO<sub>2</sub>, una solución de polimetilmetacrilato (PMMA) (0.5 %) en cloroformo con un colorante fluorescente, peryleno 3,4,9,10 tetracarboxdiimida (PDI) (0.1 %), que emite una radiación situada a 618 nm después de absorber las radiaciones cerca de 584 nm. Este colorante es muy estable bajo iluminación, por tanto, fenómenos de autodegradación no interfieren en las medidas efectuadas. Se ha seguido la degradación de este colorante por la capa de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno y sin dopar bajo iluminación UV o visible, midiendo la variación de la intensidad luminosa emitida por la capa por microscopia de fluorescencia. La intensidad (F) de la fluorescencia emitida viene dada por:

$$F = Q(I_0 - I) \quad (3.9)$$

siendo Q la eficiencia cuántica del colorante, I<sub>0</sub> la intensidad de la luz antes de la absorción por el colorante y I la intensidad de la luz después de la absorción. Según la ley de Beert Lambert, la absorción A viene dada por:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.10)$$

o

$$I = I_0 \exp(-A) \quad (3.11)$$

Entonces la intensidad de luz fluorescente emitida por el colorante es:

$$F = Q(I_0 - I_0 \exp(-A)) \quad (3.12)$$

o

$$F = QI_0(1 - \exp(-A)) \quad (3.13)$$

Cuando  $A \approx 0$ ,  $\exp(-A)$  es muy cercano a 1 y  $F \approx 0$ . Cuando  $A$  es importante,  $\exp(-A) \approx 0$  y tenemos:

$$F = QI_0 \quad (3.14)$$

Cuando  $A$  es pequeño:

$$1 - \exp(-A) \approx A \quad (3.15)$$

$$F = AQI_0 \quad (3.16)$$

La ley de Beer Lambert permite relacionar la absorbancia de un material con su concentración :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3.17)$$

donde  $l$  es la longitud del camino recorrido (espesor de la capa de colorante),  $\epsilon$  el coeficiente de absorción y  $C$  la concentración del colorante.  $\epsilon$  es un valor que depende de la longitud de onda utilizada. La longitud de onda absorbida por el colorante es siempre la misma,  $\epsilon$  es constante y siendo  $l$  conocido y fijo, entonces, la absorción  $A$  es directamente proporcional a la concentración  $C$  del colorante.

$$F = \epsilon \cdot l \cdot C \cdot QI_0 \quad (3.18)$$

Entonces, la intensidad de la luz emitida es directamente proporcional a la concentración del colorante. Siguiendo la evolución de la intensidad de la luz fluorescente emitida por la capa de PMMA con PDI depositada sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno con el tiempo de iluminación UV o visible, se puede acceder a la variación de la concentración del colorante [89]. Los experimentos se han realizado iluminando la capa con luz UV o visible. La iluminación se ha mantenido durante todo el tiempo del experimento. La iluminación UV se ha obtenido a partir de la línea de emisión a 365 nm de

la lámpara de vapor de mercurio del propio microscopio óptico de fluorescencia accesible mediante el filtro dapi mientras que para la iluminación visible se ha utilizado únicamente el espectro de la bombilla de vapor de mercurio por encima de 400 nm mediante un filtro longpass de la marca Thorlabs. A tiempos determinados (0, 30 y 120 min para el experimento de iluminación con UV y 0, 360 y 720 min para los experimentos con iluminación visible) se han adquirido las imágenes de fluorescencia de las capas mediante la utilización del filtro Alexa fluor 546. La figura 3.3 representa las imágenes de microscopía óptica con luz blanca y con filtro Alexa fluor 546 de un substrato de cuarzo cuya mitad está recubierta por una capa de  $\text{TiO}_2$ . La capa de PMMA con el colorante PDI recubre la totalidad del substrato.

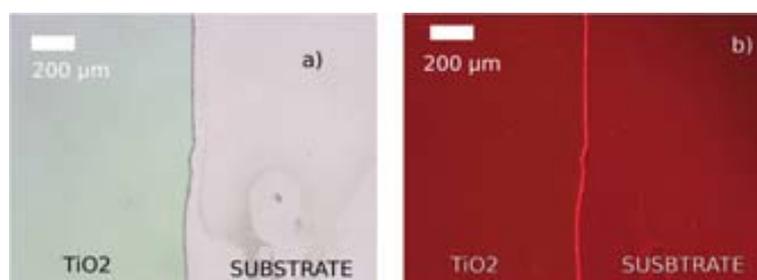


Figura 3.3: Micrografía óptica de un substrato recubierto por una capa de  $\text{TiO}_2$  (mitad del substrato) y de PMMA con el colorante PDI (depositado en la totalidad del substrato) observado por luz blanca (a) y con filtro Alexa fluor 546 (b).

La figura 3.4 representa la luz emitida por la superficie de una capa de  $\text{TiO}_2$  recubierta con el colorante PDI observada por microscopía de fluorescencia sin iluminación UV previa y con 30 minutos y 120 minutos de iluminación UV. Con el tiempo se observa una disminución progresiva de la intensidad de la coloración de la capa de PDI donde está presente el  $\text{TiO}_2$ . Donde no hay  $\text{TiO}_2$ , no se observa cambio de coloración con el tiempo confirmando la estabilidad del colorante bajo iluminación UV. La adquisición de las imágenes se ha realizado siempre en las mismas condiciones (200 ms de tiempo de adquisición).

Para obtener una cuantificación de la descoloración obtenida, se ha seguido la variación de la intensidad luminosa emitida (F) con el tiempo de iluminación UV o visible.



Figura 3.4: Micrografías ópticas de la superficie de una capa de  $\text{TiO}_2$  recubierta con el colorante PDI observada por microscopia de fluorescencia con tiempo de iluminación de 0 (a), 30 (b) y 120 minutos (c).

Por eso se han transformado las diferentes imágenes tomadas durante el tiempo del experimento en escala de grises y se han representado los histogramas de repartición de los valores de grises en la imagen. Se obtienen picos centrados en los valores de grises más presentes en las imágenes (Fig. 3.5). La evolución de la posición del pico con el tiempo de iluminación nos indica si la imagen se vuelve más clara o más oscura y nos permite cuantificar la variación de la intensidad luminosa emitida. La imagen 3.5 representa el histograma de distribución de los valores de grises de las imágenes tomadas iluminando a través del filtro Alexa fluor 546 de una capa de PDI + PMMA depositado sobre una capa de  $\text{TiO}_2$  (B) o sobre un substrato (A) a tiempos de 0 (a), 30 (b) y 120 (c) min de iluminación UV. Para la capa de  $\text{TiO}_2$  los valores de grises determinados en las imágenes disminuyen con el tiempo debido a la fotodegradación del colorante, mientras que en la parte del substrato no se observa cambios en los valores de grises significando que la intensidad luminosa emitida por el colorante es constante, lo que nos permite atribuir la descoloración del colorante únicamente a la presencia de  $\text{TiO}_2$ . A partir de los valores de grises determinados por cada imagen podemos representar la variación  $\ln(\frac{F}{F_0})$  que es igual a  $\ln(\frac{C}{C_0})$ . El depósito de la capa de PMMA + PDI se ha realizado por spin coating el número de veces necesario hasta obtener un valor de la fluorescencia inicial emitida constante para todas las muestras analizadas.

La reacción de fotodegradación sigue una cinética de primer orden ya que la representación de  $\ln(\frac{C}{C_0})$  en función del tiempo da una recta cuya pendiente corresponde a  $k'$ ,

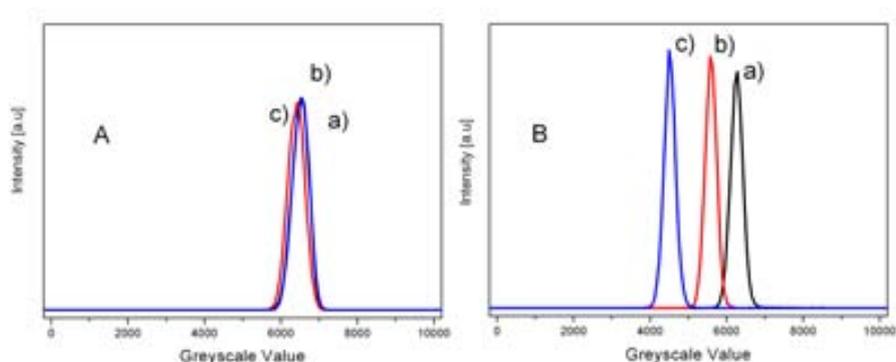


Figura 3.5: Histogramas de repartición de los valores de grises en las imágenes adquiridas con filtro Alexia fluor 546 de las capas de PDI + PMMA depositadas sobre un sustrato de cuarzo (A) o una capa de  $\text{TiO}_2$  (B) tomadas después de 0 (a), 30 (b) y 120 (c) minutos de irradiación UV.

la constante de velocidad aparente.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k t \quad (3.19)$$

### 3.3. Modificación de los sustratos para la obtención de estructuras columnares de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ dopado con nitrógeno

Para la obtención de capas macroporosas, se han utilizado sustratos recubiertos de una monocapa de esferas de poliestireno.

#### 3.3.1. Preparación de las esferas de poliestireno

La preparación de las esferas de poliestireno se ha realizado mezclando 40 mL de estireno (el monómero) y 0.133 g de persulfato de potasio (precursor de la reacción) en 360 mL de agua en un matraz de 4 bocas. Se ha llevado la mezcla a reflujo y se ha mantenido la temperatura a 80 °C y la agitación constante durante 24 horas dando

lugar a una suspensión blanca. Después de limpiar y filtrar la suspensión, se han obtenido esferas de poliestireno con un diámetro del orden de 400 nm (Fig. 3.6) con muy poca dispersión de tamaño. Para obtener esferas de poliestireno de mayor tamaño (800 nm), se ha aumentado la temperatura de reflujo de la reacción a una temperatura de 90 °C [90].

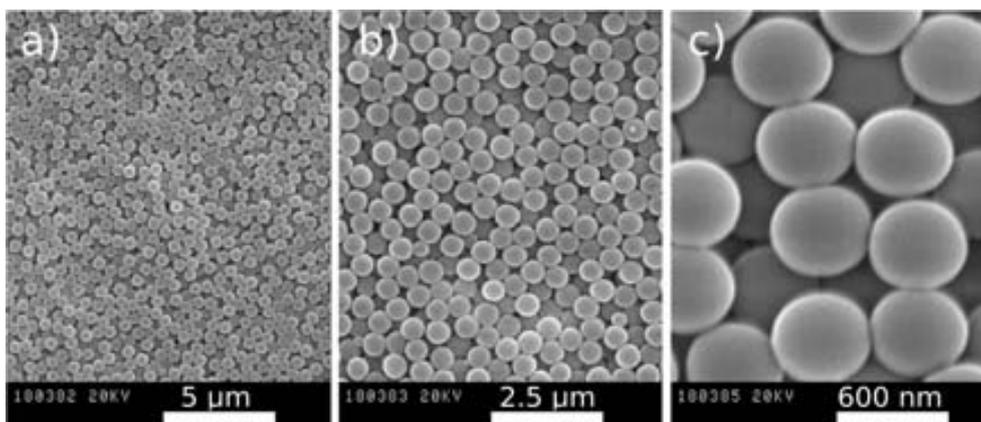


Figura 3.6: Micrografía SEM a diferentes aumentos de las partículas de poliestireno.

### 3.3.2. Preparación de la monocapa de esferas de poliestireno

Para la obtención de la monocapa de esferas de poliestireno se ha utilizado un proceso de autoensamblaje en la intercara agua-aire que se basa en el principio siguiente: cuando las esferas de poliestireno están parcialmente recubiertas de agua (flotando), hay deformación de la superficie del menisco de agua induciendo fuerzas de capilaridad de flotación (fuerzas atractivas), que dan lugar a la organización de las esferas. En una cápsula de petri llena de agua miliQ se ha introducido una suspensión de esferas de poliestireno de diámetro 800 nm que se quedan flotando en el intercara aire-agua. Se observa una capa irisante característica de partículas organizadas. Se continúa la incorporación de la suspensión hasta que las esferas ocupen prácticamente toda la superficie de la cápsula de petri. Cuando se ilumina la capa de partículas en suspensión con un láser de color rojo, se observa la aparición de un pattern de difracción característico de un monocristal con estructura hexagonal (Fig. 3.7) confirmando la obtención de una estructura altamente organizada.

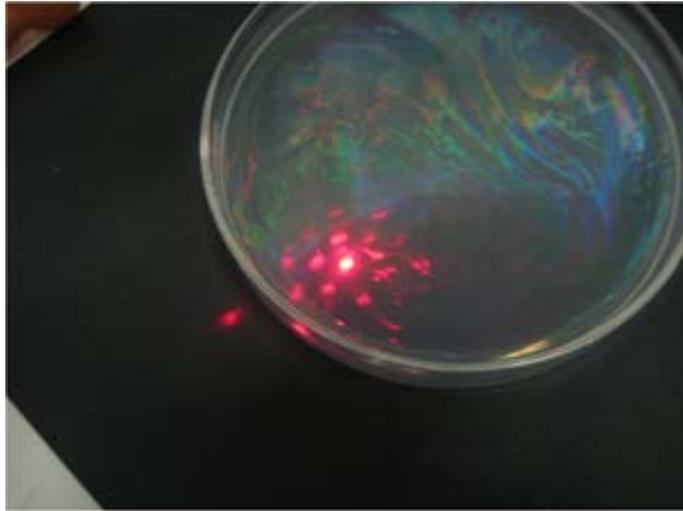


Figura 3.7: Fotografía de la monocapa de esferas de poliestireno al intercara aire-agua y su figura de difracción cuando se ilumina por un láser de 650 nm.

### 3.3.3. Recubrimiento de los sustratos por la monocapa de esferas de poliestireno

Se realiza la inmersión del sustrato en el agua de la cápsula petri por una zona libre de esferas de poliestireno. Se coloca el sustrato debajo de la monocapa y se levanta el sustrato. La monocapa de esferas de poliestireno se adhiere sobre el sustrato.

## 3.4. Medidas eléctricas

Las propiedades fotovoltaicas de las celdas se han determinado en un simulador solar de marca Steuernagel Solarkonstant. La intensidad luminosa se ha ajustado a 1000 W/m<sup>2</sup> con un piranómetro bolométrico Zipp and Konen CM-4. Para cortar las longitudes de onda inferior a 400 nm se ha utilizado un filtro longpass FG400S de la marca ThorLabs. La calibración del simulador solar se ha realizado utilizando un fotodiodo calibrado S1227-1010BQ de marca Hamamatsu y un mini espectrofotómetro de marca Ava-Spec 4200. El espectro de referencia AM1.5 se ha adquirido según el estandar ASTM G173. Las curvas J-V se han medido con un multímetro de marca Keithley 2601. Las medidas en

atmósfera controlada se han realizado en una cámara que tiene control de temperatura y de humedad.

## Capítulo 4

# Preparación y caracterización de capas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ por PLD

La preparación por PLD pretende la obtención de materiales muy bien controlados en su estructura y composición : las capas serán utilizadas como referencia para correlacionar sus propiedades intrínsecas con sus propiedades fotocatalíticas.

Para preparar las capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno por PLD, se han utilizado dos vías diferentes:

- . En la primera vía se ha preparado el material a partir de un blanco de  $\text{TiO}_2$  irradiado por el láser en una atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno. El dopaje proviene de las interacciones entre el material evaporado del blanco y el nitrógeno del gas reactivo.
- . En la segunda vía se ha irradiado en atmósfera de oxígeno un blanco de  $\text{TiN}$  o un blanco que contiene una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiN}$ . El dopante en esta configuración proviene únicamente del material evaporado del blanco.

## 4.1. Preparación de capas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ a partir de un blanco de $\text{TiO}_2$ en atmósfera de $\text{O}_2/\text{N}_2$

Se ha utilizado un blanco de  $\text{TiO}_2$  que ha sido preparado a partir de polvo de  $\text{TiO}_2$  comercial (grado de pureza de 99 %), sometido a una presión uniaxial de 3 MPa y sinterizado a 1150 °C en aire. El blanco obtenido tiene un diámetro de 30 mm. La presión total en el interior de la cámara durante la fase de depósito ha sido de 10 Pa para todos los experimentos. Se han realizados diferentes experimentos variando la presión parcial de nitrógeno entre 0 y 8 Pa e introduciendo oxígeno hasta alcanzar la presión total de 10 Pa. Se ha utilizado una temperatura de sustrato de 500 °C. La distancia blanco-sustrato se ha fijado en 50 mm y la energía del láser en 175 mJ, lo que corresponde a una fluencia de  $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  en la superficie de los blancos. La frecuencia de repetición de los pulsos láser ha sido de 10 Hz. Como sustrato, se ha utilizado cuarzo monocristalino 0001 pulido en ambas caras o vidrio. Se ha estudiado la morfología de las capas por SEM. Con el objetivo de determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, se ha realizado un estudio de las propiedades estructurales de las capas preparadas por XRD y espectroscopía micro-Raman. La caracterización química se ha realizado mediante XPS. Se han analizado las propiedades ópticas con espectroscopía UV-visible. Se han medido las propiedades fotocatalíticas mediante fotodegradación de material sólido bajo iluminación UV o visible.

### 4.1.1. Caracterización de la morfología

#### Microscopía electrónica de barrido

La figura 4.1 representa la micrografía por SEM de la superficie de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de 500 °C en diferentes presiones parciales de nitrógeno. Podemos ver que todas las capas son homogéneas. Se observan granos del orden de 80 nm de tamaño para todas las muestras. La morfología de los granos cambia cuando se introduce nitrógeno durante el crecimiento indicando un posible cambio de planos preferenciales de crecimiento entre las diferentes muestras.

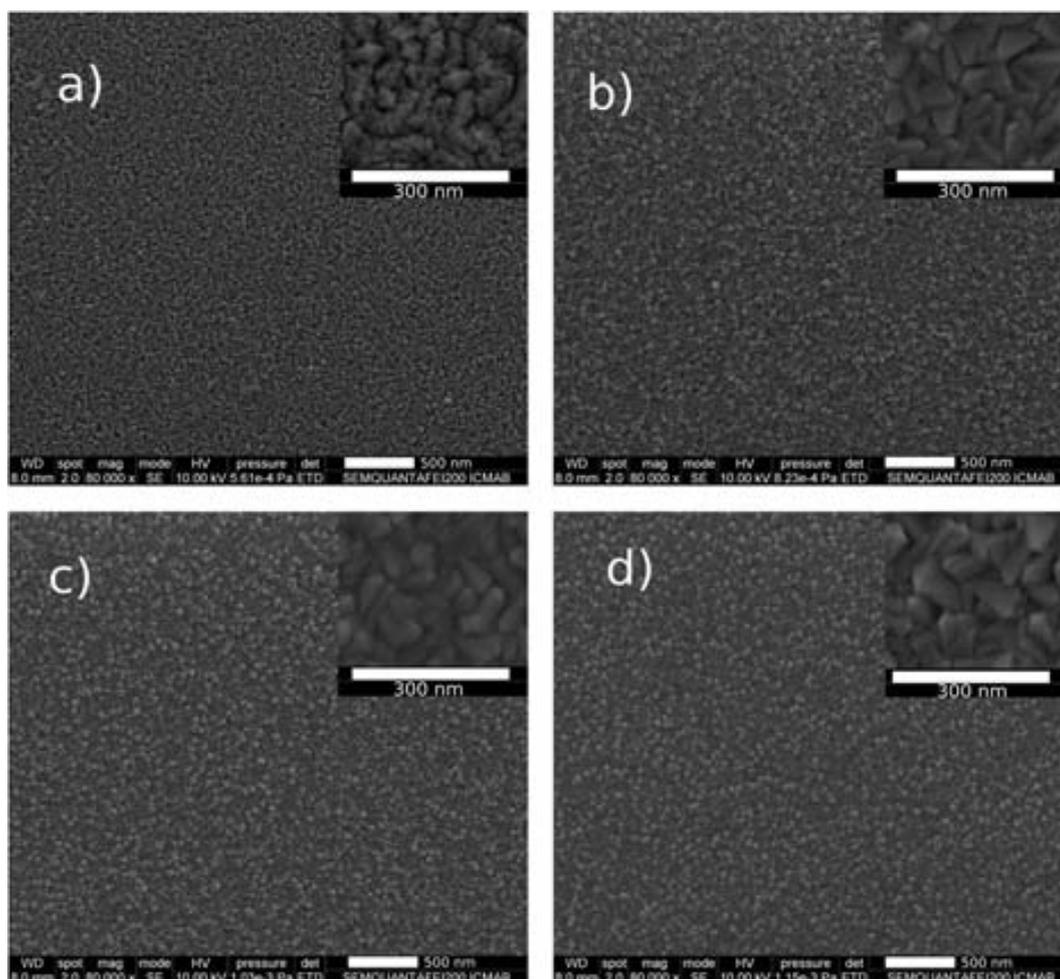


Figura 4.1: Micrografía SEM de la superficie de las capas preparadas a partir de la irradiación láser de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , a presión parcial de nitrógeno de 0 (a), 6 (b), 7 (c) y 8 (d) Pa y presión total de 10 Pa.

#### 4.1.2. Caracterización estructural

##### Difracción de rayos X

En la figura 4.2 se muestra el diagrama de XRD de las capas obtenidas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes presiones parciales de nitrógeno. Todas las capas, independientemente de la presión parcial de nitrógeno utilizada, presentan los picos característicos de la fase cristalina tetragonal  $\text{TiO}_2$ -anatasa. A partir de la relación de las intensidades y comparando con la ficha

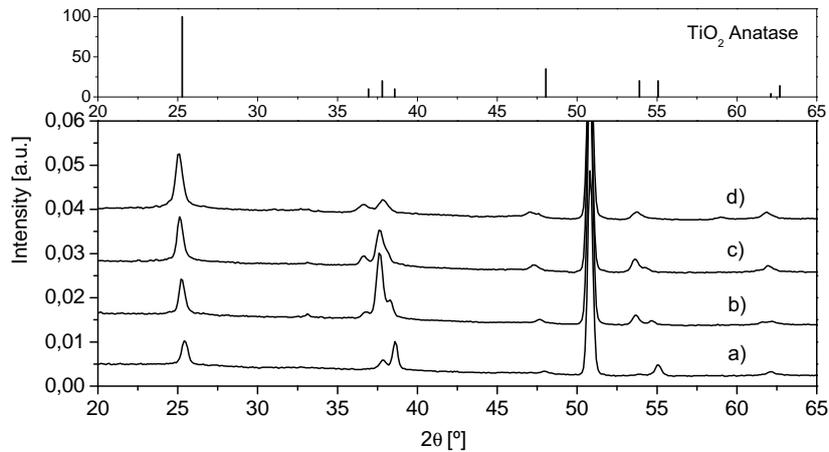


Figura 4.2: Patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación láser de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

JCPDS 21-1276 [91] de la anatasa, se puede observar que la capa crecida en atmósfera de oxígeno presenta un cierto grado de orientación preferencial respecto a la reflexión 112 situada a  $38.6^\circ$  (Fig. 4.2 a).

El aumento de la presión parcial de nitrógeno en el interior de la cámara induce un crecimiento de las capas con una orientación preferencial respecto a la reflexión 004 situada a aproximadamente  $37.6^\circ$ . La capa crecida con la presión parcial de nitrógeno más elevada (8 Pa) presenta un difractograma que corresponde al de la anatasa policristalina sin ninguna orientación preferencial. El pico situado a  $50.8^\circ$  corresponde a la reflexión 0001 del sustrato de cuarzo. A partir de la fórmula de Scherrer y de la anchura a media altura del pico situado a  $37.6^\circ$ , correspondiente a la reflexión 004, se determina el tamaño de los dominios cristalinos. Se obtiene un valor de aproximadamente 50 nm para la capa no dopada, que disminuye con el aumento de la presión parcial de nitrógeno hasta aproximadamente 35 nm para la capa crecida con una presión parcial de nitrógeno de 8 Pa. Estos valores son diferentes de los obtenidos por SEM debido que en el caso de la XRD, la información obtenida es el tamaño de los dominios cristalinos en la dirección

perpendicular al sustrato.

### Espectroscopia microRaman

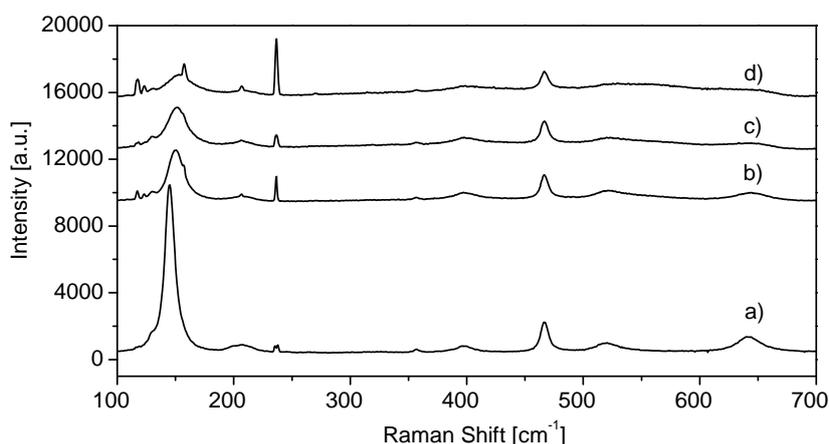


Figura 4.3: Espectros micro-Raman obtenidos para las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

La figura 4.3 representa los espectros Raman de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en diferentes presiones parciales de nitrógeno. Se observan todas las bandas características de la fase cristalina anatasa:  $E_g$  ( $144.8\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $206\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $397.2\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  y  $A_{2g}$  ( $519.8\text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_g$  ( $641.6\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas presentes a las frecuencias  $356.7$  y  $466.7\text{ cm}^{-1}$  corresponden a bandas características del sustrato de cuarzo. Se puede observar un desplazamiento continuo de la banda  $E_g$  con la presión parcial de nitrógeno que pasa de  $144.8\text{ cm}^{-1}$  para la capa no dopada a  $153.4\text{ cm}^{-1}$  para la capa crecida con presión parcial de nitrógeno de 8 Pa. Este desplazamiento ha sido atribuido a la presencia de vacantes de oxígeno que ha sido cuantificado por Parker et al. [92], lo que permite hacer una estimación de la estequiometría de las capas preparadas. Los resultados son reportados en la tabla 4.1.

$p(\text{N}_2)$ (Pa)	$E_{1g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{TiO}_x$
0	144.8	1.992
6	150.8	1.963
7	152.0	1.958
8	153.4	1.910

Tabla 4.1: Estequiometría obtenida a partir de los resultados de los espectros micro-Raman para las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de 500 °C, presión parcial de nitrógeno variando entre 0 y 8 Pa y presión total de 10 Pa.

Estos resultados nos indican un aumento de la cantidad de vacantes de oxígeno con el incremento de la presión parcial de nitrógeno en la cámara de crecimiento. Como aumenta la presión parcial de nitrógeno en la cámara, disminuye la presión parcial de oxígeno lo que podría favorecer la formación de vacantes de oxígeno. Se ha reportado que el tamaño de granos tiene también influencia sobre el desplazamiento de esta banda. El efecto es significativo cuando el tamaño de los granos es inferior a 20 nm [93]. En nuestro caso, el desplazamiento se ha asociado únicamente a la presencia de vacantes de oxígeno ya que para todas las muestras se han observado tamaños de granos superiores a 35 nm.

Con el incremento de la presión parcial de nitrógeno la posición de las bandas  $B_{1g}$  ( $397.2 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_g$  ( $641.6 \text{ cm}^{-1}$ ) no cambia, mientras se observa un desplazamiento de la posición de las bandas  $B_{1g}$  y  $A_{1g}$  situadas a  $519.8 \text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias Raman mayores (Fig. 4.4). Se puede observar igualmente un ensanchamiento de los picos que aumenta con el incremento de la presión parcial de nitrógeno. El ensanchamiento de los picos Raman está asociado a una pérdida de cristalinidad debido a defectos de la red cristalina o a la presencia de vacantes [94]. La banda ( $B_{1g} + A_{1g}$ ) presenta también una asimetría para las capas dopadas, la cual se hace más pronunciada con el aumento de la presión parcial de nitrógeno que refleja el deterioro de la cristalinidad a escala microscópica [94].

Para determinar la composición de las capas preparadas, se ha realizado la caracterización química de las capas por XPS.

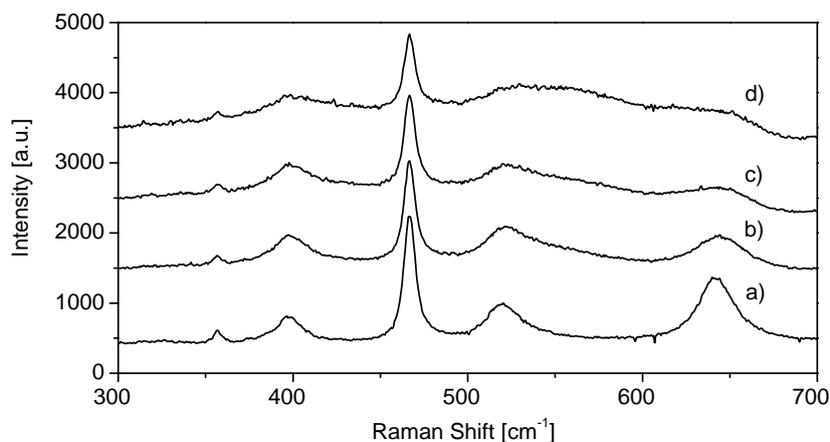


Figura 4.4: Espectros micro-Raman obtenidos para las capas preparadas a partir de la irradiación láser de un blanco de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de sustrato de 500 °C, presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

### 4.1.3. Caracterización química

#### Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

En la figura 4.5, se representan los espectros XPS de la zona Ti 2p para las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de sustrato de 500 °C en diferentes presiones parciales de nitrógeno. La capa crecida únicamente en oxígeno presenta el pico  $2p_{3/2}$  del titanio situado a 458.7 eV, lo que corresponde a la energía de enlace Ti-O en el TiO<sub>2</sub>. Con el aumento de la presión parcial de nitrógeno en la cámara de crecimiento, el pico se desplaza hacia una energía de enlace inferior (hasta 458.4 eV para la muestra crecida con 8 Pa de nitrógeno). Se puede observar igualmente, que el pico se ensancha con el aumento de la presión parcial de nitrógeno; pasa de una anchura de 1.5 eV para la muestra crecida en oxígeno hasta 1.7 eV para la muestra crecida con 8 Pa de nitrógeno.

En la figura 4.6, se representa los espectros XPS de la zona N1s de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de sustrato de 500 °C en diferentes presiones parciales de nitrógeno. Para la muestra crecida en oxígeno

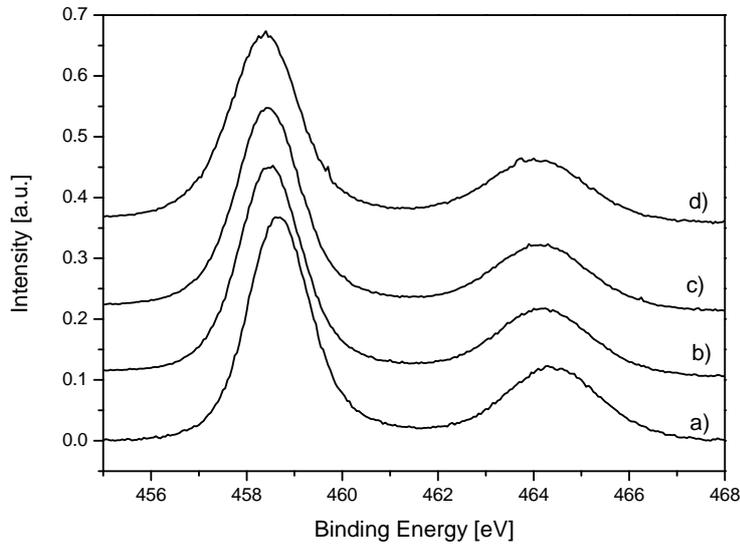


Figura 4.5: Espectros XPS de la zona Ti 2p para las capas preparadas a partir de la irradiación láser de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

(Fig. 4.6 a), podemos ver la presencia de un pico situado a una energía de 400 eV que corresponde al  $\text{N}_2$ , el nitrógeno quimisorbido que no forma enlace con el titanio. Este nitrógeno puede provenir del nitrógeno atmosférico. Para las capas crecidas en atmósfera de nitrógeno, se puede observar la presencia de dos picos: uno, más intenso, situado a 400 eV, que corresponde al  $\text{-N}_2$ , y uno situado a 396 eV, que corresponde al nitrógeno  $\beta\text{-N}$ . Asahi et al [52] asignaron este pico al nitrógeno que entra en la red cristalina de la estructura anatasa en sustitución del oxígeno y forma enlace con el titanio.

Se ha comprobado que en una capa de TiN, el pico N1s está situado a 395.7 eV muy cerca de la posición del  $\beta\text{-N}$  confirmando que este pico corresponde al enlace Ti-N (Fig 4.6 (inserto)). Aparece también para las muestras crecidas con la más alta presión parcial de nitrógeno un pico situado a 402 eV que ha sido atribuido a  $\text{Ti-NO}_2$  [95]. El aumento progresivo de la intensidad de la componente  $\beta\text{-N}$  con la presión de nitrógeno nos indica que se puede controlar la cantidad de nitrógeno enlazado a partir de la presión de depósi-

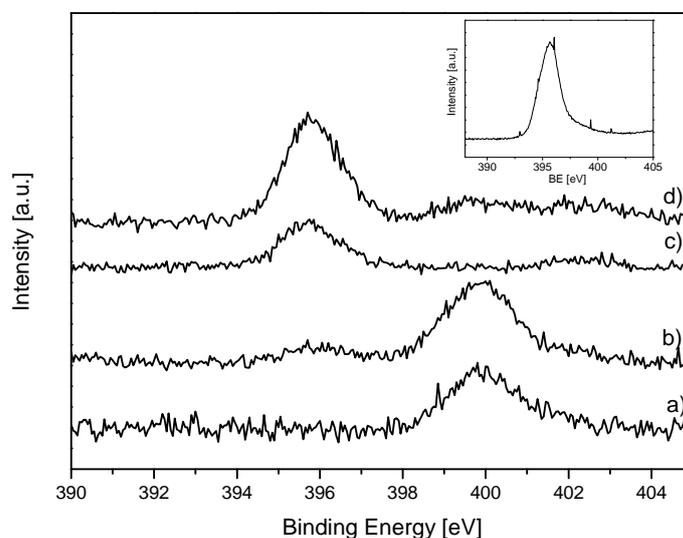


Figura 4.6: Espectros XPS de la zona N1s para las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa. El inserto representa el espectro XPS de la zona N1s de una capa de TiN.

to. La presencia de nitrógeno en la estructura de la anatasa en sustitución del oxígeno justifica el ensanchamiento del pico de  $\text{Ti}2p$  ya que aparece una nueva componente que corresponde al Ti-N. Se ha estudiado también la composición química de las capas por RBS y XPS. Los resultados son reportados en la tabla 4.2.

Mientras la técnica XPS nos proporciona información sobre la superficie de la capa y permite diferenciar los diferentes componentes del nitrógeno, la técnica RBS proporciona información sobre el volumen del material pero no permite distinguir entre el nitrógeno sustitucional y intersticial. La información proporcionada por XPS nos confirma el aumento de la presencia de la componente N1s situado a 396 eV con la presión parcial de nitrógeno (0.6, 1.4 y 2.9 % atómico para las muestras crecidas con 6, 7 y 8 Pa de nitrógeno respectivamente) mientras el análisis efectuado por RBS detecta una concentración de nitrógeno en las muestras crecidas con 6 y 7 Pa de nitrógeno de 2.6 y 2.8 % atómico respectivamente. La diferencia entre el resultado obtenido por XPS y RBS no

$p(\text{N}_2)$ (Pa)	% $\beta$ -N atómico (XPS)	N total atómico (RBS)
0	0	0
6	0.6	2.6
7	1.4	2.8
8	2.9	/

Tabla 4.2: Tabla recapitulativa de la concentración en nitrógeno en las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7, 8 Pa y presión total de 10 Pa determinada por XPS y RBS.

puede ser explicada solamente por la presencia del nitrógeno quimisorbido porque es únicamente superficial pero podría tener su origen en la presencia de nitrógeno en posición intersticial en la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Este nitrógeno ha sido asociado por Okato et al. [96] al pico presente a una energía de enlace cerca de 400 eV, una energía muy cercana del nitrógeno quimisorbido lo que hace imposible su identificación por XPS en la superficie. Para confirmar la presencia de nitrógeno intersticial en el material, se ha realizado medidas de XPS asociadas a la erosión de la película.

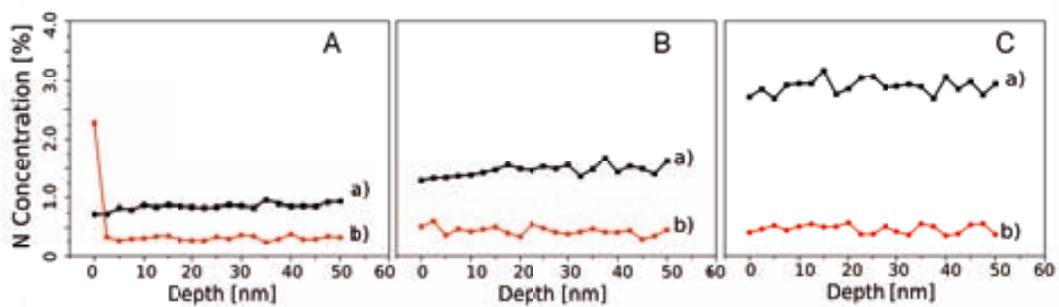


Figura 4.7: Representación de la evolución de las concentraciones de las componentes del N1s a 396 eV (a) y 400 eV (b) en función de la profundidad en las muestras preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de 6, 7, 8 Pa (A, B y C) y presión total de 10 Pa.

La figura 4.7 representa la evolución de los picos del nitrógeno N1s situados a 396 eV y a 400 eV con el tiempo de erosión para las muestras preparadas con presión parcial de nitrógeno de 6, 7 y 8 Pa. Todas las muestras tienen una concentración de  $\beta$ -N (nitrógeno enlazado con el titanio) (Fig. 4.7 A, B, C (a)) que no varía en todo el espesor de las capas. Respecto al nitrógeno situado a 400 eV (Fig. 4.7 A, B, C (b)), podemos ver que todas las muestras presentan una concentración del orden de 0.5 % atómico, constante en todo el volumen estudiado, aunque las muestras sean crecidas a diferentes presiones parciales de nitrógeno. La presencia de la componente a 400 eV en todo el volumen sugiere que se trata del nitrógeno intersticial ya que el nitrógeno quimisorbido se encuentra únicamente en la superficie. Podemos ver que el valor de la concentración del N1s a 400 eV en la superficie (Fig. 4.7 A(b)) para la muestra crecida en 6 Pa de nitrógeno es del orden de 2.5 % atómico y difiere del valor determinado en el volumen mientras que para las muestras crecidas en más altas presiones de nitrógeno (Fig. 4.7 B, C (b)), el valor de la concentración es del mismo orden que en el volumen de las muestras. Este nitrógeno situado en la superficie corresponde principalmente al nitrógeno quimisorbido. La cantidad más importante de este nitrógeno en esta muestra puede venir de una exposición más importante al aire antes de realizar el análisis XPS.

#### 4.1.4. Determinación de los parámetros de la estructura cristalina

A partir de la posición de los picos de difracción correspondientes a las reflexiones 004 y 101, se han determinado los parámetros  $a$  y  $c$  de la red cristalina y el volumen de la celda unidad que son reportados en la tabla 4.3. En la figura 4.8 se representa la variación de los parámetros  $a$  y  $c$  así como el volumen de la celda en función de la concentración de nitrógeno sustitucional en las películas.

Según los resultados obtenidos, los parámetros  $a$  y  $c$  de la película de  $\text{TiO}_2$  sin dopar son ligeramente diferentes de los valores de bulk. El ángulo de difracción de la reflexión (101) es mayor que los valores de bulk probablemente debido a la existencia de stress residual (tensión) más pronunciado en el plano de la película. La deformación de la estructura respecto al material bulk es del orden de 0.5 % en el plano de la película y un orden de

$p(\text{N}_2)$ (Pa)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	Volumen ( $\text{Å}^3$ )
0	9.512	3.785	136.312
6	9.512	3.805	137.723
7	9.509	3.824	139.703
8	9.495	3.835	139.703

Tabla 4.3: Tabla resumen de los parámetros  $a$ ,  $c$  y del volumen ( $\text{Å}^3$ ) de la celda cristalina determinados a partir de los patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación láser de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ °C}$ , presión parcial de nitrógeno entre 0 y 8 Pa y presión total de 10 Pa.

magnitud menos según el eje  $c$ . Con el incremento de la concentración de nitrógeno en posición substitucional, el parámetro  $a$  aumenta llegando hasta valores de 2 % del valor del bulk para la concentración más alta de nitrógeno. El parámetro  $c$  disminuye ligeramente con la concentración en nitrógeno llegando a valores de 0.2 % de los valores del bulk. Estos valores de  $a$  y  $c$  corresponden a un incremento del volumen de la celda en función de la concentración de nitrógeno llegando a valores de 2.2 % respecto al bulk para la muestra más dopada. Si se toma como referencia la muestra no dopada, el incremento del volumen llega hasta el valor de 3.4 % para la muestra más dopada.

Estos valores sugieren que la incorporación de nitrógeno tanto substitucional como intersticial induce una deformación de la estructura cristalina. La deformación, en el caso del nitrógeno substitucional, se debe a la substitución de los iones  $\text{O}^{2-}$  con diámetro de 1.40 Å por iones  $\text{N}^{3-}$  que tienen un diámetro iónico más grande, de 1.46 Å. Además, la diferencia de carga de los aniones puede dar lugar a la formación de vacantes de oxígeno para asegurar la neutralidad eléctrica del material [97]. De hecho recientes estudios teóricos demuestran que la presencia de nitrógeno substitucional disminuye la energía de formación de las vacantes de oxígeno [98] lo que favorece su presencia en el material. Este resultado confirma los resultados obtenidos por microRaman en los que hemos detectado un aumento de vacantes de oxígeno con el aumento de la presión parcial de nitrógeno durante el crecimiento o sea en función de la concentración de nitrógeno substitucional. Al

	Anatasa sin defectos	Anatasa con N substitucional	Anatasa con N intersticial	Anatasa con vacantes de oxígeno
Eg(1)a	139.6	138.9	114.3	150.4
Eg(1)b	139.7	140.8	108.5	153.1

Tabla 4.4: Frecuencia raman del modo Eg (1) degenerado de la anatasa sin dopar y con diferentes tipos de impurezas determinados por cálculos DFT.

augmentar la concentración de vacantes de oxígeno y la presencia de nitrógeno, la estructura se distorsiona lo que se traduce en un aumento de volumen. En el caso del nitrógeno intersticial la deformación viene de la incorporación de un átomo adicional a la estructura.

Para determinar la relación entre los desplazamientos del pico Raman situado cerca de  $145 \text{ cm}^{-1}$  (Eg (1)) y los defectos presentes en el material dopado, se han determinado mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT), la contribución de los defectos (nitrógeno intersticial, substitucional o vacantes de oxígeno) a los modos de vibración. Los cálculos han sido realizado por Miguel Angel Pérez Osorio del grupo de teoría y simulación del CIN2 (CSIC-ICN). Una supercelda de 8 celdas unidades de  $\text{TiO}_2$  anatasa (96 atomos) ha sido utilizada para describir la inserción de 1 átomo de nitrógeno en posición substitucional o intersticial lo que corresponde a una concentración de aproximadamente 1 % atómico o la presencia de vacantes de oxígeno. El modo Eg(1) es doblemente degenerado (Eg(1) a y Eg(1) b) y consiste en movimientos iónicos perpendiculares al eje c segun la dirección 110 o 1-10. Para seguir la evolución de este modo después del dopaje, se ha calculado la proyección de cada modo de vibración de la celda con defectos (nitrógeno substitucional, intersticial o vacantes de oxígeno) sobre el modo Eg(1) del  $\text{TiO}_2$  sin defectos. Los valores de frecuencia del modo Eg(1) calculados son presentados en la tabla 4.4.

En el caso del nitrógeno substitucional, se obtiene una vibración degenerada situada a una posición de  $138.9$  y  $140.8 \text{ cm}^{-1}$  que es muy similar a las frecuencias obtenidas para el  $\text{TiO}_2$  sin dopaje significando que no hay interacción del nitrógeno substitucional con el modo Eg(1) y por tanto que el nitrógeno substitucional no contribuye en el desplazamiento

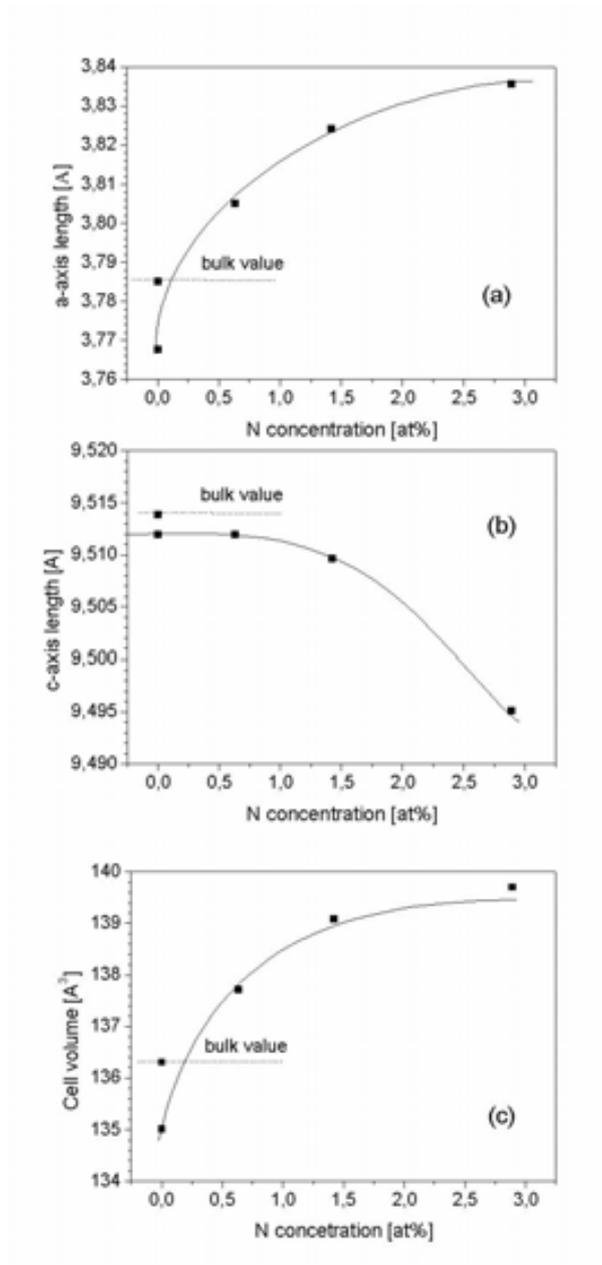


Figura 4.8: Relación entre parámetros  $a$ ,  $c$  y el volumen de la celda determinado a partir de los resultados de difracción y la concentración de nitrógeno enlazado presente en las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7, 8 Pa y presión total de 10 Pa.

del Eg (1) ni a su ensanchamiento.

En el caso del nitrógeno intersticial, se obtiene una vibración Eg (1) situada a valores de 114.3 y 108.5  $\text{cm}^{-1}$ . Estos valores son inferiores a los obtenidos con la celda sin defectos indicando que el nitrógeno intersticial provoca un desplazamiento del pico en el sentido opuesto al que ha sido observado experimentalmente.

Cuando los defectos presentes son vacantes de oxígeno, la proyección sobre Eg(1) de los modos de vibración de la supercelda nos da valores de 150.4 y 153.1  $\text{cm}^{-1}$ , superiores a los obtenidos con la anatasa sin dopar.

De estos cálculos podemos concluir que el desplazamiento del pico a 145  $\text{cm}^{-1}$  hacia frecuencias mayores observado experimentalmente cuando aumenta la presencia de nitrógeno sustitucional en el material viene de la presencia de vacantes de oxígeno en el material lo que permite establecer una directa relación entre la concentración de nitrógeno sustitucional y la concentración de vacantes.

Con el objetivo de estudiar la relación entre la composición del material y sus propiedades ópticas, se ha estudiado las capas preparadas en diferentes atmósferas por espectroscopía UV-vis.

#### 4.1.5. Caracterización óptica

##### Espectroscopia UV-visible

La figura 4.9 representa el espectro de absorbancia de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de 500 °C en diferentes presiones parciales de nitrógeno. Se puede observar que la capa crecida en oxígeno puro presenta absorción hasta aproximadamente 365 nm y es transparente para las longitudes de onda mayores. Las capas preparadas en atmósfera de nitrógeno tienen frentes de absorción desplazados hacia longitudes de onda mayores (hacia el visible). Este desplazamiento aumenta con la presión parcial de nitrógeno para llegar hasta aproximadamente 500 nm para la capa preparada con la presión parcial de nitrógeno de 8 Pa. Este fenómeno se traduce a escala macroscópica en el color de las muestras. La muestra de referencia es altamente transparente porque no absorbe en el rango del visible. Las muestras dopadas

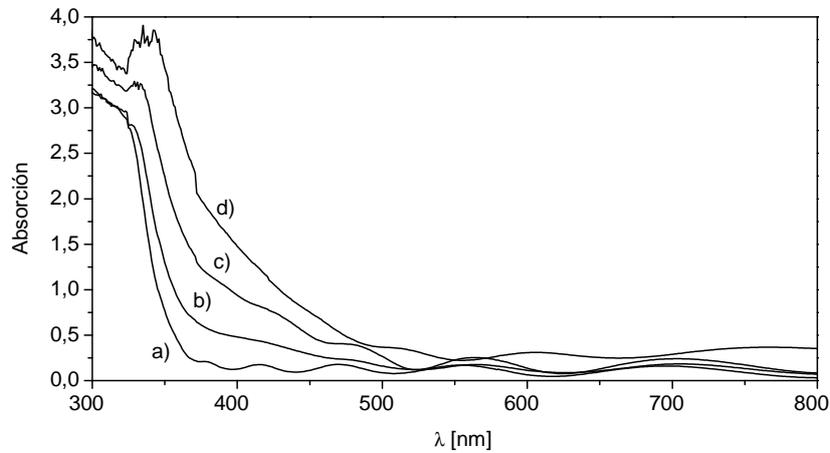


Figura 4.9: Espectro de absorción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

tienen color amarillo, debido a la absorción de la radiación visible entre 400 nm y 500 nm que corresponde a los colores violeta y azul. La radiación electromagnética reflejada por las muestras dopadas es la de la luz blanca menos el violeta y el azul lo que corresponde al color amarillo. La intensidad del color amarillo de las muestras aumenta con el incremento de la cantidad de nitrógeno presente en la estructura debido al aumento de absorción en la zona 400-500 nm.

Los valores de absorbancia ( $A$ ) obtenidos pueden ser convertidos en coeficientes de absorción a partir de la relación:

$$\left( \alpha = A/d \right) \quad (4.1)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $d$  el espesor de las capas. A partir de las imágenes SEM de las secciones laterales de las capas, se ha determinado el valor  $d$  que es aproximadamente igual a 400 nm para todas las capas crecidas a diferentes presiones parciales de nitrógeno. Para determinar el band gap del material, se utiliza la relación de Tauc [99] (ecuación 4.2):

$$(\alpha \cdot h) \approx (h - E_g)^r \quad (4.2)$$

$$(\alpha \cdot h)^{1/r} \approx (h - E_g) \quad (4.3)$$

siendo  $h$  la energía de los fotones,  $E_g$  el band gap del material y  $r$  un coeficiente que depende de la naturaleza del band gap:  $1/2$  en el caso de un gap directo y  $2$  en el caso de un gap indirecto.

De forma general, para el TiO<sub>2</sub>-anatasa, se considera un band gap indirecto [100] con valor de  $r$  igual a  $2$ , aunque su naturaleza real diste de estar bien definida. Se pueden encontrar numerosos estudios que consideran la existencia de un gap directo ( $r = 1/2$ ) [101]. En este estudio se considerará solamente la transición directa con valor de  $r = 1/2$ .

$$(\alpha \cdot h)^2 \approx (h - E_g) \quad (4.4)$$

Si se representa  $(\alpha \cdot h)^2$  en función de  $(h)$ , el valor del band gap viene determinado por la intersección entre la extrapolación lineal de la curva obtenida y el eje x (figura 4.10). Los valores del band gap determinados por las diferentes muestras son reportados en la tabla 4.5.

Se puede observar que el band gap obtenido para la muestra no dopada es de  $3.5$  eV, superior al valor de  $3.2$  eV asociado al material bulk [102]. La diferencia observada está atribuida al efecto de confinamiento cuántico en las cristalitas [103, 104]. Cuando la presión parcial de nitrógeno aumenta en la cámara de crecimiento, el valor del band gap disminuye de manera progresiva y pasa de  $3.5$  eV para la referencia a un valor de  $2.73$  eV para la capa crecida con la presión parcial de nitrógeno máxima de  $8$  Pa. La disminución del band gap y la consecuente absorción en el visible ha sido observada por Asahi et al. [52] quien lo atribuyó a la presencia del nitrógeno sustitucional  $\beta$ -N que forma estados electrónicos en el band gap muy cerca de la banda de valencia. La hibridación de los estados  $2p$  del nitrógeno y  $2p$  del oxígeno situados a una energía muy cercana conduce a la disminución del band gap del material obtenido.

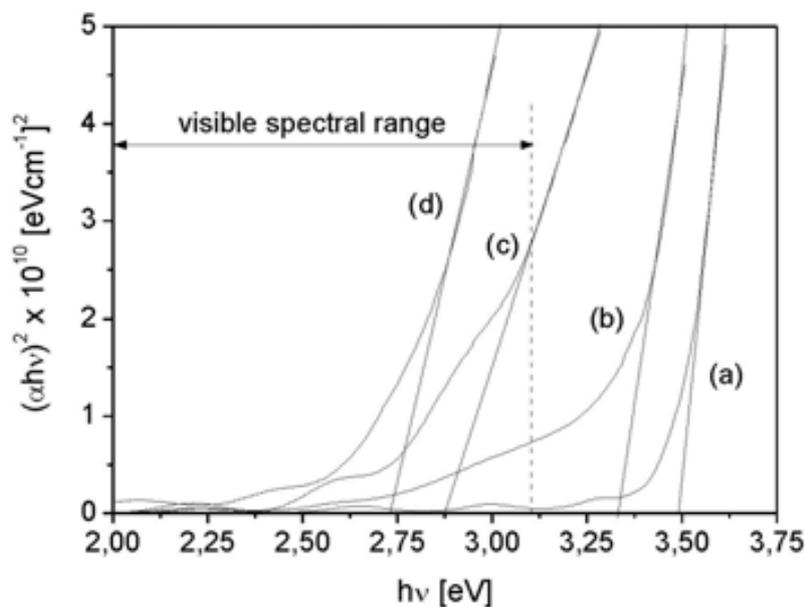


Figura 4.10: Representación de  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  en función de  $(h\nu)$  para las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

Más recientemente se ha demostrado que la presencia de nitrógeno sustitucional podría formar estados aislados en el band gap situados a una distancia de la banda de valencia que impide la hibridación con los estados 2p del oxígeno [55]. Por otra parte, se ha demostrado [56] mediante cálculos DFT que el nitrógeno intersticial genera estados aislados a 0.73 eV de la banda de valencia cuando los formados por la presencia de nitrógeno sustitucional están situados a una energía de 0.14 eV.

La presencia de vacantes de oxígeno también puede dar lugar a la creación de estados electrónicos situados dentro del band gap cerca de la banda de conducción que contribuyen a la disminución del band gap. De hecho Rumaiz et al. [57] avanza que la única presencia de nitrógeno sustitucional no puede explicar la disminución del band gap observado en las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno y que es la combinación del nitrógeno sustitucional con las vacantes de oxígeno que explican la disminución del band gap.

Presión parcial de nitrógeno (Pa)	Band gap (eV)
0	3.5
6	3.29
7	2.82
8	2.73

Tabla 4.5: Tabla resumen del band gap de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de sustrato de 500 °C, presión parcial de nitrógeno entre 0 y 8 Pa y presión total de 10 Pa.

Para entender como se modifica el band gap del TiO<sub>2</sub> al introducir nitrógeno sustitucional e intersticial, se han hecho cálculos DFT de estructuras de banda para el material realizados por Miguel Angel Pérez Osorio del grupo de teoría y simulación del CIN2 (CSIC-ICN). Aunque los cálculos DFT tienden a minimizar los valores de energía de los band gap [56], los resultados obtenidos permiten estimar las tendencias en la creación de estados de energía (Fig. 4.11). Se ha observado que la presencia de nitrógeno sustitucional provoca la creación de una banda de 0.08 eV de ancho situada a 0.08 eV de la banda de valencia. Al aumentar la concentración de nitrógeno en posición sustitucional, la banda formada se ensancha lo que conduce a su hibridación con los estados del oxígeno situados en la banda de valencia dando lugar a una disminución del band gap.

En el caso del nitrógeno intersticial, se ha determinado que se crean estados situados a 0.19 eV de la banda de valencia. La diferencia de energía entre la banda de valencia y los estados no permite en este caso la hibridación dando lugar a estados aislados en el band gap. Estos resultados confirman que es el nitrógeno sustitucional el responsable de la disminución progresiva del band gap.

#### 4.1.6. Caracterización de la actividad fotocatalítica

Para comprobar si la disminución del band gap obtenida para las muestras dopadas con nitrógeno permite la activación del material con luz UV o visible, se han realizado

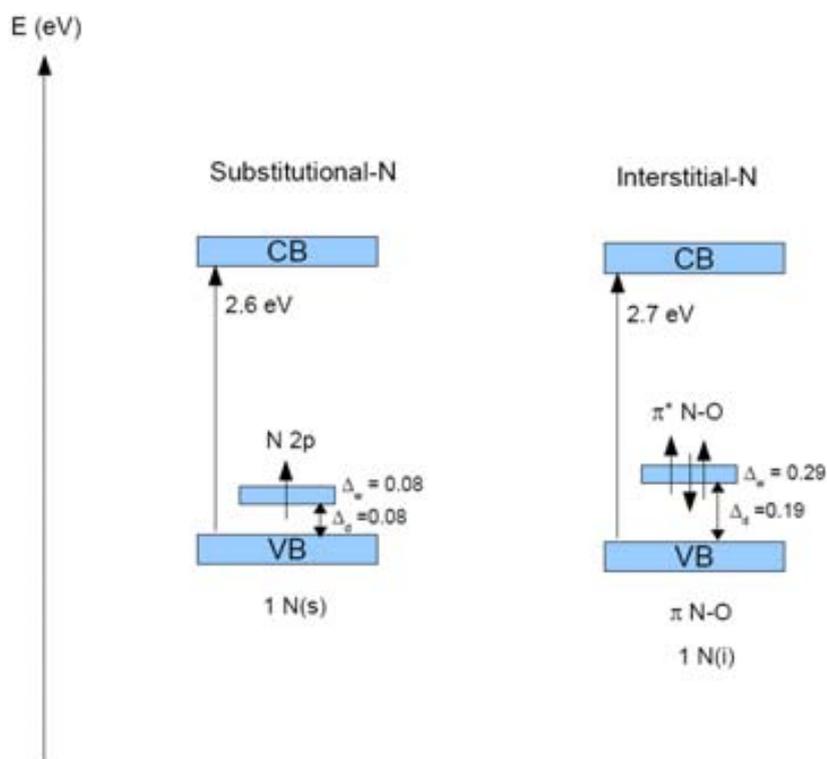


Figura 4.11: Representación esquemática de los niveles energéticos formados dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno por la presencia de nitrógeno sustitucional o intersticial.

medidas de fotodegradación. La figura 4.12 representa la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV o visible, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  crecidas a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , y a diferentes presiones parciales de nitrógeno. Las constantes de velocidad aparente de las reacciones de fotodegradación son reportadas en la tabla 4.6. Bajo iluminación UV podemos ver que la muestra crecida con  $10\text{ Pa}$  de oxígeno presenta la más rápida degradación del colorante. Para las muestras dopadas con nitrógeno, la velocidad de fotodegradación observada es más lenta y disminuye con el incremento de la presión parcial de nitrógeno. La disminución de la actividad fotocatalítica bajo iluminación UV puede venir de la misma presencia de los nuevos estados dentro del band gap que pueden actuar como centros de recombinación

para los fotoportadores que son generados desde la banda de valencia. Cuando aumenta la concentración de nitrógeno substitucional, crece la cantidad de vacantes de oxígeno y de estados asociados a las vacantes de oxígeno que pueden actuar como centros de recombinaciones de los fotoportadores [97]. La presencia de los estados localizados asociados al nitrógeno intersticial pueden actuar también como centros de recombinación. Además, la pérdida de cristalinidad, y el aumento de bordes de granos asociado, observada con el aumento del nitrógeno en el material contribuye también a la disminución de la actividad fotocatalítica ya que actúan como centros de recombinación para los fotoportadores [105].

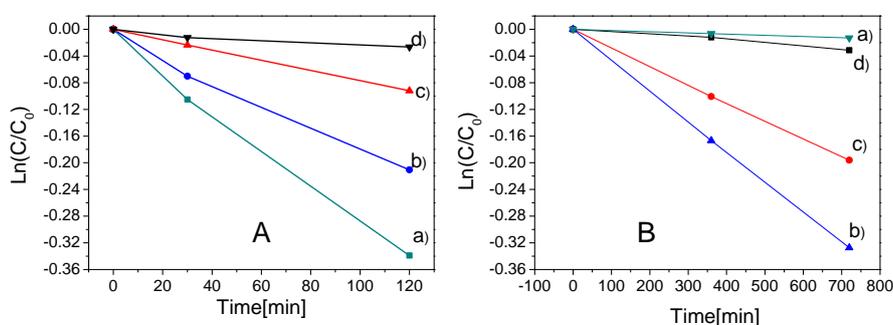


Figura 4.12: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV (A) o visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$ , a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y presión total de 10 Pa.

La figura 4.12 B representa la variación, en función del tiempo de iluminación con luz visible, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  crecidas a diferentes presiones parciales de nitrógeno. Bajo iluminación visible, la muestra crecida con 10 Pa de oxígeno presenta una muy leve disminución de la intensidad luminosa emitida por el colorante a pesar de que esta muestra no tiene absorción en el visible. La actividad fotocatalítica detectada para esta muestra podría venir de la radiación UV no absorbida por el filtro UV que se utiliza para obtener la iluminación visible. El filtro corta el UV en un 99 % lo que significa que hay un 1 % de

Presión parcial de nitrógeno (Pa)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Iluminación UV)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Iluminación visible)
0	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
6	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$
7	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
8	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4.6: Tabla recapitulativa de las constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV o visible de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500^\circ\text{C}$ , presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7 y 8 Pa y presión total de 10 Pa.

radiación UV que pasa a través del filtro y que puede activar el material no dopado. En el caso de la muestras dopadas se puede considerar que la actividad debida a la radiación UV que pasa a través del filtro es nula ya que tienen menos actividad que la muestra no dopada en UV.

La muestra crecida con 6 Pa de presión parcial de nitrógeno presenta la variación de intensidad luminosa más rápida bajo iluminación visible significando que la capa de  $\text{TiO}_2$  dopada con nitrógeno está activada por la luz visible. Cuando la presión parcial de nitrógeno aumenta en la cámara de crecimiento, la variación de la intensidad luminosa es menor. Para la muestra crecida en más alta presión parcial de nitrógeno (8 Pa), podemos ver que la actividad es prácticamente nula.

A partir de estos resultados, podemos concluir que la muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno tienen actividad fotocatalítica bajo iluminación visible debido a la activación de los estados presentes cerca de la banda de valencia asociados a la presencia de nitrógeno substitucional. La actividad es mayor para la muestra que tiene la concentración de nitrógeno más pequeña. Cuando la concentración de nitrógeno aumenta en la estructura, la actividad disminuye. Esta disminución de la actividad fotocatalítica bajo iluminación visible tiene su origen probablemente en las recombinaciones de los portadores

en los estados generados por las vacantes de oxígeno y por el nitrógeno intersticial.

De los resultados obtenidos, podemos concluir que para mejorar la actividad de las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno se debe minimizar la presencia de vacantes de oxígeno en el material ya que disminuyen la actividad fotocatalítica. La presencia de nitrógeno intersticial contribuye también a la disminución de la actividad fotocatalítica ya que tiene mucha importancia en la deformación de la estructura cristalina del material. Para disminuir la cantidad de vacantes de oxígeno se debe disminuir la cantidad de nitrógeno sustitucional lo que implicará una disminución menor del band gap y menos absorción en el visible. Se tiene que llegar a un compromiso con una cantidad de nitrógeno sustitucional lo suficiente importante para generar actividad en el visible pero por debajo de un umbral para que las vacantes de oxígeno no impidan a los fotoportadores llegar hasta la superficie del material. Por las mismas razones, se tiene que disminuir la cantidad de nitrógeno intersticial.

Estudios teóricos recientes [56] han determinado que la probabilidad de formación del nitrógeno intersticial disminuye al bajar la presión parcial de oxígeno a la que se realiza el crecimiento del material dopado. Entonces, para disminuir el efecto de los estados electrónicos asociados al nitrógeno intersticial, es necesario trabajar a baja presión de oxígeno. En la configuración actual del experimento en el que se irradia un blanco de  $\text{TiO}_2$  en atmósfera de oxígeno y nitrógeno, si la presión parcial de oxígeno en la cámara disminuye, la presión parcial del nitrógeno en la cámara aumenta lo que incrementa la concentración de nitrógeno sustitucional conduciendo a un aumento de vacantes de oxígeno. Por esta razón se ha cambiado de blanco y se ha utilizado uno que contenga nitrógeno, que servirá para dopar las capas, preparadas trabajando únicamente en atmósfera de oxígeno. De esta manera se puede controlar la presión parcial de oxígeno. Además actuando sobre el contenido en nitrógeno del blanco, se puede controlar el contenido en nitrógeno de las capas.

## 4.2. Preparación de capas de $TiO_{2-x}N_y$ a partir de un blanco de TiN en atmósfera de oxígeno

Se ha utilizado un blanco de TiN comercial (grado de pureza de 99.5 %). La presión de trabajo se ha variado entre 10 y 1 Pa de oxígeno. Se ha utilizado una temperatura del sustrato de 500 °C. La distancia blanco-sustrato se ha fijado en 50 mm y la energía del láser en 175 mJ, lo que corresponde a una fluencia de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$  en la superficie de los blancos. La frecuencia de repetición de los pulsos láser ha sido de 10 Hz. Como sustrato, se ha utilizado cuarzo monocristalino 0001 pulido en ambas caras o vidrio. Para determinar las fases presentes en las capas obtenidas evaporando el blanco de TiN en atmósfera de oxígeno, se han analizado las muestras por XRD.

### 4.2.1. Caracterización estructural

#### Difracción de rayos X

En la figura 4.13, se representa los patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 500 °C y a diferentes presiones de oxígeno. La muestra crecida con presión de oxígeno de 10 Pa presenta 2 picos a  $25.3^\circ$  y  $38^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101 y 004 de la fase anatasa. No se observan reflexiones características de la fase TiN significando que todo el nitruro de titanio se ha oxidado durante el depósito. Cuando la presión de crecimiento disminuye hasta 5 Pa de oxígeno, se observan los mismos picos que para la muestra crecida con 10 Pa que corresponden a la fase anatasa. Se observa que hay crecimiento según la dirección preferencial 004 además de la aparición de picos situados a  $27^\circ$  y  $54^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101 y 211 de la fase rutilo. Cuando se baja la presión parcial de oxígeno hasta 3 Pa, se observa un incremento de las intensidades de los picos de la fase rutilo y una disminución de los de la fase anatasa. Para la muestra crecida con 1 Pa de oxígeno, se obtienen las fases anatasa y rutilo pero las intensidades de los picos es muy baja significando una baja cristalinidad. La transición anatasa-rutilo observada cuando disminuye la presión de oxígeno se puede asociar al aumento del camino libre

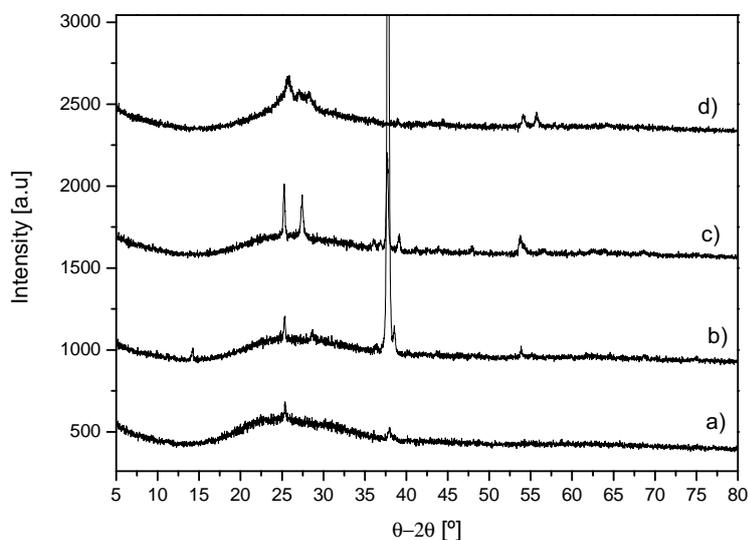


Figura 4.13: Patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 500 °C y presión de oxígeno de 10 (a), 5 (b), 3 (c) y 1 (d) Pa.

medio de las especies evaporadas por el láser lo que corresponde al aumento de la energía cinética de las especies, conduciendo al crecimiento de la fase rutilo, la fase de alta energía del TiO<sub>2</sub> [106].

#### 4.2.2. Caracterización química

##### Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

En la figura 4.14, se representa los espectros XPS de la zona N1s de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 500 °C con presión parcial de 10, 5, 3 y 1 Pa de oxígeno. Podemos ver que las muestras crecidas con presión de 10 y 5 Pa de oxígeno presentan una sola componente situada a energías cercanas a los 400 eV que corresponde al nitrógeno adsorbido en la superficie. La ausencia de componente a 396 eV nos indica que no se han formado enlaces entre el titanio y el nitrógeno debido a la oxidación del TiN evaporado resultante de las altas presiones de

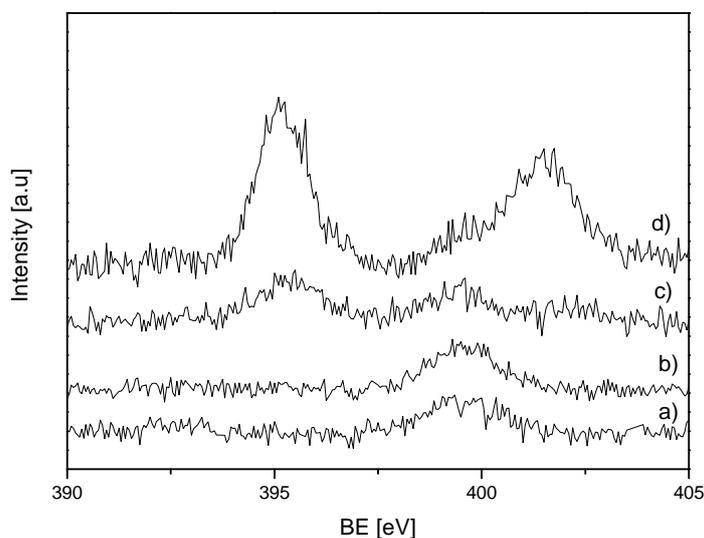


Figura 4.14: Representación de los espectros XPS de la zona N1s de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN, a una temperatura de 500 °C y presión de oxígeno de 10 (a), 5 (b), 3 (c) y 1 (d) Pa.

oxígeno utilizadas durante el crecimiento. Las muestras crecidas a 3 y 1 Pa de oxígeno presentan la componente a 400 eV pero además presentan una componente a 396 eV que corresponde a la formación de enlace Ti-N. La intensidad de esta componente aumenta con la disminución de la presión parcial de oxígeno debido a la menor oxidación del TiN que proviene del material blanco evaporado. A partir de las áreas de los picos de N, Ti y O, se ha estimado la concentración atómica de nitrógeno enlazado en estas muestras es de 1.1 % y 4.3 % atómicos para las muestras crecidas con 3 y 1 Pa de oxígeno, respectivamente. La concentración de nitrógeno para la muestra crecida con 1 Pa de oxígeno es muy elevada y genera una cantidad importante de defectos (vacantes de oxígeno) lo que contribuye a la deformación de la estructura explicando la pérdida de la calidad cristalina observada por XRD para esta muestra.

### 4.2.3. Caracterización óptica

#### Espectroscopia UV-visible

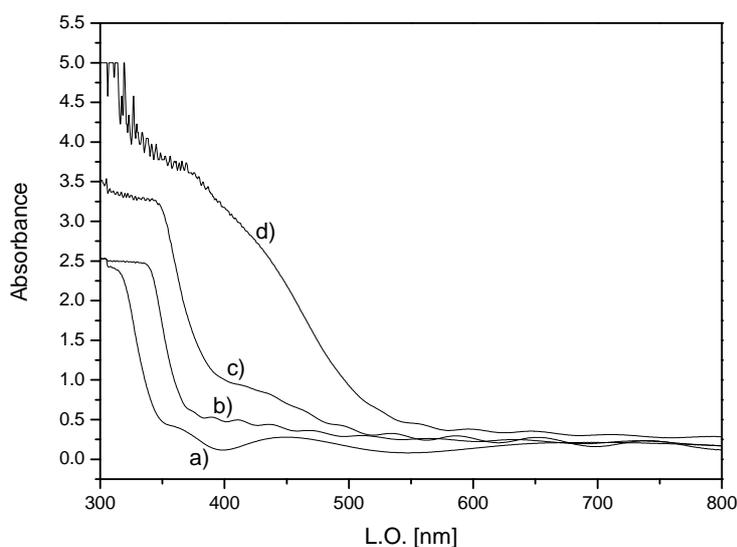


Figura 4.15: Representación de los espectros UV-vis de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 500 °C y a una presión de oxígeno de 10 (a), 5 (b), 3 (c) y 1 (d) Pa.

En la figura 4.15, se representa los espectros UV-vis de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 500 °C con diferentes presiones de oxígeno. La muestra crecida con 10 Pa de oxígeno presenta un frente de absorción situado cerca de los 360 nm muy parecido a lo que se había obtenido a partir del blanco de TiO<sub>2</sub> en atmósfera de oxígeno y nitrógeno. Con la disminución de la presión de oxígeno, el frente de absorción se desplaza hacia el visible llegando hasta valores de 580 nm para la muestra crecida con 1 Pa de oxígeno.

#### 4.2.4. Caracterización de la actividad fotocatalítica

Para comprobar si las muestras preparadas a partir del blanco de TiN tienen actividad fotocatalítica, se han realizado experimentos de fotodegradación con iluminación UV o visible. En la figura 4.16, se representa la evolución de la intensidad luminosa, bajo iluminación UV o visible, de las capas de PMMA con PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con presión de oxígeno entre 10 y 1 Pa. Podemos ver que son las muestras crecidas con 10 y 5 Pa de oxígeno quienes tienen mayor actividad bajo iluminación UV. Cuando la presión de oxígeno disminuye, la actividad bajo iluminación UV disminuye también. Este fenómeno podría venir de la alta concentración en nitrógeno (muestra crecida con 1 Pa de oxígeno) o de la presencia de la fase rutilo, ya que esta fase es menos activa que la fase anatasa. Bajo iluminación visible, es la muestra crecida a 3 Pa de oxígeno la que presenta mayor actividad. Las muestras crecidas con 10 y 5 Pa no tienen actividad bajo iluminación visible.

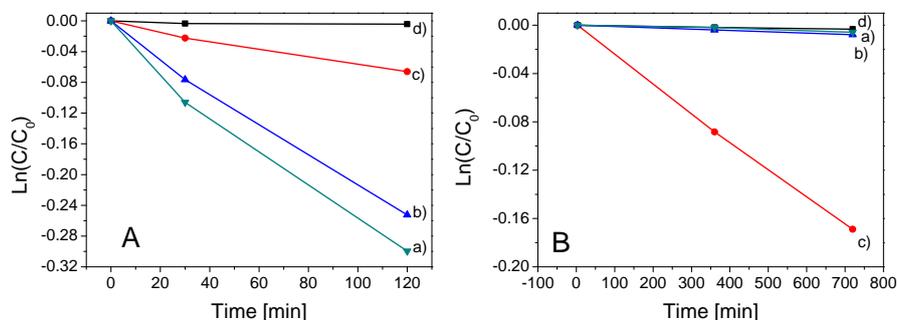


Figura 4.16: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación UV (A) o visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y presión de oxígeno de 10 (a), 5 (b), 3 (c) y 1 (d) Pa.

Las constantes de velocidad aparente de las reacciones de fotodegradación son reportadas en la tabla 4.7. Las muestras preparadas a 10 Pa y 5 Pa de oxígeno tienen una

Presión parcial de oxígeno (Pa)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación UV)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación visible)
10	2.5·10 <sup>-3</sup>	9.7·10 <sup>-6</sup>
5	2.1·10 <sup>-3</sup>	7.6·10 <sup>-6</sup>
3	5.0·10 <sup>-4</sup>	2.3·10 <sup>-4</sup>
1	2.5·10 <sup>-5</sup>	5.4·10 <sup>-6</sup>

Tabla 4.7: Tabla recapitulativa de las constantes de velocidad aparente (k') de las reacciones de fotodegradación, bajo iluminación UV o visible, de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 500 °C y presión de oxígeno de 10, 5, 3 y 1 Pa.

velocidad de fotodegradación muy similar (entre 2.5 y 2.1·10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>). Si se compara con la muestra no dopada obtenida con el blanco de TiO<sub>2</sub> (2.8·10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>), podemos ver que la velocidad de fotodegradación es un poco inferior para las muestras preparadas con blanco de TiN.

Con el objetivo de disminuir la presencia de rutilo en las muestras, se ha disminuido la temperatura de crecimiento a 400 °C ya que la aparición de esta fase viene favorecida, respecto a la fase anatasa, con el incremento de la temperatura de depósito. En la figura 4.17 se representan los patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 400 °C y a diferentes presiones de oxígeno. La muestra crecida con presión de oxígeno de 10 Pa presenta 2 picos a 25.3° y 38° que corresponden a las reflexiones 101 y 004 de la fase anatasa. La capa presenta un cierto grado de orientación preferencial según esta última reflexión. No se observan reflexiones características de la fase TiN. Cuando la presión de crecimiento disminuye hasta 3 Pa de oxígeno, se observan los mismos picos que para la muestra crecida con 10 Pa que corresponden a la fase anatasa además de un pico situado a 54° que corresponde a la reflexión 211 de la fase rutilo. Cuando la presión de crecimiento baja a 1 Pa de oxígeno, se observan picos situados a 25°, 27°, 54° y 56° que corresponden respectivamente a las reflexiones 101 de la fase anatasa y 110, 211 y 200 de la fase rutilo. Las intensidades de

todos los picos es muy baja. Podemos ver que el hecho de disminuir la temperatura de depósito ha retrasado la transición anatasa-rutilo que tiene lugar cuando se disminuye la presión de crecimiento ya que se disminuye la energía cinética de las unidades de crecimiento. A 3 Pa de oxígeno, se observan picos de la fase rutilo muy pequeños cuando eran más importantes para las muestras crecidas a 500 °C.

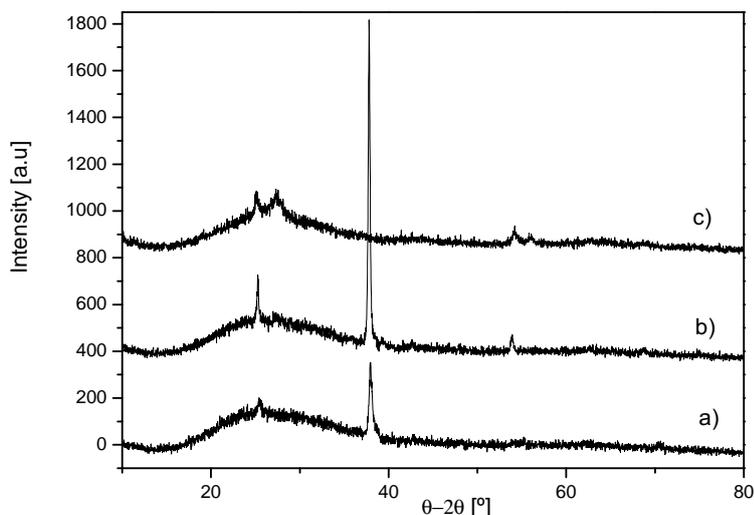


Figura 4.17: Patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C y presión de oxígeno de 10 (a), 3 (b) y 1 (c) Pa.

En la figura 4.18 se representa los espectros de absorción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C en diferentes atmósferas de oxígeno. Podemos ver que la capa crecida con 10 Pa de oxígeno presenta el espectro típico del  $\text{TiO}_2$ -anatasa con un frente de absorción situado cerca de los 380 nm. Se observa un desplazamiento del frente de absorción hacia el visible con la disminución de la presión de oxígeno.

La composición química de las capas ha sido determinado por XPS. En la figura 4.19 se representa el espectro XPS para el elemento N1s de las capas preparadas a partir de

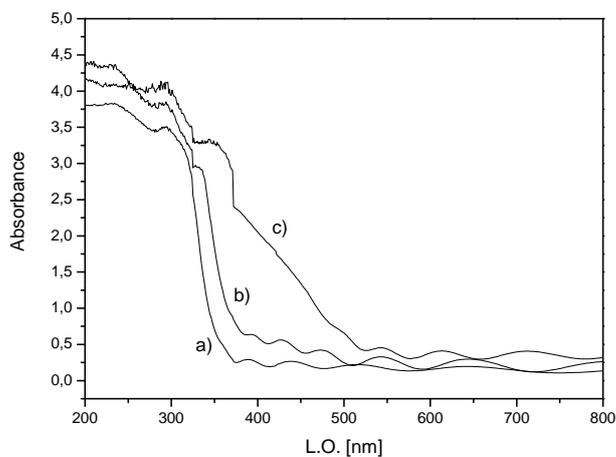


Figura 4.18: Espectros UV-visible de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C y presión de oxígeno de 10 (a), 3 (b) y 1 Pa (c).

la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 400 °C en diferentes atmósferas de oxígeno. Podemos ver que las muestras crecidas en atmósfera de 3 y 1 Pa tienen el pico característico del enlace Ti-N situado a 396 eV. La intensidad de este pico aumenta con la disminución de la presión de oxígeno. La muestra crecida a 10 Pa de oxígeno sólo presenta el pico situado a 400 eV que corresponde al nitrógeno (atmosférico) adsorbido en la superficie del material. A partir de los resultados XPS, se puede hacer una estimación de la concentración de nitrógeno enlazado presente en el material. Se obtienen valores de 5.5 % y 3.1 % atómicos para las capas crecidas entre 1 y 3 Pa de oxígeno respectivamente.

Podemos ver que la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio ha aumentado en las muestras crecidas en 3 y 1 Pa de oxígeno respecto a las muestras crecidas a 500 °C probablemente debido a una menor oxidación de la capa cuando se utiliza una temperatura de sustrato menor.

Para comprobar la actividad fotocatalítica de las capas, se han realizado experimentos de fotodegradación (Fig. 4.20). Bajo iluminación UV la única muestra que tiene actividad es la muestra no dopada, preparada con 10 Pa de oxígeno. Bajo iluminación visible

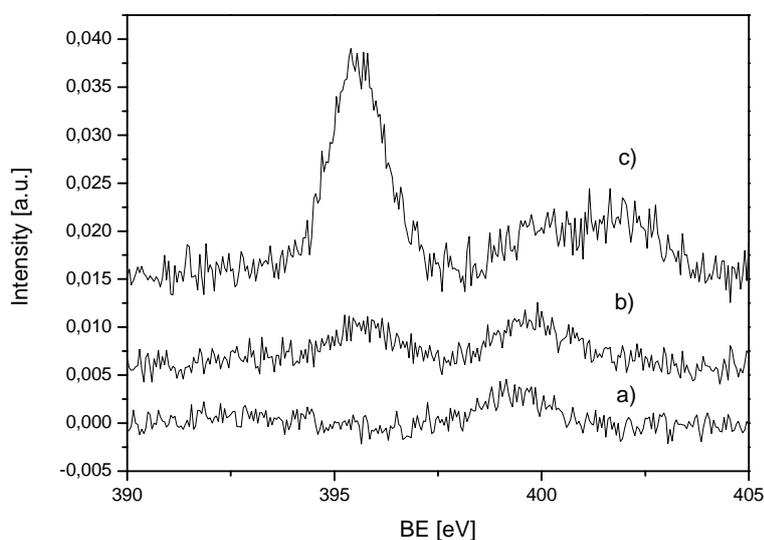


Figura 4.19: Espectros XPS del pico N1s de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 400 °C y presión de oxígeno de 10 (a), 3 (b) y 1 Pa (c).

ninguna muestra tiene actividad. No se observa disminución de la concentración del colorante y los valores de las constantes de velocidad son del orden de  $1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ . La falta de actividad de las capas dopadas con nitrógeno bajo iluminación UV o visible es probablemente debido a su alto contenido en nitrógeno sustitucional.

Las constantes de velocidad de las reacciones de fotodegradación son reportadas en la tabla 4.8. Cuando se comparan las constantes de velocidad de las reacciones de fotodegradación asociadas a las capas preparadas con 10 Pa de oxígeno con el blanco de TiN a 400 °C y 500 °C, podemos ver que la constante de velocidad baja cuando la temperatura de preparación de la capa disminuye probablemente debido a una menor cristalización de las muestras a 400 °C. De estos experimentos, podemos concluir que hemos conseguido crecer capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno en la fase anatasa. La concentración de nitrógeno sustitucional es muy elevada (superior a 3 % atómico) lo que conduce a la supresión de la actividad fotocatalítica de las capas.

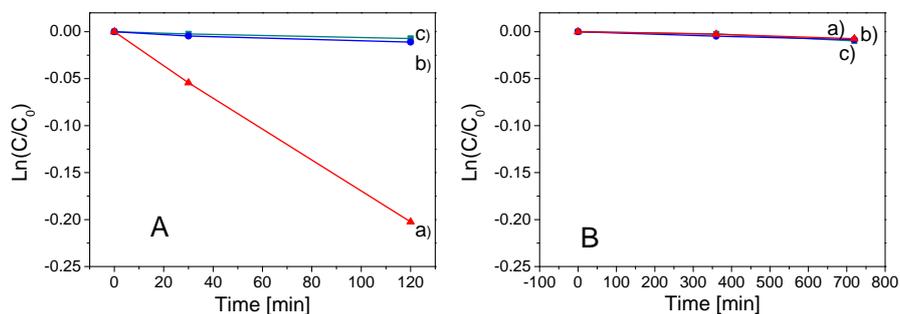


Figura 4.20: Representación de la variación de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 400°C y presión de oxígeno de 10 (a), 3 (b) y 1 (c) Pa bajo iluminación UV (A) o visible (B).

### 4.3. Preparación de capas de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> a partir de un blanco de TiN-TiO<sub>2</sub> en atmósfera de oxígeno

#### 4.3.1. Caracterización estructural

##### Difracción de rayos X

Con el objetivo de disminuir la cantidad de nitrógeno presente en las capas, se ha decidido disminuir la cantidad de nitrógeno en el blanco sometido a la radiación láser. Se han preparado dos blancos con diferentes composiciones (60 % (en masa) TiN - 40 % (en masa) TiO<sub>2</sub> y 40 % (en masa) TiN - 60 % (en masa) TiO<sub>2</sub>) preparados a partir de polvos de TiO<sub>2</sub> y TiN (grados de pureza de 99 %) sometidos a una presión uniaxial de 3 MPa y sinterizados en atmósfera de nitrógeno a 1150°C. Los experimentos se han realizado a presiones de 3 y 10 Pa de oxígeno.

En la figura 4.21 se representa los patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco conteniendo 40 % de TiN y 60 % de TiO<sub>2</sub> o 60 % de TiN y 40 % de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de 400°C y a una presión de 3 y 10 Pa de oxígeno. La muestra preparada con blanco de 60 % (en masa) de TiN en atmósfera de 10 Pa de

Presión parcial de oxígeno (Pa)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Iluminación UV)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Iluminación visible)
10	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
3	$8.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
1	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4.8: tabla recapitulativa de las constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación realizadas bajo iluminación UV o visible de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de TiN a una temperatura de 400 °C y presión de oxígeno de 10, 3 y 1 Pa.

oxígeno presenta un pico situado a  $37.87^\circ$  que corresponde a la reflexión 004 de la fase  $TiO_2$ -anatasa. Cuando se crece la película a presión de 3 Pa de oxígeno, los picos presentes son situados a  $25.33^\circ$ ,  $37.84^\circ$ ,  $38.48^\circ$ ,  $53.82^\circ$  y  $54.97^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101, 004, 112, 105 y 211 de la fase  $TiO_2$ -anatasa. Cuando el blanco utilizado contiene 40 % (en masa) de TiN, los picos están situados a  $25.44^\circ$ ,  $37.10^\circ$ ,  $54.22^\circ$  y  $62.73^\circ$  para la muestra crecida en 10 Pa de oxígeno que corresponden a las reflexiones 101, 103, 105 y 204 de la fase  $TiO_2$ -anatasa. A 3 Pa de oxígeno, se reproducen los mismos picos con una reflexión adicional a  $37.84^\circ$  que corresponde a la reflexión 004 de la fase  $TiO_2$ -anatasa.

### 4.3.2. Caracterización óptica

#### Espectroscopia UV-visible

La figura 4.22 representa los espectros de absorbancia de las muestras preparadas a partir de la irradiación de un blanco conteniendo 40 % de TiN o 60 % de TiN obtenidas a una temperatura de 400°C y a una presión de 3 y 10 Pa de oxígeno. Podemos ver que las dos muestras crecidas con 10 Pa de oxígeno presentan el espectro de absorbancia típico del  $TiO_2$  con un frente de absorción situado cerca de 380 nm (Fig. 4.22 a y b). Cuando se disminuye la presión de oxígeno durante el crecimiento, el frente de absorción se desplaza hacia el visible (Fig. 4.22 c y d).

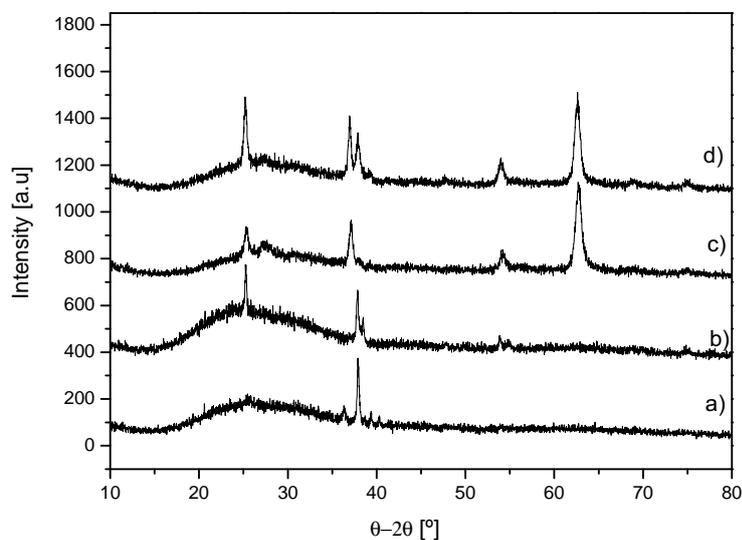


Figura 4.21: Patrones de difracción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco conteniendo 60 % de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C y presión de oxígeno de 10 (a) y 3 (b) Pa o a partir de la irradiación de un blanco conteniendo 40 % de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C y a una presión de oxígeno de 10 (c) y 3 (d) Pa.

### 4.3.3. Caracterización química

#### Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

La concentración de nitrógeno enlazado con el titanio ha sido determinado a partir de los resultados de XPS. Los resultados son presentados en la tabla 4.9. Las muestras preparadas a 10 Pa de oxígeno no contienen nitrógeno enlazado con Ti. Al bajar la presión a 3 Pa, la concentración de nitrógeno enlazado en las capas es de 0.51 % y 0.35 % atómico cuando se utiliza los blancos conteniendo 60 % y 40 % de TiN respectivamente. Estos resultados confirman la disminución de la concentración de nitrógeno sustitucional en las capas al disminuir la cantidad de TiN en el blanco.

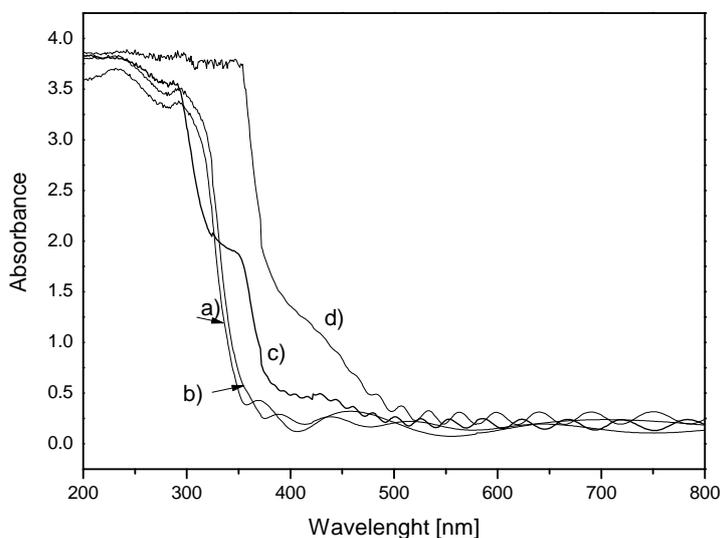


Figura 4.22: Espectros de absorción de las capas preparadas a partir de la irradiación de un blanco conteniendo 60 % de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C en 10 (a) y 3 (d) Pa de oxígeno o de un blanco conteniendo 40 % de TiN a una temperatura de sustrato de 400 °C y a una presión de oxígeno de 10 (b) y 3 (c) Pa.

#### 4.3.4. Caracterización de la actividad fotocatalítica

Con el objetivo de comprobar si las capas preparadas con blanco mixto de TiN-TiO<sub>2</sub> tienen actividad fotocatalítica, se han realizado experimentos de fotodegradación. La figura 4.23 representa la variación, en función del tiempo de iluminación UV (A) o visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de TiO<sub>2</sub> crecidas a 400°C a una presión de 10 o 3 Pa de oxígeno con blancos de contenido de 60 % (Fig. 4.23 (a y b)) y 40 % (Fig. 4.23 (c y d)) de TiN. Las constantes de velocidad de las reacciones de fotodegradación son reportadas en la tabla 4.10. Bajo iluminación UV, todas las muestras presentan actividad. Las muestras dopadas preparadas a una presión de 3 Pa tienen menos actividad que las muestras sin dopar preparadas a 10 Pa. La muestra con más contenido de nitrógeno tiene menos actividad que la muestra con menos contenido de nitrógeno confirmando los resultados obtenidos antes. Bajo ilumina-

$p(O_2)$ (Pa)	Relación TiN/TiO <sub>2</sub> en el blanco (%)	%N capa (atómico)
10	60-40	0
3	60-40	0.51
10	40-60	0
3	40-60	0.35

Tabla 4.9: Relación entre la presión parcial de oxígeno, la relación TiN-TiO<sub>2</sub> en el blanco y la concentración de nitrógeno en la capa.

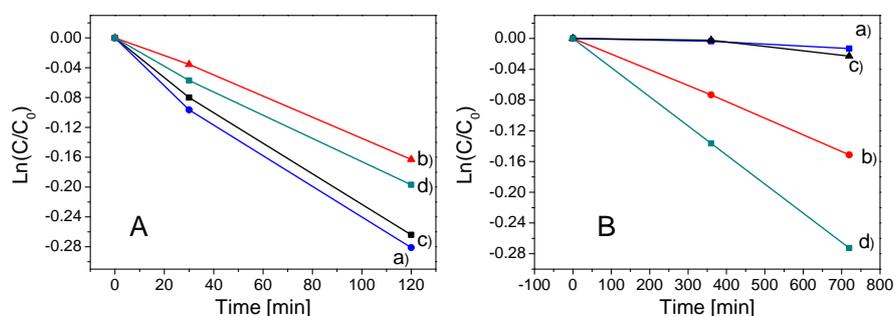


Figura 4.23: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV (A) y visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas preparadas, a una temperatura de sustrato de 400°C, a partir de la irradiación de blancos de 60 % de TiN a una presión de oxígeno de 10 y 3 Pa (a y b respectivamente) y a partir de la irradiación de blancos de 40 % de TiN a una presión de oxígeno de 10 y 3 Pa (c y d respectivamente).

ción visible, podemos ver que las muestras preparadas con 10 Pa de oxígeno no tienen actividad. Es la capa dopada con menos contenido de nitrógeno que tiene la actividad fotocatalítica más alta.

De los resultados de fotodegradación obtenidos, podemos suponer que no se ha reducido la cantidad de nitrógeno intersticial en las muestras dopadas a una presión de 3 Pa de oxígeno y blanco de TiN-TiO<sub>2</sub> respecto a las muestras dopadas preparadas con el blanco

Presión parcial de nitrógeno (Pa)	Relación TiN/TiO <sub>2</sub> en el blanco	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación UV)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación visible)
10	60-40	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
3	60-40	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
10	40-60	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
3	40-60	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.10: Tabla recapitulativa de las constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación, bajo iluminación UV o visible, de las capas de PMMA + PDI por las capas de TiO<sub>2</sub> preparadas a una temperatura de sustrato de 400 °C y a una presión de oxígeno de 10 y 3 Pa utilizando un blanco conteniendo TiO<sub>2</sub> y TiN.

de TiO<sub>2</sub> a una presión de 10 Pa ya que no se ha observado incrementos de la actividad fotocatalítica. De hecho, a niveles de concentración de nitrógeno sustitucional similar, la velocidad de fotodegradación es siempre superior para las muestras preparadas con el blanco de TiO<sub>2</sub> y a una presión total de 10 Pa (Tabla 4.11).

#### 4.4. Conclusiones parciales

Se han preparado capas delgadas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno por PLD. Hemos demostrado que se puede controlar la concentración del nitrógeno incorporado a través del control de la presión de trabajo, la temperatura del sustrato y la concentración de nitrógeno en el blanco. Se ha observado dos tipos de nitrógeno incorporado en la estructura, uno que forma enlaces con el titanio en sustitución del oxígeno y otro que está en posición intersticial en la estructura del TiO<sub>2</sub>. Con el aumento de la concentración de nitrógeno enlazado, se observa un desplazamiento del frente de absorción hacia el visible que corresponde a una disminución del band gap. El aumento de la concentración de nitrógeno conduce a una mayor absorción en el visible pero también a una degradación de la cristalinidad del material debido a la deformación de la estructura cristalina. La diferencia de carga en los aniones O<sup>2-</sup> y N<sup>3-</sup> induce la creación de vacantes de oxígeno.

Blanco / P tot (Pa)	% N substitucional (atómico)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación UV)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Iluminación visible)
TiO <sub>2</sub> / 10 Pa	0.6	1.7·10 <sup>-3</sup>	4.4·10 <sup>-4</sup>
TiN-TiO <sub>2</sub> (60-40) / 3 Pa	0.51	1.3·10 <sup>-3</sup>	2.1·10 <sup>-4</sup>

Tabla 4.11: Tabla comparativa de las velocidades de fotodegradación obtenidos para muestras teniendo una concentración de nitrógeno alrededor de 0.5-0.6 % preparadas a una presión de 10 Pa o a 3 Pa.

La sustitución de oxígeno por nitrógeno crea estados cerca de la banda de valencia que conducen a una disminución del band gap y la absorción en el visible. Las capas con baja concentración de nitrógeno tienen actividad en UV aunque siempre menos que las muestras de TiO<sub>2</sub> de referencia. Las capas dopadas con baja concentración de nitrógeno tienen actividad bajo iluminación visible. La disminución de la actividad fotocatalítica cuando la concentración de nitrógeno aumenta ha sido asociada a problemas de recombinaciones entre los fotoportadores debido a los defectos inducidos por el dopaje y a la generación de estados localizados dentro del band gap que pueden actuar como centros de recombinación. Se han variado la temperatura del substrato, la presión parcial de nitrógeno y de oxígeno, la concentración de nitrógeno en el blanco y se ha observado que:

- . Las muestras no dopadas son las que tienen más actividad bajo iluminación UV.
- . De todas las muestras dopadas, son las que tienen menos concentración de nitrógeno que tienen más actividad bajo iluminación UV o visible. Los mejores resultados han sido obtenidos cuando se ha trabajado irradiando un blanco de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de substrato de 500 °C, a una presión total de 10 Pa y a una presión parcial de nitrógeno de 6 Pa resultando en una capa dopada con 0.6 % atómico de nitrógeno substitucional.



## Capítulo 5

# Preparación y caracterización de nanoestructuras de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$

Con el propósito de aumentar la actividad fotocatalítica de las capas estudiadas en el capítulo 4, se ha propuesto estructurar las capas a la escala nanométrica con el fin de aumentar su área superficial y así aumentar la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en contacto con el material orgánico a eliminar. Una posibilidad para realizar la nanoestructuración del material preparado por PLD es la utilización de un molde a base de polímero colocado sobre un sustrato durante el crecimiento del material que seguirá la morfología del molde. Al finalizar el proceso de crecimiento, el molde se elimina dando lugar a un aumento substancial del área superficial de las muestras. Recientemente, se han realizado diferentes estudios utilizando moldes poliméricos preparados a partir de esferas de poliestireno para crecer  $\text{TiO}_2$  [107, 108],  $\text{CaCuTi}_4\text{O}_{12}$  [109] y  $\text{GeSbSe}$  [110].

En el caso del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno, es necesario calentar el sustrato a una temperatura de 400-500 °C tanto para incorporar el nitrógeno a la estructura como para obtener un material cristalino. Esta temperatura es muy superior a la temperatura de transición vítrea del poliestireno que es de 95°C lo que impide la preparación del material dopado directamente sobre el molde de esferas de poliestireno. Para eludir este problema, se ha utilizado como sustrato una capa de  $\text{TiO}_2$  no dopada nanoestructurada a partir de un molde de esferas de poliestireno. Se trata de un proceso en 4 etapas esquematizada en

la figura 5.1:



Figura 5.1: Representación esquemática de los diferentes pasos para formar  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  macroporoso.

- . En una primera etapa, se deposita una monocapa de esferas de poliestireno de 800 nm de diámetro sobre un sustrato de cuarzo (Fig. 5.1 a).
- . En una segunda etapa, se evapora mediante PLD el  $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente sobre el molde de esferas de poliestireno (Fig. 5.1 b) La obtención de capas de  $\text{TiO}_2$  no dopada se puede realizar a temperatura ambiente lo que permite conservar el molde de esferas de poliestireno.
- . En una tercera etapa, se eliminan las esferas de poliestireno mediante tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  que sirve también para cristalizar el  $\text{TiO}_2$  (Fig. 5.1 c).

Con estas 3 primeras etapas se obtiene una capa de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurada que sirve de molde para el depósito del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno.

- . En un cuarto paso, se evapora el  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  sobre el sustrato de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado (Fig. 5.1 d). Para depositar el  $\text{TiO}_2$  dopado, se ha utilizado un blanco de  $\text{TiO}_2$  irradiado en atmósfera de oxígeno y nitrógeno a una temperatura de sustrato de  $500^\circ\text{C}$  ya que son las condiciones experimentales que han dado los mejores resultados para la preparación de las capas densas estudiadas en el capítulo 4.

## 5.1. Preparación de estructuras de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$

### 5.1.1. Preparación de las monocapas de esferas de poliestireno

En la primera etapa, se han preparado monocapas de esferas de poliestireno sobre sustratos de cuarzo mediante la técnica de autoensamblado de esferas en el intercarra aire-agua [111]. Las imágenes 5.2 a y b representan las micrografías SEM de la superficie y de la sección transversal de los sustratos recubiertos de las esferas de poliestireno. Se observan estructuras esféricas de diámetro del orden de 800 nm que están organizadas en una configuración hexagonal compacta. La imagen de la sección transversal nos confirma la formación de una monocapa de esferas de poliestireno en el sustrato. Las monocapas de esferas de poliestireno pueden presentar varios tipos de defectos locales: zonas de multicapas, zonas sin esferas y zonas que presentan un empaquetamiento no homogéneo. Para maximizar el aumento de área superficial, es necesario obtener la cantidad máxima de esferas de poliestireno sobre el sustrato lo que se puede alcanzar mediante el empaquetamiento hexagonal compacto que es el más denso. Si la presencia de zonas sin esferas de poliestireno o con mal empaquetamiento es demasiado importante, la variación del área superficial puede resultar muy grande por lo que se han eliminado las muestras que presentaban una cantidad de defectos importante (superior al 10 % de la superficie, estimado por visualización con microscopio óptico). De todas maneras, con la técnica utilizada para depositar las esferas de poliestireno en condiciones optimizadas, se obtienen principalmente zonas de monocapa con una densidad de defectos muy baja.

### 5.1.2. Depósito de las capas de $\text{TiO}_2$ no dopada

Se ha realizado el recubrimiento de las esferas de poliestireno mediante una capa de  $\text{TiO}_2$  evaporada por PLD a temperatura ambiente. Se ha utilizado una energía de láser de 175 mJ (correspondiente a una fluencia de  $2 \text{ J/cm}^2$  en la superficie del blanco) y una presión en el interior de la cámara de 10 Pa de oxígeno. Se ha irradiado el blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 pulsos. Se ha analizado por SEM la morfología de las estructuras resultantes. Las imágenes 5.3 (a y b) representan las micrografías SEM de la superficie y la sección

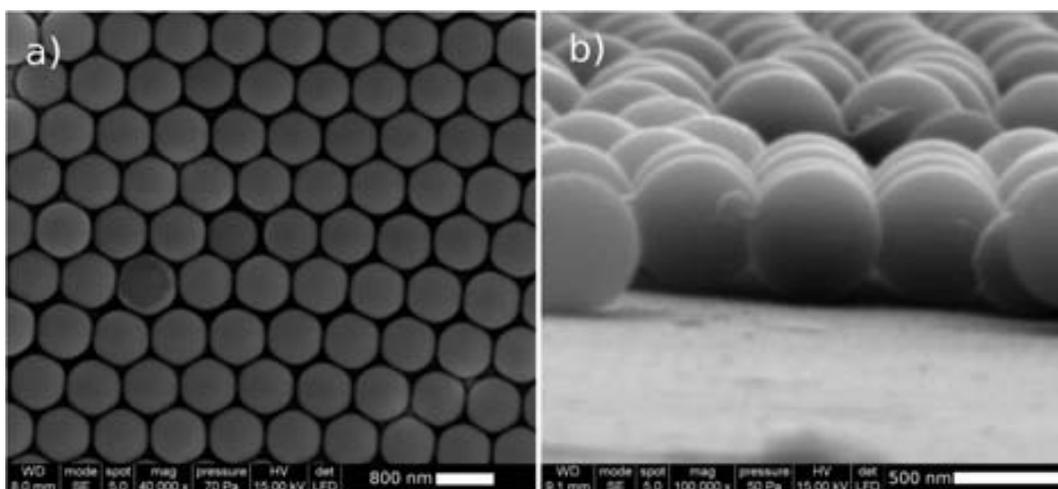


Figura 5.2: Micrografía SEM de la superficie (a) y de la sección transversal (b) de un sustrato recubierto de una monocapa de esferas de poliestireno.

transversal de las capas resultantes. Se han obtenido estructuras ordenadas en una configuración hexagonal compacta con una anchura del orden de 800 nm que corresponde al diámetro de las esferas de poliestireno utilizadas como molde. La altura de las estructuras es del orden de  $1 \mu\text{m}$ . Están compuestas de 2 partes: las esferas de poliestireno en contacto con el sustrato y la capa de  $\text{TiO}_2$  compuesta de pequeñas partículas que recubren la mitad superior de las esferas de poliestireno. A partir de las imágenes de SEM, podemos ver que el crecimiento del material evaporado se realiza según la dirección vertical.

Aunque haya un recubrimiento continuo de la superficie del sustrato por las esferas de poliestireno, a cada intersección entre 3 esferas de poliestireno se forma un hueco. El material evaporado tendría que poder llegar hasta la superficie del sustrato a través de estos huecos [112]. Se puede observar a partir de la figura de sección transversal que hay muy poco material evaporado en contacto directo con el sustrato y que se ha creado a media altura de las esferas de poliestireno una capa continua de  $\text{TiO}_2$  entre esferas. Es esta capa que podría impedir al  $\text{TiO}_2$  evaporado llegar hasta el sustrato.

Para comprobarlo, se ha estudiado la superficie del sustrato por AFM después del depósito de  $\text{TiO}_2$  sin la presencia de las esferas de poliestireno que se han quitado mediante cinta adhesiva. La cinta adhesiva está en contacto únicamente con las esferas de

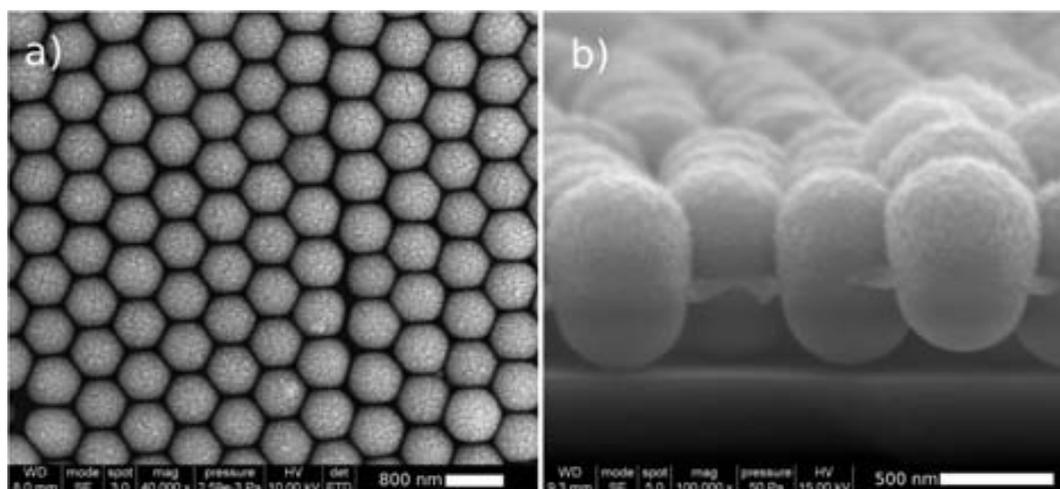


Figura 5.3: Micrografía SEM de la superficie (a) y de la sección transversal (b) de un sustrato con monocapa de esferas de poliestireno recubiertas de  $\text{TiO}_2$  obtenido por la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  por 2000 pulsos láser en atmósfera de oxígeno.

poliestireno y el material evaporado sobre ellas y no altera la morfología del sustrato. Las imágenes 5.4 representan la morfología y el análisis del perfil (línea roja) del sustrato estudiado por AFM. Las zonas oscuras representan las áreas del sustrato donde estaban presentes las esferas de poliestireno y donde no se ha depositado el material por evaporación. Las partes claras representan islas del material evaporado que ha penetrado a través del hueco formado por la intersección de tres esferas de poliestireno y que ha llegado hasta el sustrato. Podemos ver que las islas están interconectadas entre si por el material que ha penetrado por debajo de las esferas de poliestireno debido, probablemente, a la colisiones con el gas reactivo de la cámara de crecimiento. Con el análisis del perfil, podemos ver que la altura de las islas es de 6-7 nm. Este valor es muy bajo respecto a la cantidad de material evaporado. El espesor de una capa continua de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre un sustrato de cuarzo a temperatura ambiente con 2000 pulsos láser es del orden de 200 nm. En la presencia de las esferas de poliestireno, el material evaporado llega hasta el sustrato al inicio de la fase de evaporación pero probablemente, el hueco formado por la intersección de 3 esferas de poliestireno se taponan debido a la no direccionalidad de las partículas evaporadas. Este resultado nos indica la formación de una capa continua

encima de las esferas de poliestireno.

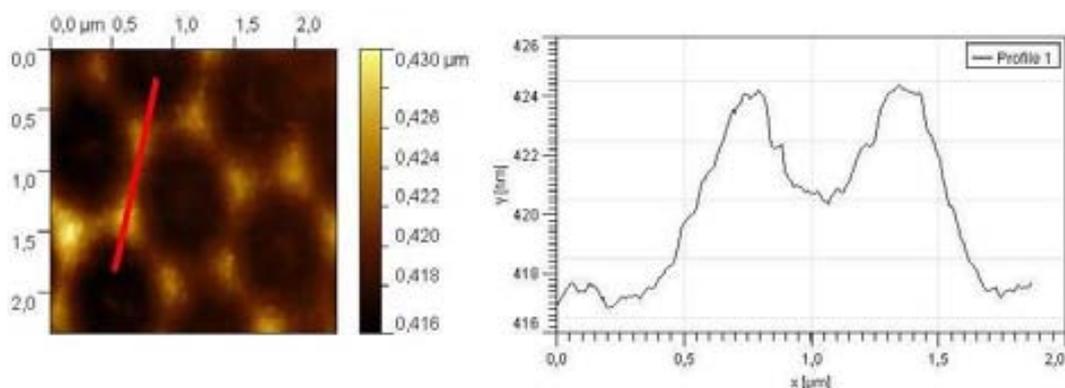


Figura 5.4: Imágenes AFM de la morfología y el análisis del perfil (línea roja) de un sustrato de cuarzo en el que se ha evaporado  $\text{TiO}_2$  mediante la irradiación con 2000 pulsos láser de un blanco de  $\text{TiO}_2$  a través de una monocapa de esferas de poliestireno.

Se ha observado la morfología de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  por TEM quitándolas del sustrato mediante ultrasonidos sustentado en un disolvente que en este caso es etanol. Se ha colocado la suspensión obtenida encima de una rejilla de TEM y se ha dejado evaporar el etanol. La figura 5.5 representa las micrografías TEM a diferentes aumentos (a y b) y la difracción de electrones (c) de las estructuras de  $\text{TiO}_2$ . Se observa una estructura porosa en forma de semi-esfera abierta en un lado. La difracción de electrones efectuado en estas estructura nos indica que el  $\text{TiO}_2$  depositado es cuasi-amorfo (Fig. 5.5 c), probablemente debido al tamaño de los cristales ya que se observan nanocristales de un tamaño inferior a 10 nm (Fig. 5.5 b).

### 5.1.3. Tratamiento térmico a 500 °C

Una vez depositado el  $\text{TiO}_2$  sobre las esferas de poliestireno, se ha realizado un tratamiento térmico a 500 °C durante 4 horas para eliminar las esferas de poliestireno y permitir que la capa nanoestructurada entre en contacto con el sustrato. El tratamiento térmico permite igualmente la cristalización del  $\text{TiO}_2$ . Las imágenes 5.6 (a y b) representan la sección transversal y la superficie de las estructuras resultantes. Se observan

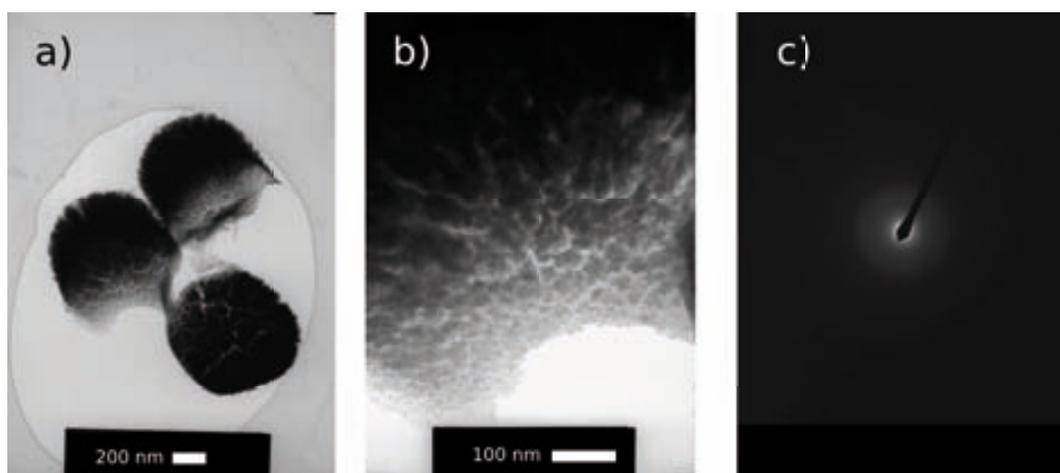


Figura 5.5: Micrografía TEM a diferentes aumentos (a y b) y diagrama de difracción de electrones (c) de estructuras de  $\text{TiO}_2$  formadas por el recubrimiento de esferas de poliestireno mediante la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 pulsos láser en atmósfera de oxígeno.

estructuras circulares ordenadas en una organización hexagonal no compacta. El cambio en la organización de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  que ha pasado de hexagonal compacta antes del tratamiento térmico a hexagonal no compacta podría venir de la disminución de volumen que tiene lugar cuando se realiza la transición de  $\text{TiO}_2$  amorfo a cristalino [113]. De hecho, la anchura de las estructuras ha disminuido respecto a la etapa anterior y ha pasado de unos 800 nm a cerca de 700 nm con una altura de 600 nm. Las estructuras están formadas únicamente por la capa de  $\text{TiO}_2$  que se ha desplazado hacia el sustrato conservando la forma globular de las esferas de poliestireno. A partir de la sección transversal (Fig. 5.6 b), podemos confirmar también que las esferas de poliestireno ya no están presentes en la superficie del sustrato.

Se ha estudiado por TEM la microestructura de las esferas de  $\text{TiO}_2$  después del tratamiento térmico (Fig. 5.7). Se observa una estructura porosa en forma de semi-esfera con tamaño de grano del orden de 30-40 nm. La difracción de electrones efectuada sobre una estructura presenta anillos característicos de muestras policristalinas. Los diámetros de los diferentes anillos permiten identificar las reflexiones 101, 004, 200, 211, 204, 220 y

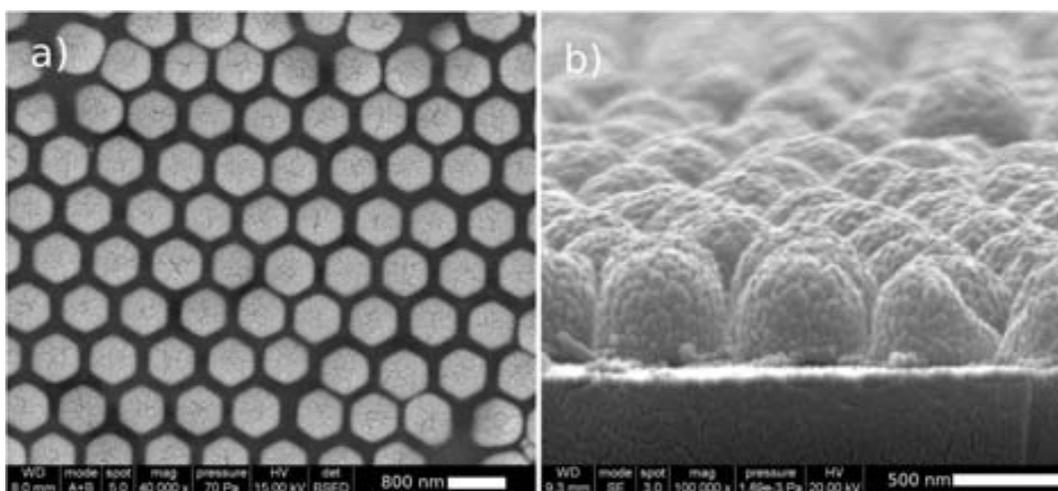


Figura 5.6: Micrografía SEM de la superficie (a) y del perfil (b) de un sustrato con monocapa de esferas de poliestireno recubiertas de  $\text{TiO}_2$  tratado a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

107 de la fase anatasa.

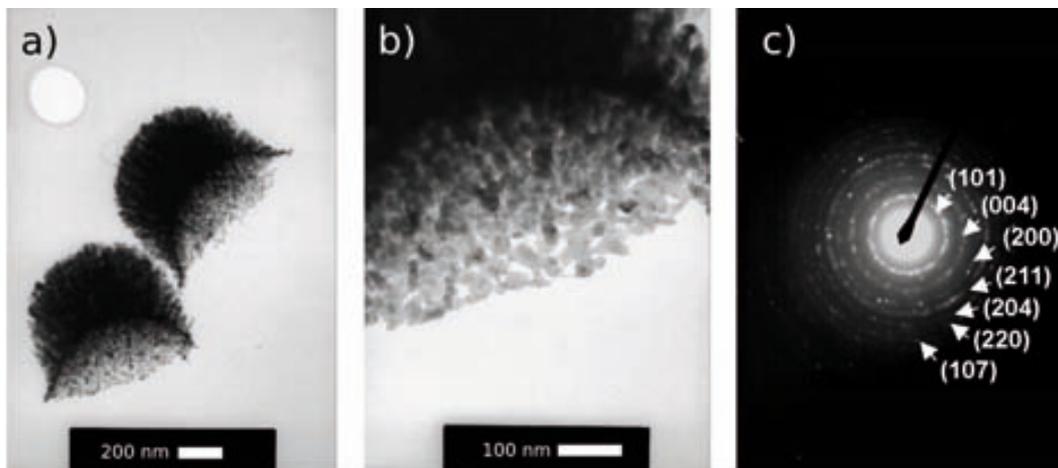


Figura 5.7: Micrografía TEM a diferentes aumentos (a y b) y diagrama de difracción de (c) de estructuras formadas por el recubrimiento de esferas de poliestireno por  $\text{TiO}_2$  y tratadas a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

Con el objetivo de investigar las propiedades de contacto entre el sustrato y las estructuras de  $\text{TiO}_2$ , se ha utilizado un equipo Focused Ion Beam (FIB) para realizar un

corte en la estructuras de  $TiO_2$  cristalinas y observarlo por SEM. La figura 5.8 representa las imágenes SEM de la zona del corte con el FIB en la capa de  $TiO_2$  observado con un ángulo de 0 (Fig. 5.8 a) y 37° (Fig. 5.8 b) respecto a la normal del sustrato. Se confirma que:

- . Las estructuras son huecas en el interior (donde estaban presentes las esferas de poliestireno)
- . No hay una repartición uniforme del material. La base de las estructuras es muy delgada (espesor inferior a 100 nm) cuando la parte superior tiene un espesor del orden de 400 nm.

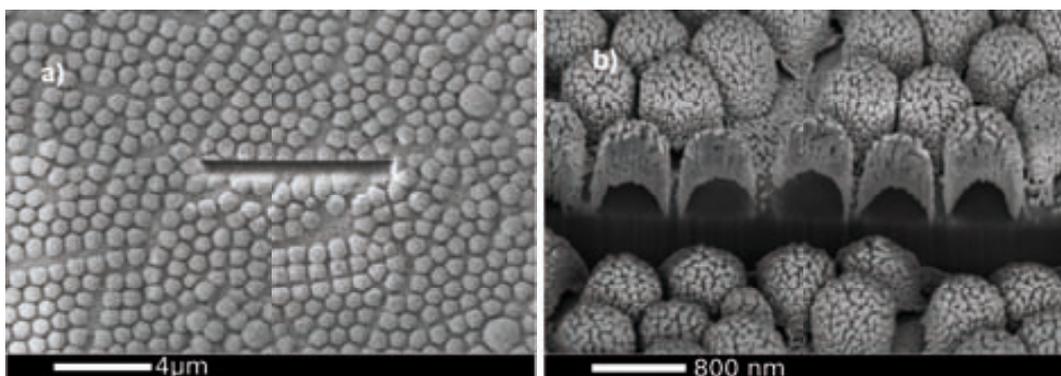


Figura 5.8: Micrografía SEM de la superficie (a) y a un ángulo 37° (b) de un corte realizado con FIB en un sustrato con monocapa de esferas de poliestireno recubiertas de  $TiO_2$  tratado a una temperatura de 500 °C durante 4 horas.

Para estudiar los cambios en la morfología de las estructuras de  $TiO_2$  con el aumento de la cantidad de material evaporado, se han preparado estructuras de  $TiO_2$  con 10000 pulsos depositados a temperatura ambiente. Las imágenes 5.9 representan las micrografías SEM de la superficie (Fig. 5.9 a y c) y de la sección transversal (Fig. 5.9 b y d) de un sustrato dotado de una monocapa de esferas de poliestireno recubiertas mediante 10000 pulsos láser en un blanco de  $TiO_2$  antes (figura 5.9 a y b) y después (figura 5.9 c y d) de un tratamiento térmico a 500 °C durante 4 horas. Cuando la cantidad de material depositada sobre el molde de esferas de poliestireno aumenta, pasando de 2000 pulsos a 10000

pulsos, se obtienen pilares de  $TiO_2$  significando que el crecimiento sigue en la dirección perpendicular al sustrato y las estructuras siguen teniendo una organización hexagonal compacta.

Antes del tratamiento térmico, podemos ver que las estructuras están compuestas por: los pilares de  $TiO_2$  que recubren la mitad superior de las esferas de poliestireno. La altura de las estructuras es de aproximadamente  $2.4 \mu m$ ,  $0.4 \mu m$  que corresponde a la mitad inferior de la esfera de poliestireno y  $2 \mu m$  que corresponde al pilar de  $TiO_2$ .

Después del tratamiento térmico, las paredes de los pilares han entrado en contacto con el sustrato. La altura de los pilares de  $TiO_2$  es ahora de  $1.5 \mu m$ . La reducción en la altura de los pilares se puede atribuir al cambio de volumen debido a la cristalización del material durante el tratamiento térmico. Las imágenes de la superficie confirman esta observación ya que se ven zonas libres de material entre grupos de pilares que no estaban presentes antes del tratamiento térmico y que se pueden haber formado durante la reducción de volumen de las estructuras.

Se ha analizado la cristalinidad del material obtenido después del tratamiento térmico por XRD. La figura 5.10 representa los espectros de difracción de las capas de  $TiO_2$  preparadas con 2000 o 10000 pulsos láser sobre sustrato con y sin molde de esferas de poliestireno y con tratamiento térmico a  $500 \text{ }^\circ C$  durante 4 horas. Las capas preparadas con molde de esferas de poliestireno son cristalinas y presentan principalmente la estructura de la anatasa sin orientación preferencial (picos a  $25.2$ ,  $37.8$  y  $48^\circ$ ) que corresponden a las reflexiones 101, 004 y 200 de la fase anatasa. Los picos situados en las posiciones  $27.4$ ,  $36.1$  y  $41.2^\circ$  corresponden a las reflexiones 110, 101 y 111 de la fase rutilo. El aumento de la intensidad de los picos entre la capa preparada con 2000 pulsos láser y la de 10000 proviene del aumento del espesor de las capas. En el caso de las capas densas preparadas sin molde de esferas de poliestireno, se observan los picos situados a  $25.36$ ,  $37.05$ ,  $37.88$ ,  $38.65$  y  $48.15^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101, 103, 004, 112 y 200 de la fase anatasa. A partir de la relación de intensidad de los picos se observa que hay una dirección de crecimiento preferencial según la dirección 112 en la muestra crecida con 2000 pulsos láser que desaparece para dar lugar a un crecimiento totalmente desorientado en el caso de la capa depositada con 10000 pulsos. Los picos característicos de la fase anatasa de

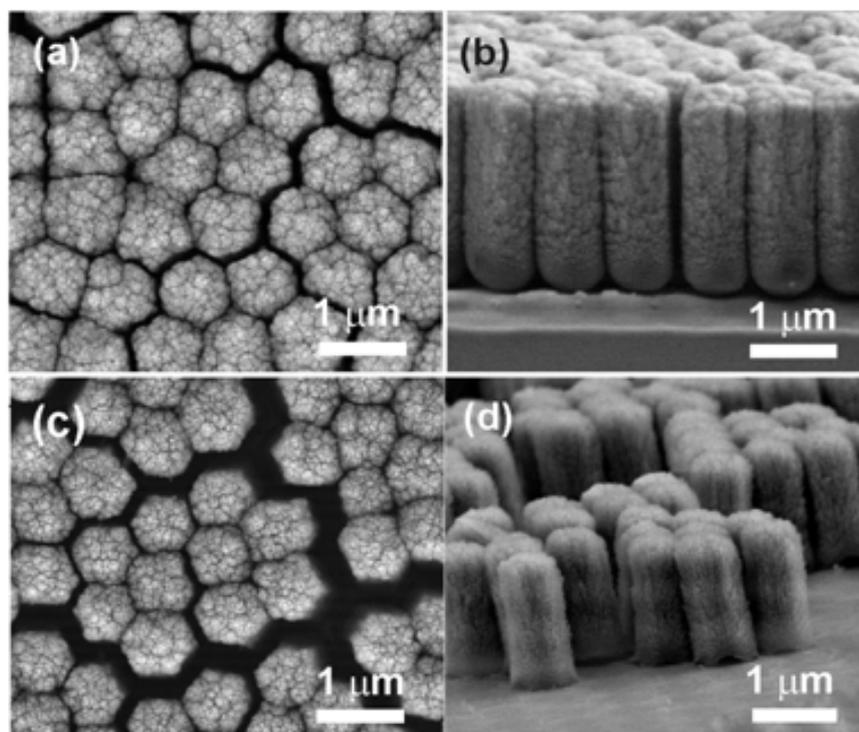


Figura 5.9: Micrografía SEM de la superficie y de la sección transversal de un sustrato con monocapa de esferas de poliestireno recubiertas  $\text{TiO}_2$  mediante la irradiación de un blanco  $\text{TiO}_2$  con 10000 pulsos láser antes (a, b) y después (c, d) de un tratamiento térmico a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

las capas densas presentan un corrimiento respecto a los valores de la anatasa en polvo superior al de los picos de las muestras estructuradas probablemente debido a la presencia de stress residual inducido por el sustrato. No se observa presencia de la fase rutilo en las muestras preparadas sin molde de esferas de poliestireno cuando la temperatura de preparación de las muestras es la misma que para las muestras obtenidas con moldes de esferas de poliestireno. La ausencia de la fase rutilo en las muestras densas podría venir de un retraso de la temperatura de la transición anatasa-rutilo debido a la presencia de stress residual inducido por el sustrato en el caso de las muestras preparadas directamente en contacto con el [114].

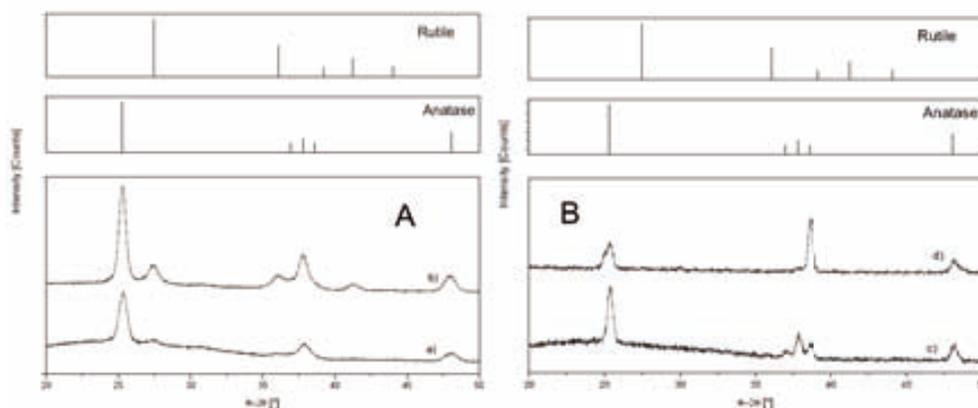


Figura 5.10: Patrones de difracción de las capas preparadas sobre sustrato con y sin molde de poliestireno (A y B respectivamente) a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 (a) o 10000 (b) pulsos láser.

Para comprobar el cambio de la actividad fotocatalítica con la nanoestructuración de la capa de  $\text{TiO}_2$ , se han realizado experimentos de fotodegradación con iluminación UV. La figura 5.11 representa la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV, de la intensidad luminosa emitida por una capa de PMMA + PDI depositada sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  crecidas con 2000 y 10000 pulsos láser con y sin molde de esferas de poliestireno con el tiempo de iluminación con luz UV. Las constantes de velocidad  $k'$  de las reacciones de fotodegradación son reportadas en la tabla 5.1.

Podemos ver que para la misma cantidad de material depositado, la capa crecida con molde de esferas de poliestireno tiene una velocidad de fotodegradación más importante debido al aumento de la superficie activa. El aumento de la velocidad de fotodegradación es del 284 % y 78 % en el caso de las muestras preparadas con 2000 y 10000 pulsos de  $\text{TiO}_2$  respecto a las muestras densas obtenidas con la misma cantidad de pulsos.

Los sustratos de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado obtenidos se pueden utilizar para el depósito del  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  ya que no contienen las esferas de poliestireno que se deformarían a la temperatura de 500 °C pero mantienen la presencia de estructuras esféricas. Se ha decidido utilizar las estructuras preparadas con 2000 pulsos láser en el blanco de  $\text{TiO}_2$  ya que son menos frágiles que las preparadas con 10000.

$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (iluminación UV)	molde de esferas de poliestireno	Número de pulsos
$9.1 \cdot 10^{-4}$	no	2000
$3.5 \cdot 10^{-3}$	si	2000
$4.1 \cdot 10^{-3}$	no	10000
$7.3 \cdot 10^{-3}$	si	10000

Tabla 5.1: Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación, bajo iluminación UV, de las capas de PMMA + PDI por las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 y 10000 pulsos láser con y sin molde de esferas de poliestireno.

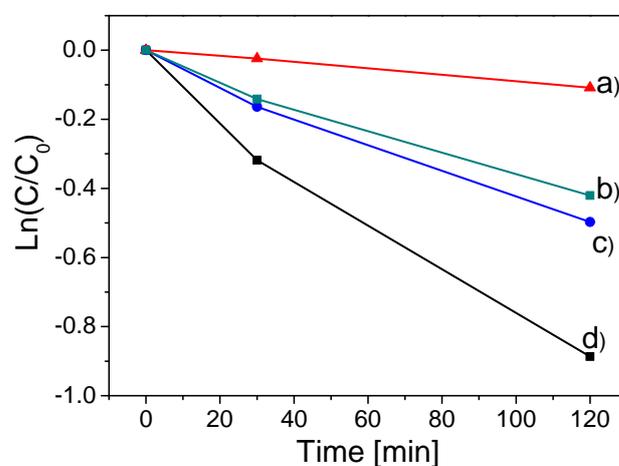


Figura 5.11: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV, de la intensidad luminosa emitida por una capa de PMMA + PDI depositada sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 (a y b) y 10000 (c y d) pulsos láser con (b y d) y sin molde de esferas de poliestireno (a y c).

#### 5.1.4. Depósito de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$

Se ha realizado el depósito del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno en atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno utilizando 8000 pulsos láser incidentes en un blanco de  $\text{TiO}_2$  a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sobre un sustrato de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado. La figura 5.12 representa las micrografías SEM de la superficie y de la sección transversal de las capas obtenidas. Se observan estructuras esféricas de un diámetro de  $800\text{ nm}$  y de una altura de  $1\text{ }\mu\text{m}$ , organizadas en la superficie del sustrato en un sistema hexagonal compacto.

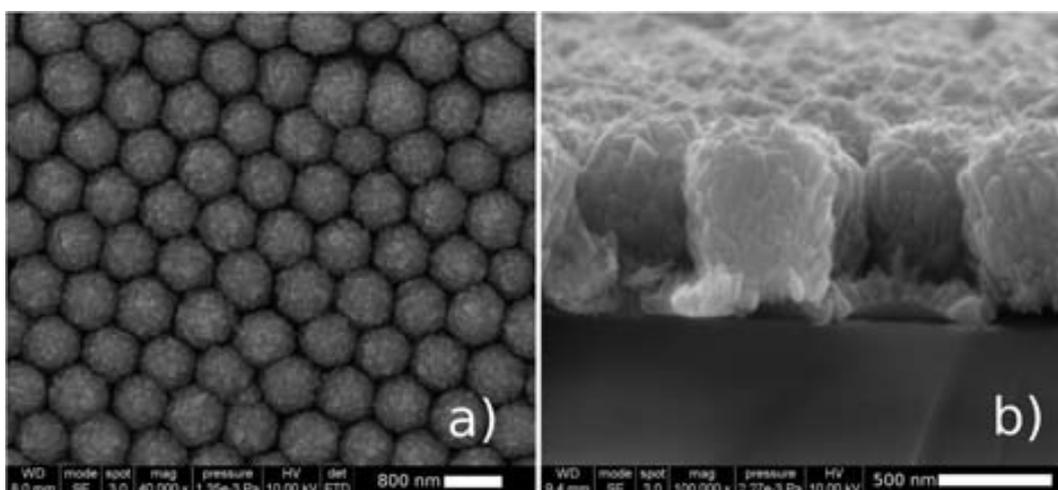


Figura 5.12: Micrografía SEM a diferentes aumentos de la superficie (a) y de la sección transversal (b) de un sustrato nanoestructurado recubierto de  $\text{TiO}_2$  (o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ ) preparado a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  en atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno y a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figura 5.13 representa los patrones de difracción de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  preparadas en atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno, a una presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7 y 8 Pa y a una presión total de 10 Pa, sobre sustratos nanoestructurados. Podemos ver que todas las capas presentan picos cerca de los ángulos  $25.3$ ,  $37$ ,  $37.8$ ,  $38.5$ ,  $48$ ,  $54$  y  $54.8^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101, 103, 004, 112, 200, 105 y 211 de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa. Podemos distinguir igualmente un pico de muy baja intensidad situado a  $27.4^\circ$  que corresponde a la reflexión 110 de la fase  $\text{TiO}_2$ -rutilo. No se

observa orientación preferencial en el crecimiento de los diferentes materiales. Podemos ver que hay un cierto corrimiento de los picos de DRX que se incrementa con la presión parcial de nitrógeno o sea con la concentración de nitrógeno sustitucional. Como en el caso de las capas densas estudiadas en el capítulo 4, el corrimiento se puede atribuir a la presencia de nitrógeno sustitucional e intersticial. Las vacantes de oxígeno generadas por el dopaje con nitrógeno contribuyen también a la deformación de la estructura. Este corrimiento es, en general, inferior al obtenido con las muestras densas estudiadas en el capítulo 4.

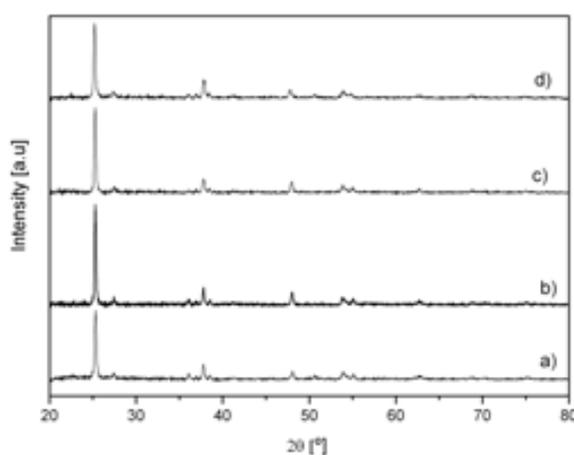


Figura 5.13: Patrones de difracción de los substratos nanoestructurados recubiertos de  $TiO_2$  o  $TiO_{2-x}N_y$  depositado a partir de la irradiación de un blanco de  $TiO_2$  con 8000 pulsos láser en atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno, a una presión parcial de nitrógeno de 0 (a), 6 (b), 7 (c) y 8 (d) Pa y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

Para cuantificar los desplazamientos observados, se han determinado los valores de los parámetros  $a$ ,  $c$  y el volumen de la celda a partir de la posición de los picos 101 y 004. La figura 5.14 representa la evolución de los parámetros  $a$ ,  $c$  y el volumen de la celda unidad en función de la concentración de nitrógeno sustitucional presente en la estructura del material. Podemos ver que tenemos un comportamiento muy similar al observado en el caso de las películas densas preparadas con 4500 pulsos con el blanco de

$\text{TiO}_2$ . El parámetro  $a$  aumenta con la concentración de nitrógeno desde un valor de 3.78 Å para la muestra sin dopar hasta 3.80 Å para la muestra con concentración de nitrógeno más alta y el parámetro  $c$  disminuye con la concentración de nitrógeno desde un valor de 9.51 Å para la muestra no dopada hasta un valor de 9.50 Å para la muestra más dopada. Las variaciones en los parámetros son menores que para las muestras densas preparadas con 4500 pulsos láser en el blanco de  $\text{TiO}_2$  probablemente debido al hecho que los picos de XRD son una convolución del  $\text{TiO}_2$  dopado y de las capas de  $\text{TiO}_2$  sin dopar que sirve de sustrato para su crecimiento. Se ha observado en la figura 5.10 que los picos de XRD de las capas de  $\text{TiO}_2$  sin dopar son muy poco desplazados respecto al material bulk lo que contribuye a una disminución de los corrimientos observados cuando se analizan las estructuras obtenidas.

El aumento del parámetro  $a$  y la disminución del parámetro  $c$  da lugar al aumento del volumen de la celda unidad de la estructura que se puede asociar, como en el caso de las capas densas, a la incorporación del nitrógeno en sustitución del oxígeno y de la formación de vacantes de oxígeno. La presencia de nitrógeno intersticial contribuye también al cambio de la estructura cristalina.

Se han estudiado las propiedades ópticas de las capas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  nanoestructuradas por espectroscopía UV-vis. La figura 5.15 representa los espectros de absorbancia de las capas de  $\text{TiO}_2$  crecidas sobre sustrato macroporoso de  $\text{TiO}_2$  en atmósfera mezcla de oxígeno y nitrógeno y a una presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7 y 8 Pa. Las muestras crecidas en atmósfera de oxígeno presentan un frente de absorción cercano a los 410 nm, muy diferente del valor de las capas densas obtenidas con 4500 pulsos de  $\text{TiO}_2$  en atmósfera de oxígeno (365 nm) estudiadas en el capítulo 4. La importante diferencia entre estos valores puede venir de la diferencia de espesor y de porosidad [115] entre las muestras densas preparadas con 4500 pulsos (400 nm) y las muestras preparadas sobre sustratos nanoestructurados con 8000 pulsos en total (1  $\mu\text{m}$ ). Cuando se incrementa la presión parcial de nitrógeno, el frente de absorción se desplaza hacia longitudes de ondas más grandes llegando hasta valores de absorción de 500 nm que corresponden a un band gap de 2.83 eV. Como en el caso de las muestras densas, la reducción del band gap puede ser asociada a la formación de estados entre la banda de conducción y la banda de valencia

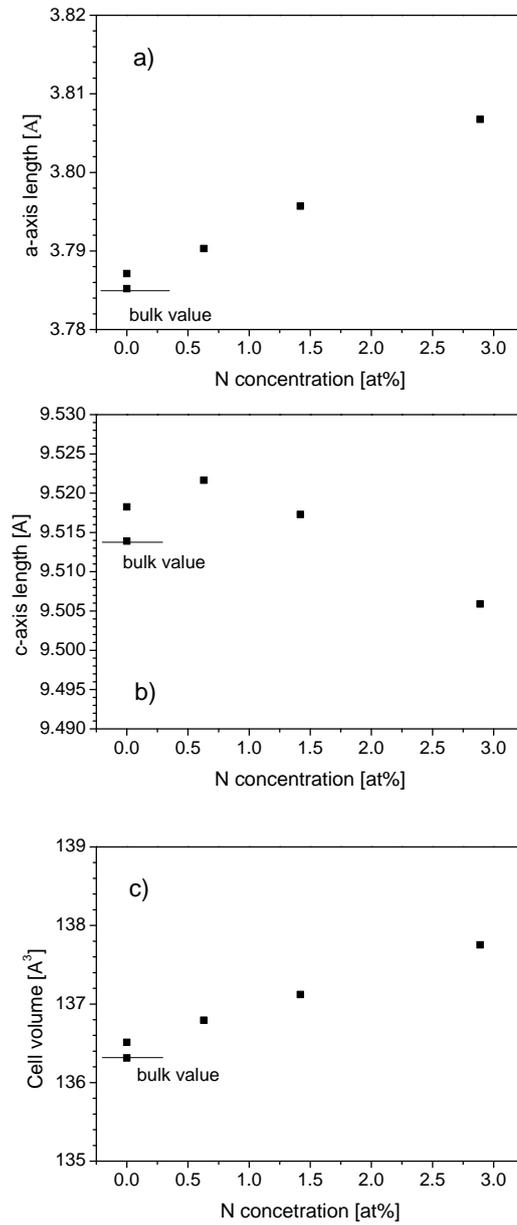


Figura 5.14: Evolución de los parámetros  $a$ ,  $c$  y del volumen de la celda de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  en función de la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio.

debido a la presencia de nitrógeno sustitucional, intersticial y vacantes de oxígeno.

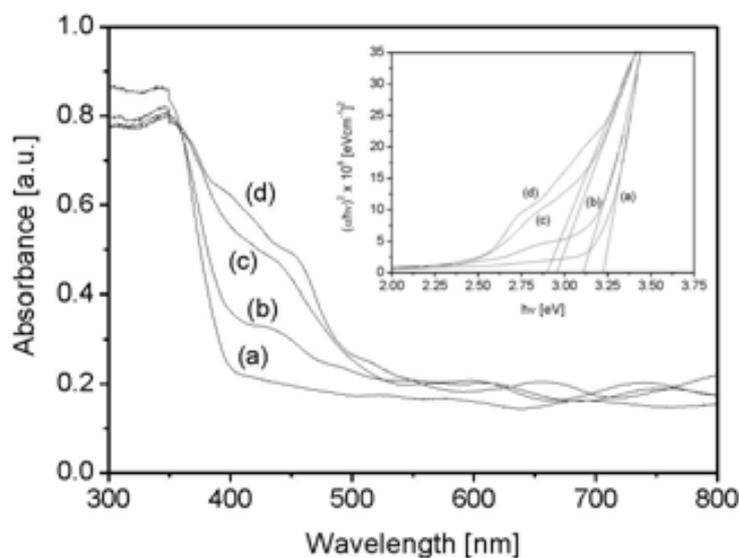


Figura 5.15: Espectro de absorbancia UV-visible y representación de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  en función de  $(h\nu)$  (inserto) de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  preparados a partir de la irradiación de un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 8000 pulsos láser en atmósfera de mezcla de oxígeno y nitrógeno, a una presión parcial de nitrógeno de 0 (a), 6 (b), 7 (c) y 8 (d) Pa y una temperatura de 500 °C sobre sustratos nanoestructurados.

Se ha conseguido crecer  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno que ofrece un incremento importante de área superficial respecto a las muestras densas. El material nanoestructurado y dopado presenta absorción en el visible. Para comprobar si la nanoestructuración efectuada permite mejorar de manera substancial la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ , se han realizado experimentos de fotodegradación bajo iluminación UV y visible comparándolos con los resultados obtenidos para muestras densas preparadas en la misma condición con la misma cantidad de pulsos láser. La figura 5.16 representa la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas con diferentes presiones parciales de nitrógeno con (A) y sin (B) molde de esferas de poliestireno. Las constantes de velocidad  $k'$  de las reacciones de fotodegradación son reportados en la tabla 5.2.

Podemos ver que para las dos series de muestras (con y sin molde de esferas de poli-

Presión parcial de nitrógeno (Pa)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Estructuras) (Iluminación UV)	k' (min <sup>-1</sup> ) (Capas densas) (Iluminación UV)
0	1.4·10 <sup>-2</sup>	4.1·10 <sup>-3</sup>
6	9.9·10 <sup>-3</sup>	2.2·10 <sup>-3</sup>
7	4.8·10 <sup>-3</sup>	9.1·10 <sup>-4</sup>
8	2.7·10 <sup>-3</sup>	2.5·10 <sup>-4</sup>

Tabla 5.2: Constantes de velocidad k' de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las estructuras o capas densas de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> preparadas en presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7 y 8 Pa sobre substratos nanoestructurados.

estireno), es la muestra preparada en atmósfera de oxígeno que presenta la actividad más importante. La actividad luego disminuye con el aumento del contenido en nitrógeno tanto para las muestras densas como para las nanoestructuradas. Las muestras de TiO<sub>2</sub> preparadas sobre substrato nanoestructurados presentan todas más actividad que las muestras preparadas con la misma cantidad de material pero sin utilizar substratos estructurados (la desaparición del colorante para las muestras estructuradas es un 241 % más rápido para la muestra sin dopar, un 350 % más rápido para la muestra menos dopada y hasta un 980 % más rápido para la muestra más dopada respecto a las capas densas). El aumento de la velocidad de fotodegradación se puede atribuir principalmente al incremento del área superficial de las estructuras formadas en contacto con el material orgánico a eliminar y al incremento de la cantidad de fotoportadores generados cerca de la superficie donde pueden iniciar más rápidamente las reacciones de fotodegradación disminuyendo su probabilidad de recombinación. Este último efecto es más pronunciado en las muestras más dopadas que tienen más defectos y donde la probabilidad de recombinación entre fotoportadores es más alta.

La figura 5.17 representa la variación, en función del tiempo de iluminación con luz visible, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de TiO<sub>2</sub> crecidas con diferentes presiones parciales de nitrógeno con (A) y

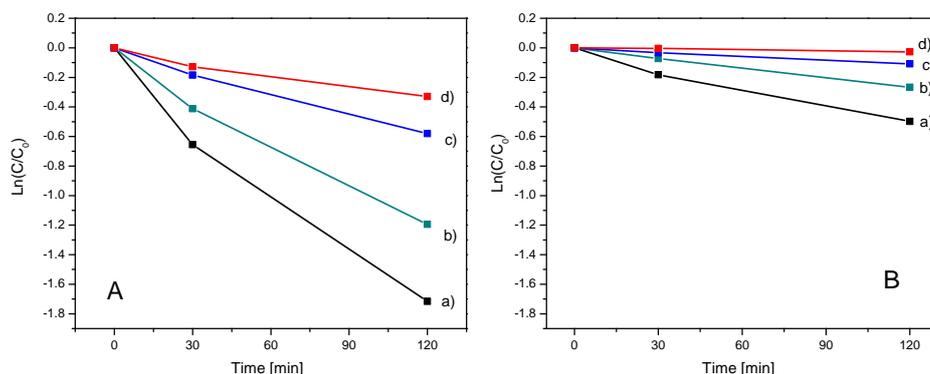


Figura 5.16: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  preparado a una presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y una presión total de 10 Pa con (A) y sin (B) sustratos nanoestructurado.

sin (B) moldes de esferas de poliestireno. Las constantes de velocidad  $k'$  de las reacciones de fotodegradación son reportados en la tabla 5.3.

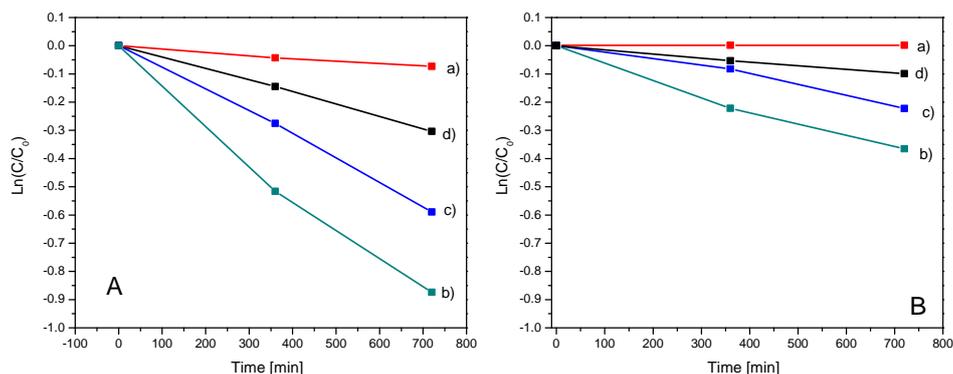


Figura 5.17: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz visible, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre el  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  preparado a una presión parcial de nitrógeno de (a) 0, (b) 6, (c) 7, (d) 8 Pa y una presión total de 10 Pa con (A) y sin (B) sustratos nanoestructurados.

Presión parcial de nitrógeno (Pa)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Estructuras) (Iluminación visible)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) (Capas densas) Iluminación visible)
0	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
6	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
7	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
8	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5.3: Constantes de velocidad  $k'$  de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación visible de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre estructuras de  $\text{TiO}_2$  preparadas en presión parcial de nitrógeno de 0, 6, 7 y 8 Pa con y sin substratos nanoestructurados.

Podemos ver que son las muestras preparadas con presión parcial de 6 Pa que tienen más actividad fotocatalítica bajo iluminación visible debido a la baja concentración de nitrógeno enlazado con el titanio. Cuando la presión parcial de nitrógeno aumenta, la actividad de las capas disminuye gradualmente hasta obtener capas inactivas para la presión parcial de nitrógeno de preparación más alta. Las muestras sin dopar no presentan actividad en el visible. Estos resultados son similares a lo que se había obtenido en el caso de las capas densas preparadas con 4500 pulsos láser. Cuando se compara la muestras densas y nanoestructuradas todas preparadas con la misma cantidad de material, podemos ver que para todas las muestras que tienen actividad bajo iluminación visible, la actividad es mayor cuando las capas son nanoestructuradas. El incremento de la actividad fotocatalítica respecto a las capas densas preparadas con la misma cantidad de material es de 136 % para las muestras menos dopadas y llega hasta un 200 % para las muestras más dopadas. Este incremento se asocia al aumento de área superficial y a la mayor producción de fotoportadores cerca de la superficie donde tienen más probabilidades de iniciar las reacciones de fotodegradación.

## 5.2. Conclusiones parciales

Se han preparado capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno depositadas sobre sustratos nanoestructurados que confieren a las capas dopadas un incremento de área superficial. La caracterización estructural del material preparado nos confirma la obtención de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa. Las capas obtenidas son dopadas con nitrógeno y el contenido en nitrógeno sustitucional se ha ajustado modificando la presión parcial de nitrógeno en la cámara de crecimiento. Las estructuras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno tienen absorción en el visible y presentan un incremento de la actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y visible respecto a las capas densas que se ha atribuido al aumento de área superficial y a la posible disminución de la probabilidad de recombinación de los fotoportadores. Respecto a las capas densas preparadas en las mismas condiciones sin sustrato estructurado, el incremento de la actividad fotocatalítica ha sido entre 350 y 136 % , bajo iluminación UV o visible respectivamente, para las muestras menos dopadas y de 900 % y 200 %, bajo iluminación UV o visible respectivamente, para las muestras más dopadas. De todas las muestras estructuradas realizadas, son las muestras no dopadas que presentan más actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y las muestras dopadas con 0.6 % atómico las que presentan más actividades bajo iluminación visible.

## Capítulo 6

### Preparación de capas de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y

### $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y\text{-Ag}$

Con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica de las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno, se ha estudiado la formación de un material nanocompuesto de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de metal, por ejemplo, Ag formando con el óxido una barrera Schottky que permite la transferencia de los fotoelectrones generados después de la activación del SC del  $\text{TiO}_2$  hacia el metal [16, 116]. Estos electrones pueden ser consumidos por reacciones de reducción (típicamente con el oxígeno) y no participan en los procesos de recombinación con los huecos fotogenerados. El proceso de separación de cargas descrito aumenta la probabilidad de que los huecos fotogenerados reaccionen con los grupos  $\text{OH}^-$  adsorbidos en la superficie de la capa de  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  e inicien la fotodegradación de los contaminantes [116, 117]. En un primero tiempo, se ha estudiado la formación de las nanopartículas de Ag por PLD directamente sobre substrato de cuarzo. En un segundo tiempo, se han depositado las nanopartículas de Ag sobre capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  y se ha estudiado su efecto sobre las propiedades fotocatalíticas de las capas. En un tercer tiempo, se han depositado nanoestructuras de Ag formadas a partir de moldes de esferas de poliestireno sobre capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ , para controlar el grado de recubrimiento de la superficie de las capas y la morfología de las partículas de Ag. Se ha estudiado el efecto de las estructuras de Ag sobre las propiedades fotocatalíticas de las capas.

## 6.1. Preparación de nanopartículas de Ag por PLD sobre sustrato de cuarzo

Para depositar nanopartículas de Ag por PLD, se ha irradiado un blanco de Ag en atmósfera de oxígeno. Se han utilizado las mismas condiciones experimentales que para crecer las capas de  $\text{TiO}_2$  (fluencia láser de  $2 \text{ mJ/cm}^2$ , presión de oxígeno en el interior de la cámara de 10 Pa, distancia entre sustrato y blanco de 5 cm, temperatura del sustrato de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Se ha variado el número de pulsos láser aplicado al blanco de Ag entre 20 y 200. La morfología de las muestras obtenidas se ha observado mediante AFM y SEM. Se ha realizado la caracterización de la estructura cristalina de los depósitos obtenidos por XRD rasante y se han comprobado los estados de oxidación por XPS. Las propiedades ópticas de las muestras se han determinado por espectroscopia de absorción UV-visible.

La figura 6.1 recoge las imágenes de AFM correspondientes a las muestras obtenidas con 20, 60, 100 y 200 pulsos láser aplicados a un blanco de Ag metálico. Se puede observar la formación de nanopartículas. El diámetro medio de las nanopartículas aumenta con el número de pulsos láser incidentes sobre el blanco de Ag: de 5 nm para la muestra preparada con 20 pulsos hasta 23 nm para la muestra preparada con 200 pulsos (Tabla 6.1). Se pueden observar también que algunas partículas tienen un diámetro de varias decenas de nm que pueden haber sido formadas por procesos de coalescencia [118, 119]. Como referencia, se adjunta la imagen AFM de un sustrato de cuarzo donde se observa una superficie muy plana.

La figura 6.2 representa los perfiles de los sustratos de cuarzo sin nanopartículas y de los sustratos recubiertos de nanopartículas preparadas con 20, 60, 100 y 200 pulsos láser aplicados sobre un blanco de Ag. Podemos observar que la altura de las nanopartículas aumenta con el incremento de los pulsos láser, de 2.4 nm para las nanopartículas preparadas con 20 pulsos láser hasta 10 nm de altura para las preparadas con 200 pulsos láser en el blanco de Ag (Tabla 6.1). Las alturas y los diámetros se han determinado después de realizar una deconvolución geométrica de las imágenes AFM considerando una punta esférica de diámetro 6 nm [120] para contrarrestar el ensanchamiento de las estructuras debido a la punta AFM [121].

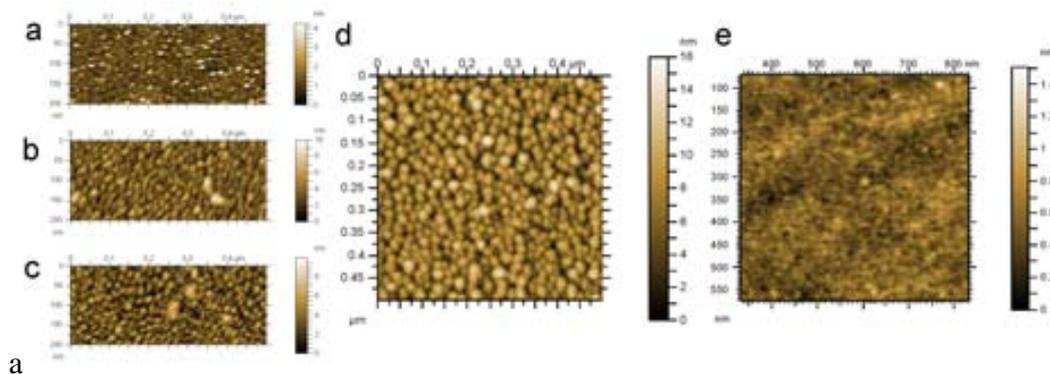


Figura 6.1: Imágenes AFM de las nanopartículas de Ag obtenidas a partir de 20 (a), 60 (b), 100 (c) y 200 (d) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C así que de la morfología de un sustrato de cuarzo sin nanopartículas (e).

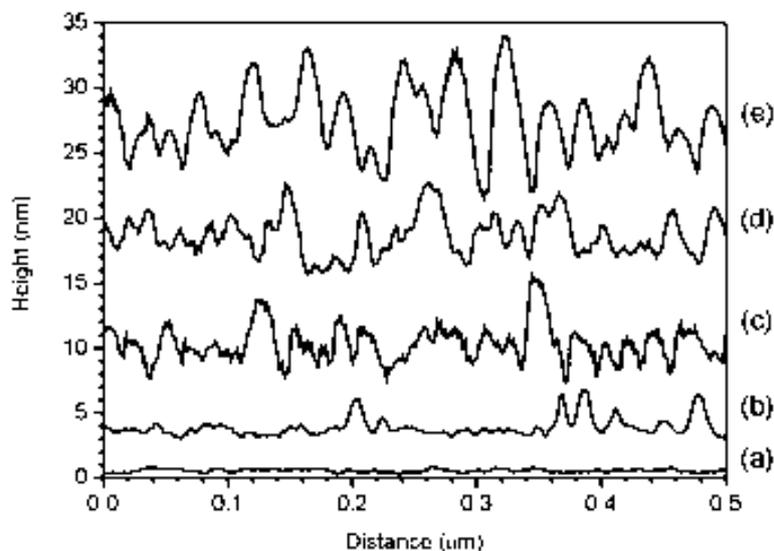


Figura 6.2: Perfiles AFM de un sustrato de cuarzo sin nanopartículas y de los sustratos recubiertos de nanopartículas preparadas con 20, 60, 100 y 200 pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

Número de pulsos	Diámetro medio (nm)	Altura media (nm)	RMS (nm)
20	5	2.4	0.6
60	16	5.0	1.2
100	19	6.0	1.3
200	23	10.0	2.2

Tabla 6.1: Tabla recapitulativa de los diámetros medios, la altura media y la rugosidad de las nanopartículas preparadas aplicando 20, 60, 100 y 200 pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

Para comprobar la relación entre la forma real de las nanoestructuras y el número de pulsos láser aplicado al blanco de Ag, se han observado las nanopartículas de Ag por SEM (Fig. 6.3). Las micrografías confirman la formación de nanopartículas separadas con una distribución de tamaño homogéneo controlado por la cantidad de pulsos utilizados por el crecimiento de las estructuras. Las micrografías SEM confirman también que el diámetro de las nanopartículas aumenta con el número de pulsos aplicado en el blanco de Ag ya que se observan diámetros medios de 10, 14 y 18 nm para las nanopartículas preparadas con 60, 100 y 200 pulsos respectivamente. Los diámetros obtenidos a partir de las imágenes SEM son similares a los determinados por AFM después de aplicar la deconvolución.

La figura 6.4 representa los sustratos de cuarzo recubiertos de nanopartículas de Ag obtenidas con 20, 60, 100 y 200 pulsos láser incidentes sobre un blanco de Ag. El color de los sustratos confirma la formación de nanopartículas. En lugar de obtener una película de color metálico, el color de las muestras cambia de transparente (20 pulsos) pasando por amarillo claro (60), naranja (100) y finalmente azul oscuro (200 pulsos). El color de las muestras está relacionado con la densidad, el tamaño y la morfología de las nanopartículas sobre el sustrato de cuarzo [122].

Para determinar la fase cristalina de las nanopartículas obtenidas, se ha realizado XRD rasante. En la figura 6.5 se representan los patrones de difracción de las capas obtenidas con 20, 60, 100 y 200 pulsos láser aplicado a un blanco de Ag. Todas las capas presentan picos a 38.1° y 44.3° que corresponden a las reflexiones 111 y 200 de la fase cúbica de Ag

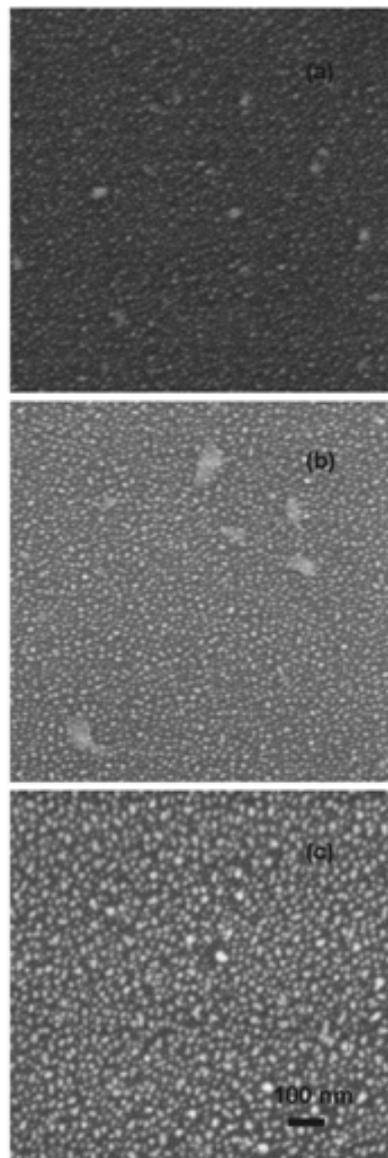


Figura 6.3: Micrografías SEM de las nanopartículas de Ag obtenidas con 60 (a), 100 (b) y 200 (c) pulsos láser aplicado a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

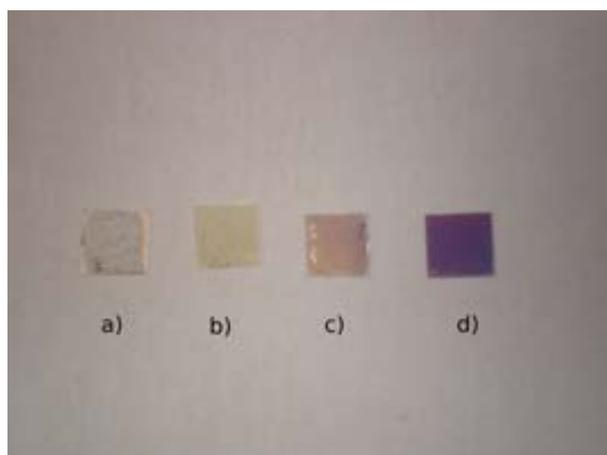


Figura 6.4: Fotografía de los substratos de cuarzo recubiertos de Ag evaporado por la acción de 20 (a), 60 (b), 100 (c) y 200 (d) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

tal como está indicado en la ficha JCPDS 00-004-0783.34. Se puede observar también que la intensidad de los picos aumentan con el número de pulsos láser indicando un mayor recubrimiento de la superficie por Ag.

El estado de oxidación de las nanopartículas se ha estudiado mediante XPS. La figura 6.6 representa la región Ag3d del espectro XPS correspondiente a las nanopartículas formadas a partir de 100 pulsos láser aplicados en un blanco de Ag. El espectro está compuesto por dos picos que corresponden al doblete Ag 3d<sub>5/2</sub> and Ag 3d<sub>3/2</sub>. El pico Ag 3d<sub>5/2</sub> está situado a una energía de enlace de 368.6 eV que corresponde a Ag metálico [123–125]. El pico satélite de baja intensidad situado a 364.7 eV es típico de las fuentes de radiación no monocromática Al K $\alpha$ . La forma y la posición de los picos es similar para las muestras preparadas con diferentes números de pulsos indicando que no hay oxidación de Ag durante el proceso de preparación de las nanopartículas.

En la figura 6.7 se representa los espectros de absorción de las nanoestructuras de Ag obtenidos con diferentes pulsos láser. La línea de absorción situada cerca de 440 nm en el espectro de las partículas obtenidas con 60 pulsos láser corresponde a la banda de resonancia de plasmones superficiales (SPR) característica de las nanopartículas metálicas. La banda SPR se atribuye a la absorción y a la conversión de los fotones de esta longitud

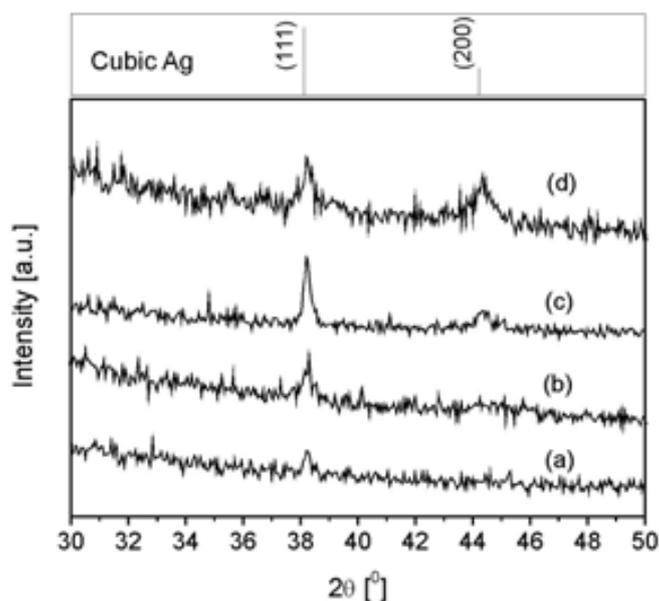


Figura 6.5: Patrones de difracción de las nanopartículas de Ag obtenidas a partir de 20 (a), 60 (b), 100 (c) y 200 (d) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C.

de onda en plasmones de superficie como resultado de su interacción con los electrones libres de la superficie de las nanopartículas de Ag [126]. En el caso de las nanopartículas obtenidas con 20 pulsos láser, se observa también la presencia de este pico (Fig. 6.7 a). Su intensidad muy baja puede venir de la menor cantidad de nanopartículas de Ag sobre el sustrato. Cuando se incrementa el número de pulsos láser incidentes en el blanco de Ag, el pico de absorción SPR se desplaza hacia longitudes de onda mayores. El desplazamiento puede ser atribuido al aumento del tamaño de las nanopartículas [127]. En el caso de la muestra preparada con 100 pulsos láser, se puede observar también otro pico situado a 550 nm (Fig. 6.7 c). En el caso de la muestra preparada con 200 pulsos láser, se observa un único pico ancho en la parte visible del espectro. La aparición del nuevo pico y su ensanchamiento puede venir de la coalescencia de las nanopartículas cuando aumenta la cantidad de material evaporado en el sustrato [128, 129].

A partir de estos resultados, podemos concluir que hemos conseguido preparar na-

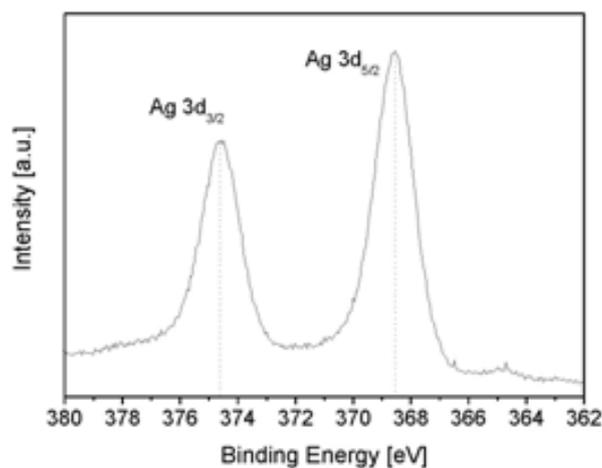


Figura 6.6: Espectro XPS de la zona Ag 3d de las nanopartículas de Ag obtenidas con 100 pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de substrato de 500 °C.

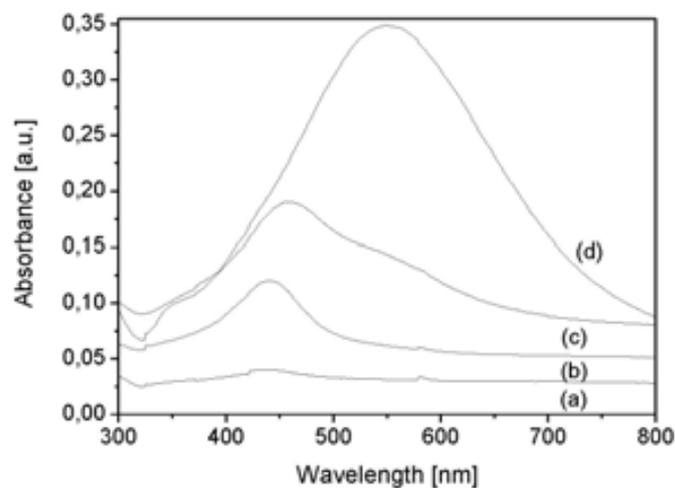


Figura 6.7: Espectro de absorción UV-visible de las nanopartículas de Ag obtenidas a partir de 20 (a), 60 (b), 100 (c) y 200 (d) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 pa y a una temperatura de substrato de 500 °C.

nanopartículas de Ag cuyo tamaño se puede controlar a partir de la cantidad de material evaporado. Se han utilizado estos resultados para preparar capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  recubiertas de nanopartículas de Ag con el objetivo de aumentar su actividad fotocatalítica.

## 6.2. Preparación de capas de $\text{TiO}_2$ con nanopartículas de Ag

Se han preparado películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  con 4500 pulsos láser aplicados a un blanco de  $\text{TiO}_2$  en presencia de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C. Posteriormente a la fase de evaporación del  $\text{TiO}_2$ , se ha realizado la evaporación láser de Ag variando la cantidad de pulsos incidentes sobre el blanco entre 60 y 1000 y manteniendo las mismas condiciones que para el depósito del  $\text{TiO}_2$ . Se ha determinado la estructura cristalina de las capas obtenidas por XRD. Las propiedades fotocatalíticas se han evaluado realizando experimentos de fotodegradación de compuestos orgánicos directamente en contacto con las muestras.

En la figura 6.8 se representa los patrones de difracción de las capas obtenidas con 4500 pulsos láser incidentes en el blanco de  $\text{TiO}_2$  sin evaporación de Ag posterior (referencia) y con evaporación de Ag con 60, 100, 200, 400 y 1000 pulsos láser aplicados a un blanco de Ag. El patrón de difracción de la referencia (Fig. 6.8 a) presenta dos picos situados a 37.8 y 38.6° que corresponden a las reflexiones 004 y 112 de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa. La línea presente a 50.8° corresponde a la reflexión 001 del sustrato de cuarzo. En el patrón de difracción de la capa de  $\text{TiO}_2$  recubierta de nanopartículas de Ag preparadas con 100 pulsos láser en el blanco de Ag, se observa un pico de baja intensidad situado a 38.1° que corresponde a la reflexión 111 de la fase cúbica de Ag. Para la muestra de  $\text{TiO}_2$  recubierta de Ag evaporado con 60 pulsos láser en un blanco de Ag, no se observa este pico probablemente debido a la muy baja cantidad de Ag evaporado. El aumento de la cantidad de Ag evaporada se refleja en el incremento del pico situado a 38.1°.

Para comprobar el efecto de las nanopartículas de Ag sobre la actividad fotocatalítica de las capas de  $\text{TiO}_2$ , se han realizado experimentos de fotodegradación. En la figura 6.9

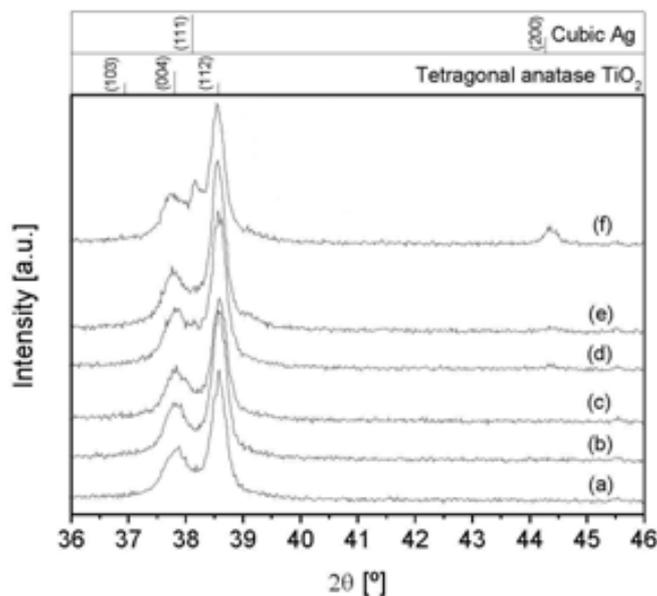


Figura 6.8: Patrones de difracción de las capas de  $\text{TiO}_2$  sin (a) y con nanopartículas de Ag obtenidas a partir de 60 (b), 100 (c), 200 (d), 400 (e) y 1000 (f) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag, a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de substrato de 500 °C.

se representa la actividad catalítica de las capas de  $\text{TiO}_2$  sin y con nanopartículas de Ag obtenidas a partir de 60, 100, 200, 400 o 1000 pulsos láser en un blanco de Ag. No se observan diferencias importantes entre la muestra sin nanopartículas de Ag y las muestras con nanopartículas preparadas a partir de 60 y 100 pulsos láser en un blanco de Ag. Las capas de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas preparadas con 200 y 400 pulsos láser presentan un incremento importante de la velocidad de fotodegradación respecto a la muestra de  $\text{TiO}_2$  sin nanopartículas (57 y 50 % respectivamente). Las constantes de velocidad  $k'$  están referenciadas en la tabla 6.2.

El aumento de la actividad fotocatalítica de las capas de  $\text{TiO}_2$  podría venir de una mayor cantidad de huecos fotogenerados llegando a la superficie del semiconductor donde pueden iniciar las reacciones de fotodegradación del compuesto orgánico. Este incremento de huecos que llegan a la superficie está asociado a una disminución de las

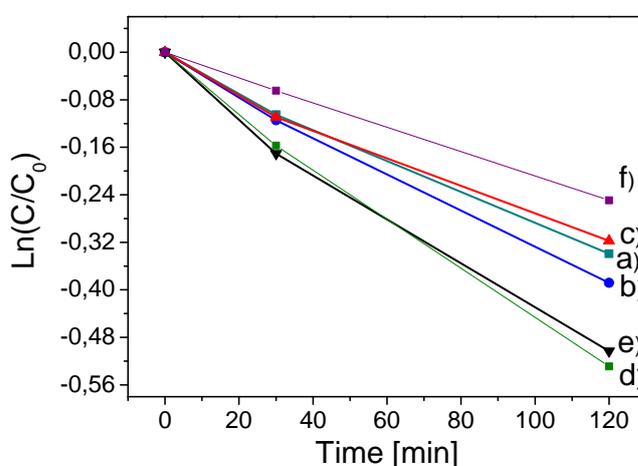


Figura 6.9: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  sin (a) y con nanopartículas de Ag preparadas a partir de 60 (b), 100 (c), 200 (d), 400 (e) o 1000 (f) pulsos láser aplicados a un blanco de Ag a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

recombinaciones entre los fotoportadores generados por la iluminación gracias a la transferencia de los fotoelectrones hacia las nanopartículas de Ag presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [130, 131] debido a la barrera Schottky que se forma cuando hay contacto entre un metal y un semiconductor [131]. Además la cola de absorción SPR situado en el UV próximo puede tener un efecto en las propiedades fotocatalíticas [132–134]. La absorción SPR está asociada con un incremento del campo eléctrico cercano alrededor de las nanopartículas de Ag que podría dar lugar al aumento de la cantidad de fotoportadores generados. Cuando el número de pulsos aplicado en el blanco de Ag aumenta por encima de 400, la actividad fotocatalítica disminuye indicando que el efecto de la barrera Schottky es óptimo para esta cantidad de pulsos láser. Cuando la cantidad de nanopartículas depositadas sobre el  $\text{TiO}_2$  es superior a la cantidad óptima, la superficie del  $\text{TiO}_2$  recubierta de nanopartículas de Ag aumenta disminuyendo la absorción de la luz por el SC, lo que reduce la cantidad de fotohuecos generados [116].

$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Número de pulsos en el blanco de Ag
$2.8 \cdot 10^{-3}$	0
$3.2 \cdot 10^{-3}$	60
$2.5 \cdot 10^{-3}$	100
$4.4 \cdot 10^{-3}$	200
$4.2 \cdot 10^{-3}$	400
$2.0 \cdot 10^{-3}$	1000

Tabla 6.2: Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  sin y con nanopartículas de Ag preparadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 60, 100, 200, 400 y 1000 pulsos láser a una presión de 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de substrato de 500 °C.

### 6.3. Preparación de capas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ con partículas de Ag

Se han utilizado estos resultados para depositar nanopartículas de Ag sobre las capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con diferentes concentraciones de nitrógeno. Las capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno se han preparado irradiando un blanco de  $\text{TiO}_2$  en una atmósfera de mezcla de oxígeno y nitrógeno a una temperatura de substrato de 500 °C. Las presiones parciales de nitrógeno utilizadas han sido 6 y 7 Pa lo que corresponde a una concentración atómica de nitrógeno en las capas de  $\text{TiO}_2$ , medida por XPS, de 0.6 y 1.4 % respectivamente. Se ha realizado el depósito de las nanopartículas de Ag en la misma atmósfera que para el crecimiento de la capa de  $\text{TiO}_2$  utilizando 400 pulsos láser en el blanco de Ag ya que es la cantidad óptima para aumentar la eficiencia del semiconductor. La figura 6.10 representa la variación de la intensidad luminosa en función del tiempo de iluminación UV o visible de las capas de PDI con PMMA depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno sin y con nanopartículas de Ag preparadas a

partir de la irradiación de un blanco de Ag. Las constantes de velocidad aparente están tabuladas en la tabla 6.3. Tanto bajo iluminación UV como bajo iluminación visible se observa una fotodegradación del colorante más importante en el caso de las muestras que tienen las nanopartículas de Ag en la superficie. Bajo iluminación UV, el incremento de la velocidad de fotodegradación respecto a las capas preparadas sin Ag es del orden de 30 % y 40 % para las muestras preparadas a una presión parcial de nitrógeno de 6 y 7 Pa respectivamente mientras que bajo iluminación visible, el incremento respecto a las capas preparadas sin Ag es de 36 % y 42 % para las muestras preparadas a una presión parcial de nitrógeno de 6 y 7 Pa respectivamente.

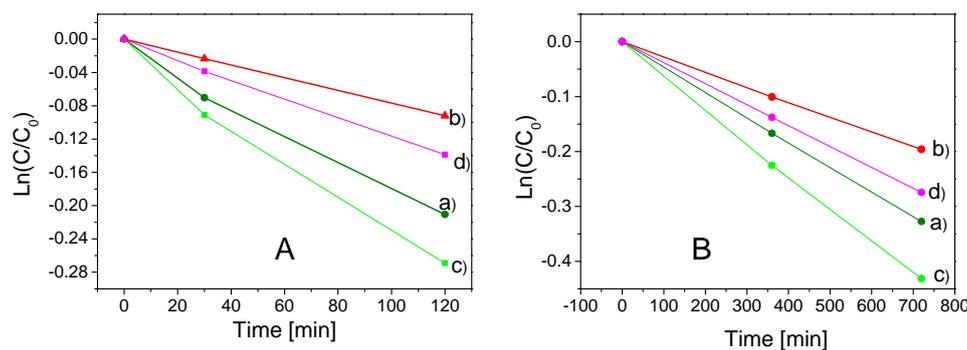


Figura 6.10: Representación de la variación, en función del tiempo de iluminación con luz UV (A) o visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno con 0.6 (a y c) y 1.4 % (b y d) atómico y a una temperatura de 500 °C sin (a y b) y con (c y d) nanopartículas de Ag preparadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 400 pulsos láser en las mismas condiciones de preparación que las capas de  $TiO_{2-x}N_y$ .

%N (atómico)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )		Partículas de Ag
	Iluminación UV	Iluminación visible	
0.6	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	si
0.6	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	no
1.4	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	si
1.4	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	no

Tabla 6.3: Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV o visible de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  dopadas con 0.6 y 1.4 % atómico preparadas en mezcla de oxígeno y nitrógeno (presión parcial de nitrógeno de 6 y 7 Pa) y a una temperatura de 500 °C sin y con nanopartículas de Ag preparadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 400 pulsos láser en las mismas condiciones que la capa de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ .

#### 6.4. Preparación por PLD de capas de $\text{TiO}_2$ con estructuras de Ag

Los resultados obtenidos nos indican que existe una cantidad óptima de Ag presente en la superficie de las capas de  $\text{TiO}_2$  que permite el incremento de su actividad fotocatalítica. Cuando se aumenta la cantidad de nanopartículas de Ag respecto a la cantidad óptima, la actividad fotocatalítica disminuye. Se ha atribuido este comportamiento al progresivo recubrimiento de la superficie del  $\text{TiO}_2$  por las nanopartículas de Ag.

Con el objetivo de impedir el recubrimiento total de la capa de  $\text{TiO}_2$  por las nanopartículas de Ag, se ha utilizado un molde formado de una monocapa de esferas de poliestireno perfectamente ordenadas depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  con y sin dopaje. La monocapa de esferas de poliestireno actúa como máscara para el depósito del metal. Los huecos formados en la intersección de las esferas será el único sitio donde el metal evaporado puede llegar a la superficie del  $\text{TiO}_2$  creando así estructuras discontinuas de Ag [135, 136]. En un primero tiempo, se ha estudiado la obtención de estructuras de Ag sobre sustratos de cuarzo, y, en un segundo tiempo se ha estudiado el efecto de estas

estructuras depositadas sobre las capas de TiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno.

### 6.4.1. Estructuras de Ag sobre cuarzo

La figura 6.11 representa las micrografías SEM a diferentes aumentos de un sustrato de cuarzo recubierto de una monocapa de esferas de poliestireno perfectamente ordenadas. Se pueden observar los huecos presentes a la intersección de tres esferas donde se evapora el material. Para evaporar Ag por PLD, se ha disminuido la presión de oxígeno presente en la cámara de evaporación respecto a los anteriores experimentos donde se evaporaba Ag a 10 Pa de oxígeno. Se ha utilizado una presión de 1 Pa de oxígeno ya que a presiones superiores, las colisiones entre las unidades de crecimiento evaporadas del blanco y el gas reactivo presente en la cámara provocan una modificación de sus trayectorias que da lugar a una rápida obstrucción de los huecos presentes entre esferas de poliestireno [137]. El depósito de Ag se ha realizado con 1000 pulsos láser en un blanco de Ag a temperatura ambiente para no destruir el molde de esferas de poliestireno. Una vez realizado el depósito de Ag, se han quitado las esferas de poliestireno mediante una cinta adhesiva.

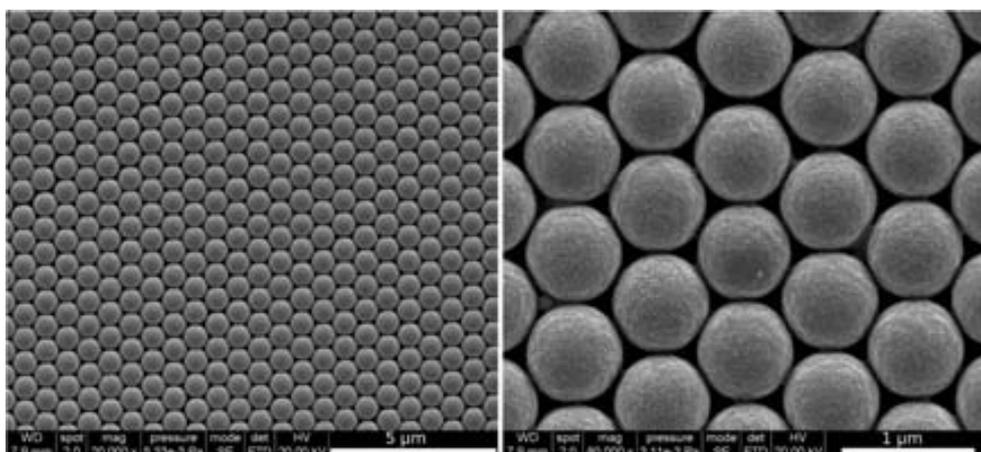


Figura 6.11: Micrografía SEM a diferentes aumentos de una monocapa de esferas de poliestireno perfectamente ordenada en configuración hexagonal compacta.

La imagen 6.12 representa una micrografía SEM de un sustrato de cuarzo con estruc-

turas obtenidas por la evaporación de Ag (1000 pulsos) a través de un molde de esferas de poliestireno. Se observan estructuras triangulares ordenadas alrededor de un círculo de diámetro de 800 nm que corresponde al diámetro de las esferas de poliestireno presentes en la superficie.

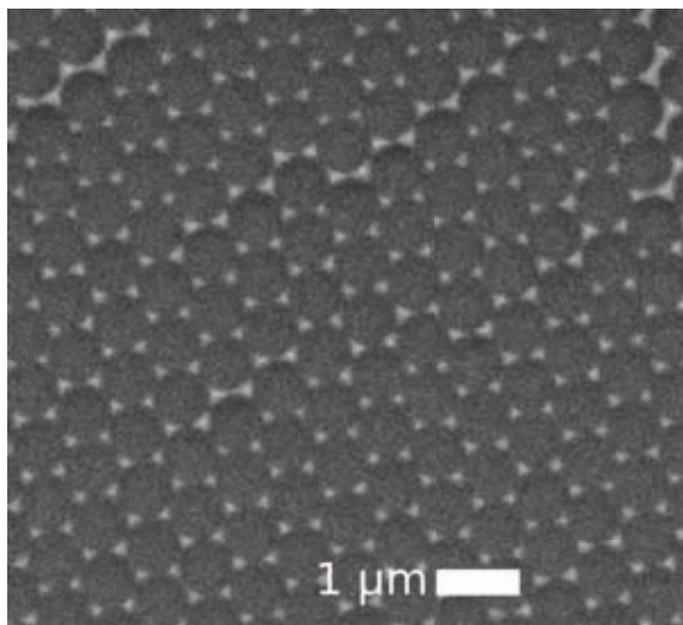


Figura 6.12: Micrografía SEM de un sustrato de cuarzo con estructuras obtenidas por la evaporación de Ag (1000 pulsos) a una presión de 1 Pa a través de un molde de esferas de poliestireno.

Para comprobar que el material evaporado es Ag metálico, se ha realizado XRD en una capa preparada sobre un sustrato de cuarzo sin molde de esferas de poliestireno a una presión de 1 Pa de oxígeno, a temperatura ambiente y con 1000 pulsos láser aplicados en un blanco de Ag.

La figura 6.13 representa el patrón de difracción de la capa obtenida en estas condiciones. Se observan picos situados a  $38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.6^\circ$  y  $77.8^\circ$  que corresponden a las reflexiones 111, 200, 220 y 311 de la fase cúbica Ag. El pico situado a  $50.1^\circ$  corresponde a la reflexión 0001 del sustrato de cuarzo.

La figura 6.14 representa una imagen AFM y un perfil de un sustrato de cuarzo con estructuras de Ag obtenidas por la evaporación Ag (1000 pulsos) a través de un molde

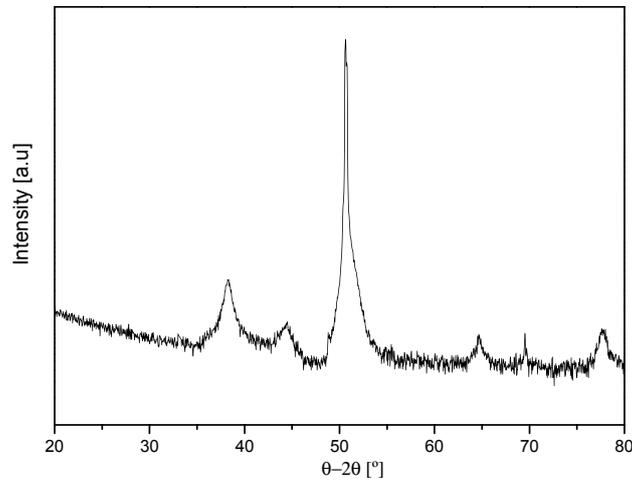


Figura 6.13: Patrón de difracción de una capa de Ag preparada sobre un sustrato de cuarzo sin molde de esferas de poliestireno a partir de 1000 pulsos láser aplicados en un blanco de Ag.

de esferas de poliestireno y después de haber quitado las esferas con cinta adhesiva. Se observan estructuras de 20 nm de altura y no hay presencia de material evaporado entre las diferentes estructuras.

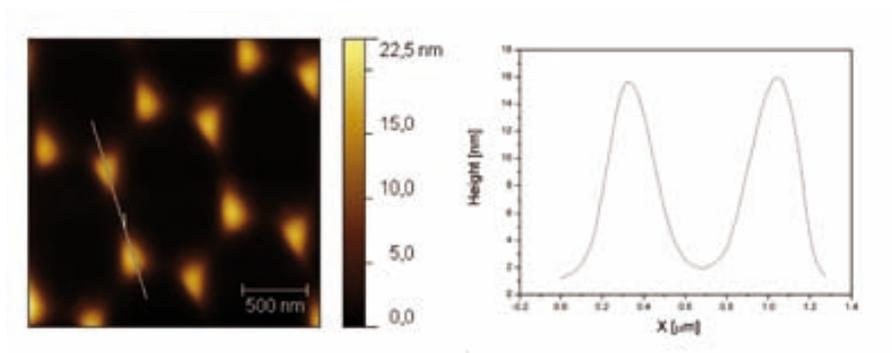


Figura 6.14: Imagen AFM y un perfil de un sustrato de cuarzo con estructuras de Ag obtenidas por la evaporación Ag (1000 pulsos) a través de un molde de esferas de poliestireno y después de haber quitado las esferas con cinta adhesiva.

Estos resultados demuestran que ha sido posible la obtención de estructuras discontinuas de Ag. La altura de las estructuras se puede controlar a partir de la cantidad de pulsos láser utilizadas para evaporar Ag y el diámetro se pueden controlar a partir de la dimensión de las esferas de poliestireno utilizadas. Se han utilizado estos resultados para preparar capas delgadas de  $TiO_2$  recubiertas de estructuras de Ag preparadas con el molde de esferas de poliestireno.

#### 6.4.2. Preparación de capas de $TiO_2$ con estructuras de Ag

En un primer tiempo, se han preparado capas delgadas de  $TiO_2$  irradiando con 4500 pulsos láser un blanco de  $TiO_2$  en una atmósfera de 10 Pa de oxígeno a una temperatura de sustrato de 500 °C. Una vez realizado el crecimiento de la capa de  $TiO_2$ , se ha depositado una monocapa de esferas de poliestireno a través de la cual se ha evaporado Ag a temperatura ambiente. Se han preparado las estructuras evaporando el metal a partir de 200, 400, 800 y 2000 pulsos láser sobre el blanco de Ag. La figura 6.15 representa la variación, en función del tiempo de iluminación UV, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  sin y con estructuras de Ag.

Para poder comparar si la obtención de estructuras de Ag permite aumentar el efecto de la barrera Schottky respecto a las muestras obtenidas evaporando Ag directamente sobre la capa de  $TiO_2$ , se ha añadido la variación de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre una capa de  $TiO_2$  con nanopartículas de Ag preparadas sin molde de esferas de poliestireno a una presión de 1 Pa de oxígeno a temperatura ambiente con 200 pulsos. Cuando se evapora Ag en una atmósfera de 1 Pa de oxígeno y a temperatura ambiente, el ritmo de crecimiento (determinado por reflectometría) es el doble que el ritmo de crecimiento determinado en 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 500 °C. Como consecuencia, la cantidad de Ag óptima sobre las capas de  $TiO_2$  depositada a 1 Pa de oxígeno es entre 100 y 200 pulsos láser mientras que es de 200 a 400 pulsos láser cuando se preparan las nanopartículas a una presión de 10 Pa de oxígeno. Las constantes de velocidad  $k'$  están referenciadas en la tabla 6.4

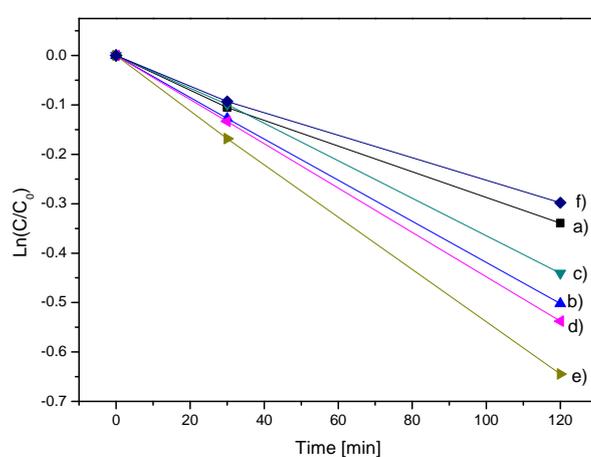


Figura 6.15: Variación, en función del tiempo de iluminación UV, de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas sin Ag (a), con nanopartículas de Ag preparadas con 200 pulsos láser sin molde de esferas de poliestireno (b) y con estructuras de Ag preparadas con 200 (c), 400 (d), 800 (e) y 2000 (f) pulsos láser aplicados en un blanco de Ag.

$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Número de pulsos	molde de esferas
Iluminación UV	en el blanco de Ag	de poliestireno
$2.8 \cdot 10^{-3}$	0	No
$4.1 \cdot 10^{-3}$	200	No
$3.6 \cdot 10^{-3}$	200	Si
$4.4 \cdot 10^{-3}$	400	Si
$5.3 \cdot 10^{-3}$	800	Si
$2.5 \cdot 10^{-3}$	2000	Si

Tabla 6.4: Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación, bajo iluminación UV, de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas sin Ag, con nanopartículas de Ag preparadas con 200 pulsos láser sin molde de esferas de poliestireno o con estructuras de Ag preparadas con 200 (c), 400 (d), 800 (e) y 2000 (f) pulsos láser aplicados en un blanco de Ag.

Podemos ver que la muestra preparada sin molde de esferas de poliestireno a una presión de 1 Pa de oxígeno con 200 pulsos presenta una constante de velocidad de  $4.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , muy similar a la obtenida para la concentración óptima de Ag preparado a 10 Pa de oxígeno y a una temperatura de substrato de  $500^\circ\text{C}$  ( $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). La muestra preparada con 200 pulsos láser con el blanco de Ag y con molde de esferas de poliestireno presenta una actividad inferior a la preparada sin molde debido a la cantidad inferior de Ag depositada en el substrato. Cuando se aumenta la cantidad de pulsos en el blanco de Ag hasta 800, la actividad de las capas aumenta (cerca de un 90 % respecto a la muestra sin Ag). Los valores obtenidos para la muestra preparada con 800 pulsos son superiores a los mejores resultados obtenidos sin molde de esferas de poliestireno. Cuando la cantidad de Ag sigue aumentando hasta 2000 pulsos, la actividad disminuye.

En este caso, la reducción de la actividad fotocatalítica no viene del recubrimiento de la superficie de las capas de  $\text{TiO}_2$  ya que la utilización del molde de esferas de poliestireno durante la preparación del material lo impide. Podría venir de las interacciones electrostáticas que aumentan entre las nanopartículas de Ag cargadas negativamente y los

huecos cargados positivamente [116].

## 6.5. Preparación por PLD de $\text{TiO}_2\text{N}$ con estructuras de Ag

Se han realizado capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno (0.6 y 1.4 %) sobre las que se ha depositado estructuras de Ag preparadas con 800 pulsos láser incidentes en un blanco de Ag. Se ha comparado la actividad fotocatalítica de estas capas con capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno (0.6 y 1.4 %) sin estructuras de Ag bajo iluminación UV o visible (Fig. 6.16).

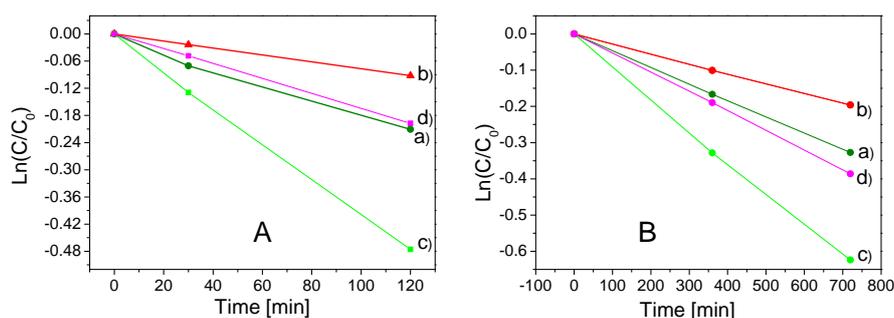


Figura 6.16: Variación, en función del tiempo de iluminación UV (A) o visible (B), de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno con 0.6 (a y c) y 1.4 % (b y d) atómico y a una temperatura de 500 °C sin (a y b) y con (c y d) estructuras de Ag preparadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 800 pulsos láser.

Podemos ver que bajo iluminación UV o visible, la actividad de las capas aumentan cuando están recubiertas de estructuras de Ag. El incremento es de 130 % y 90 % para las capas dopadas con 0.6 % de nitrógeno atómico bajo iluminación UV y visible respectivamente y de 105 % y 96 % para las capas dopadas con 1.4 % de nitrógeno bajo iluminación UV o visible respectivamente. Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos con las capas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  con nanopartículas de Ag (sin estructurar), el incremento de

%N (atómico)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k'$ (visible) ( $\text{min}^{-1}$ )	Estructuras de Ag
	Iluminación UV	Iluminación visible	
0.6	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	si
0.6	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	no
1.4	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	si
1.4	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	no

Tabla 6.5: Constantes de velocidad aparente ( $k'$ ) de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV y visible de las capas de PMMA + PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno con 0.6 y 1.4 % (presión parcial de nitrógeno de 6 y 7 Pa respectivamente) sin y con estructuras de Ag preparadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 800 pulsos láser.

actividad es superior en el caso de las estructuras de Ag crecidas a través de moldes de esferas de poliestireno, probablemente debido a la mayor cantidad de Ag depositada sobre la capa de  $\text{TiO}_2$  dopadas aumentando el efecto Schottky sin llegar a recubrir la superficie de las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas.

## 6.6. Conclusiones parciales

Se han preparado nanopartículas de Ag por PLD. El tamaño de las nanopartículas se puede controlar a partir de las condiciones de preparación. Los substratos recubiertos de nanopartículas de Ag presentan una banda de absorción SPR en el visible que corresponde a la interacción entre la luz y los electrones libres del metal. Se han depositado las nanopartículas de Ag sobre capas de  $\text{TiO}_2$ . Se ha determinado la cantidad óptima de Ag depositada sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  que permite obtener un incremento de su actividad fotocatalítica (hasta un 57 % respecto a las capas sin Ag). El incremento de la actividad fotocatalítica ha sido asociado a la separación de los fotoportadores debido al efecto Schottky presente en el material. La presencia de la resonancia plasmón también puede incrementar la actividad fotocatalítica [132–134]. Se ha depositado esta cantidad óptima

de nanopartículas de Ag sobre capas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno resultando en un incremento de la actividad de las capas bajo iluminación UV o visible. Cuando la concentración de nanopartículas de Ag es superior a la concentración óptima, la actividad disminuye probablemente debido a un aumento del recubrimiento de las capas de TiO<sub>2</sub> y una menor producción de fotohuecos por el TiO<sub>2</sub>. Cuando se deposita la cantidad óptima de Ag sobre las capas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno, se obtiene un incremento de la actividad fotocatalítica del orden de 30-40 % respecto a las capas dopadas sin Ag.

Con el objetivo de potenciar el efecto Schottky presente en el material compuesto, se han crecido nanoestructuras de Ag a través de moldes de esferas de poliestireno que permiten aumentar la cantidad de Ag depositada sin recubrir completamente la superficie de la capa de TiO<sub>2</sub>. Se han depositado estas estructuras sobre capas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno y se ha observado un incremento de la actividad fotocatalítica de 130 % bajo iluminación UV y de 91 % bajo iluminación visible para la muestra dopada con 0.6 % atómico de nitrógeno respecto a las capas dopadas sin estructuras de Ag.

De todas las muestras recubiertas con Ag realizadas, las que presentan más actividad fotocatalítica bajo iluminación UV son las muestras no dopadas con estructuras de Ag formadas a partir de la irradiación de un blanco de Ag con 800 pulsos láser y con utilización de las esferas de poliestireno. Bajo iluminación visibles, los mejores resultados han sido obtenidos con las capas dopadas con 0.6 % atómico y estructuras de Ag preparadas con 800 pulsos láser en presencia de esferas de poliestireno.



# Capítulo 7

## Conclusiones

En este trabajo se han preparado capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno por PLD utilizando diferentes vías de crecimiento. Se ha dopado el material con nitrógeno cuya concentración se ha cambiado actuando sobre la presión parcial de nitrógeno presente en la cámara de crecimiento o la cantidad de nitrógeno presente en el blanco. Se ha obtenido dopaje entre 0.5 % y 5 % atómico. Se ha detectado por XPS la presencia de nitrógeno sustitucional ( $\beta\text{-N}$  que ocupa el sitio del oxígeno en la estructura del  $\text{TiO}_2$ ) y nitrógeno intersticial. Se ha determinado que la presencia de nitrógeno sustitucional en la estructura provoca la formación de vacantes de oxígeno debido a la sustitución de iones  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{N}^{3-}$ . Cálculos DFT han demostrado que la presencia de nitrógeno sustitucional provoca la formación de estados 2p muy cerca de la banda de valencia (0.08 eV) dando lugar a la hibridación con los estados 2p del oxígeno conduciendo a una reducción del band gap. La presencia de nitrógeno intersticial induce la creación de estados aislados a 0.19 eV de la banda de valencia que no contribuyen en la disminución del band gap. Las vacantes de oxígeno presentes en el material debido a la incorporación de nitrógeno en la estructura contribuyen a la disminución del band gap formando estados cerca de la banda de conducción. Se ha observado la disminución progresiva del band gap del  $\text{TiO}_2$  dopado en función de la concentración de nitrógeno. Como consecuencias, las capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno tienen actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y visible. Se ha observado que son las capas que tienen menos concentración de nitrógeno sustitu-

cional (del orden de 0.5-0.6 % atómico) que tienen más actividad tanto bajo luz UV como bajo luz visible. Cuando la concentración del nitrógeno aumenta, la actividad de las capas disminuye debido probablemente a la disminución de la cristalinidad de las capas o a la presencia de estados en el band gap que pueden actuar de centro de recombinación de las cargas. Los mejores resultados han sido obtenidos irradiando un blanco de  $\text{TiO}_2$  en una atmósfera de 6 Pa de nitrógeno y 4 Pa de oxígeno.

Para aumentar la actividad fotocatalítica de las muestras, se ha realizado la estructuración de las capas de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno.

En una primera vía, se ha aumentado el área superficial de las capas a partir de la utilización de un molde polimérico formado por una monocapa de esferas de poliestireno depositadas sobre un sustrato. El depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre las esferas de poliestireno y la posterior eliminación de las esferas permite obtener estructuras de  $\text{TiO}_2$  en forma de semi-esferas. A diferencia de las esferas de poliestireno, las estructuras de  $\text{TiO}_2$  permiten el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno a alta temperatura. Se ha obtenido así una morfología con una área superficial elevada induciendo un aumento substancial de la actividad fotocatalítica tanto bajo iluminación UV como visible. Bajo iluminación UV, la actividad fotocatalítica ha aumentado un 350 % para las muestras dopadas con 0.6 % atómico de nitrógeno hasta un 980 % para las muestras más dopadas (2.9 % atómico) respecto a las muestras preparadas sin sustrato estructurado. Bajo iluminación visible, el incremento de actividad ha sido de un 136 % para las muestras dopadas con 0.6 % atómico de nitrógeno hasta un 200 % para la muestra más dopada (2.9 % atómico) respecto a las muestras obtenidas sin sustrato estructurado. Al aumentar el área superficial, se aumenta la cantidad de fotoportadores formados cerca de la superficie donde pueden iniciar muy rápidamente las reacciones de fotodegradación disminuyendo su probabilidad de recombinación. Este último efecto es más importante en las muestras más dopadas que presentan más defectos aumentando las recombinaciones entre fotoportadores.

En una segunda vía, se ha sintetizado un material compuesto óxido-metal. En un primer tiempo se han depositado por PLD nano-partículas de Ag sobre un sustrato de cuarzo. Se ha confirmado por XPS y XRD que el material depositado es Ag metálica. Las condiciones óptimas establecidas se han utilizadas para depositar nano-partículas de Ag

sobre las capas de  $\text{TiO}_2$ . Se han realizado experimentos de fotodegradación y se ha detectado un incremento de la actividad fotocatalítica que puede llegar hasta un 57 % para la cantidad de Ag óptima. Este incremento de actividad ha sido asociado a la transferencia de los fotoelectrones creados en el óxido bajo iluminación UV hacia las partículas de metal debido al efecto Schottky que permite disminuir las recombinaciones entre fotoportadores. Cuando se aumenta la cantidad de metal depositada respecto a la cantidad óptima, la actividad fotocatalítica disminuye debido al recubrimiento completo de la capa de  $\text{TiO}_2$  que reduce la cantidad de fotohuecos generados. Se han recubierto capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno con la cantidad óptima de Ag y se ha observado un incremento de la actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y visible del orden de 30-40 % para las muestras dopadas con 0.6 % atómico de nitrógeno.

Para aumentar la cantidad de Ag depositada sin recubrir completamente la superficie de las capas de  $\text{TiO}_2$ , se ha utilizado un molde de monocapa de esferas de poliestireno para depositar Ag y así crear estructuras de Ag con morfología, tamaño, forma y densidad controlada. Se ha determinado que la utilización de estructuras de Ag permiten incrementar el efecto Schottky y aumentar la actividad fotocatalítica del compuesto óxido-metal de 130 % bajo iluminación UV y de 91 % bajo iluminación visible para la muestra dopada con 0.6 % atómico de nitrógeno.

Los mejores resultados obtenidos son recapitulados en las tablas 7.1 y 7.2.

Tipo de muestra (número pulsos láser)	(k'(min <sup>-1</sup> )) y evolución respecto a la misma muestra sin estructuración		
	0 % N (atómico)	0.6 % N (atómico)	1.4 % N (atómico)
TiO <sub>2</sub> denso (4500)	2.8·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-3</sup>	7.8·10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> -nanopartículas Ag (4500-400)	4.2·10 <sup>-3</sup> (50 %)	2.2·10 <sup>-3</sup> (30 %)	1.1·10 <sup>-3</sup> (30 %)
TiO <sub>2</sub> -estructuras Ag con esferas de PS (4500-800)	5.3·10 <sup>-3</sup> (91 %)	3.9·10 <sup>-3</sup> (130 %)	1.6·10 <sup>-3</sup> (105 %)
TiO <sub>2</sub> denso (10000)	4.1·10 <sup>-3</sup>	2.2·10 <sup>-3</sup>	9.1·10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> macroporoso (10000)	1.4·10 <sup>-2</sup> (241 %)	9.9·10 <sup>-3</sup> (350 %)	4.8·10 <sup>-3</sup> (427 %)

Tabla 7.1: Constantes de velocidades aparente (k') de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación UV de las capas de PMMA y PDI depositadas sobre diferentes capas de TiO<sub>2</sub> dopadas o no dopadas con nitrógeno.

Tipo de muestra (número pulsos láser)	(k' (min <sup>-1</sup> )) y evolución respecto a la misma muestra sin estructuración		
	0 % N (atómico)	0.6 % N (atómico)	1.4 % N (atómico)
TiO <sub>2</sub> denso (4500)	2.2·10 <sup>-5</sup>	4.4·10 <sup>-4</sup>	2.6·10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> -nanopartículas Ag (4500-400)	/	6·10 <sup>-4</sup> (36 %)	3.7·10 <sup>-4</sup> (29 %)
TiO <sub>2</sub> -estructuras Ag con esferas de PS (4500-800)	/	8.6·10 <sup>-4</sup> (95 %)	5.3·10 <sup>-4</sup> (103 %)
TiO <sub>2</sub> denso (10000)	9·10 <sup>-5</sup>	5.1·10 <sup>-4</sup>	3.1·10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub> macroporoso (10000)	1·10 <sup>-4</sup>	1.2·10 <sup>-3</sup> (136 %)	8.2·10 <sup>-4</sup> (164 %)

Tabla 7.2: Constantes de velocidades aparente (k') de las reacciones de fotodegradación bajo iluminación visible de las capas de PMMA y PDI depositadas sobre diferentes capas de TiO<sub>2</sub> dopadas o no dopadas con nitrógeno.



## Bibliografía

- [1] [www.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/index.html](http://www.epa.gov/airquality/nitrogenoxides/index.html) (US EPA).
- [2] [www.epa.gov/iaq/voc.html](http://www.epa.gov/iaq/voc.html)(US EPA).
- [3] [www.epa.gov/airquality/carbonmonoxide/](http://www.epa.gov/airquality/carbonmonoxide/)(US EPA).
- [4] [www.epa.gov/air/sulfurdioxide/](http://www.epa.gov/air/sulfurdioxide/)(US EPA).
- [5] [www.epa.gov/air/particlepollution/](http://www.epa.gov/air/particlepollution/)(US EPA).
- [6] WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.
- [7] [www.epa.gov/air/ozonepollution/](http://www.epa.gov/air/ozonepollution/)(US EPA).
- [8] Bengtsson, L. and Hammer, C.
- [9] Alley, R., Berntsen, T., Bindoff, N., and Chen, Z. *IPCC, 2007: Summary for Policy-makers. Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, (2001).
- [10] Likens, G. and Bormann, F. *Science* **184**, 184 (1974).
- [11] Maggos, T., Plassais, A., Bartzis, J., Vasilakos, C., Moussiopoulos, N., and Bonafous, L. *Environ. Monit. Assess.* **136**, 35 (2008).
- [12] Vallé, F., Ruot, B., Bonafous, L., Guillot, L., Pimpinelli, N., Cassar, L., Strini, A., Mapelli, E., Schiavi, L., Gobin, C., André, H., Moussiopoulos, N., Papadopoulos, A., Bartzis, J., Maggos, T., McIntyre, R., Lehaut-Burnouf, C., Henrichsen, A., Amadelli, R., Kotzias, D., and Pichat, P. In *CIB World Building Congress*, (2004).
- [13] Vallé, F., Ruot, B., Bonafous, L., Guillot, L., Pimpinelli, N., Cassar, L., Strini, A., Mapelli, E., Schiavi, L., Gobin, C., André, H., Moussiopoulos, N., Papadopoulos, A., Bartzis, J., Maggos, T., McIntyre, R., Lehaut-Burnouf, C., Henrichsen, A., Amadelli, R., Kotzias, D., and Pichat, P. In *RILEM International Symposium*

- on Environmental Conscious Materials and Systems for Sustainable Development*, (2004).
- [14] Herrmann, J. *Topics in Catalysis* **34**(1-4), 49 (2005).
- [15] Dalton, J., Janes, P., Jones, N., Nicholson, J., Hallam, K., and Allen, G. *Environmental Pollution* **120**, 415 (2002).
- [16] Linsebigler, A., Lu, G., and Jr., J. Y. *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [17] Graetzel, M. *Energy Resources through fotochemistry and Catalysis*. (1983).
- [18] Mills, A. and S.L.unte. *J. of Photochem. Photobiol A: Chemistry* **108**, 1 (1997).
- [19] Fox, M. and Dulay, M. *Chem. Rev.* **93**, 341 (1993).
- [20] Hoffman, M., Martin, S., Choi, W., and Bahneman, D. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [21] Peral, J. and Casado, J. *J. of Photochem. Photobiol A: Chemistry* **44**, 209 (1988).
- [22] Frazer, L. *Environmental Health Perspectives* **109**, 174 (2001).
- [23] Bisquert, J. and Cahen, D. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [24] Nelson, J. *The physics of solar cells*. Imperial College Press, (2003).
- [25] Regan, B. O. and Graetzel, M. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [26] Lira-Cantu, M., Norrman, K., Andreasen, J., and Krebs, F. *Chem. Mater.* **18**, 5684 (2006).
- [27] Lira-Cantu, M., Chafiq, A., Faissat, J., Gonzalez-Valls, I., and Yu, Y. *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **95**, 1362 (2011).
- [28] Lira-Cantu, M., Siddiki, M. K., Munoz-Rojas, D., Amade, R., and González-Pech, N. *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **94**, 1227 (2010).
- [29] Dache, F. and Simons, P. Y. *Am. Mineral.* **53** (1968).

- [30] Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A., and Raj, B. *Curr. Sci.* **90**, 1378 (2006).
- [31] Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., and Wöll, C. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 138302 (2011).
- [32] Pascual, J., Camassel, J., and Mathieu, H. *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
- [33] H. Tang, H. Berger, P. E. S. F. L. and Burri, G. *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [34] [www.icis.com/v2/chemicals/9076547/titanium-dioxide/process.html](http://www.icis.com/v2/chemicals/9076547/titanium-dioxide/process.html).
- [35] Gao, Y., Thevuthasan, S., MacCready, D., and Engelhead, M. *J. of Cryst. Growth* **212**, 178 (2000).
- [36] Justicia, I., Garcia, G., Vazquez, L., Santiso, J., Ordejón, P., Battiston, G., Gerbasi, R., and Figueras, A. *Sensors and Actuators B* **109**, 52 (2005).
- [37] DeLoach, J. and Aita, C. *J. of Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1968 (1998).
- [38] Stomme, M., Guatarra, A., Niklasson, G., and Granqvist, C. *J. of Appl. Phys.* **79**, 3749 (1996).
- [39] Shang, J., Li, W., and Zhu, Y. *J. of Mol. Catal. A: Chem* **202**, 187 (2003).
- [40] Zhao, Z., Tay, B., Lau, S., and Yu, G. *J. of Cryst. Growth* **268**, 543 (2004).
- [41] Hsieh, C., Wu, K., Juang, J., Uen, T., Lin, J., and Gou, Y. *J. of Appl. Phys.* **92**, 2518 (2002).
- [42] Matsui, H., Tabata, H., Hasuike, N., Harima, H., and Mizobuchi, B. *J. of Appl. Phys.* **97**, 123511 (2005).
- [43] Nakamura, T., Ichitsubo, T., Matsubara, E., Muramatsu, A., Sato, N., and Takahashi, H. *Acta Mater.* **53**, 323 (2005).
- [44] György, E., Socol, G., Axente, E., Mihailescu, I., Ducu, C., and Ciuca, S. *Appl. Surf. Sci.* **247**, 429 (2005).

- [45] Cateanu, D., György, E., Grigorescu, S., Mihailescu, I., Prodan, G., and Ciupina, V. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4582 (2006).
- [46] Sharma, A., Thareja, R., Willer, U., and Shade, W. *Appl. Surf. Sci.* **206**, 137 (2003).
- [47] Moret, M., Zallen, R., Vijay, D., and Desu, S. *Thin solid films* **366**, 8 (2000).
- [48] Tsai, M., Chen, S., and Shen, P. *Aerosol Sci.* **36**, 13 (2005).
- [49] Yamamoto, S., Sumita, T., Yamaki, T., Miyashita, A., and Naramoto, H. *J. of Cryst. Growth* **237**, 569 (2002).
- [50] Choi, W., Termin, A., and Hoffman, M. *J. Phys. Chem.* **84**, 13669 (1994).
- [51] Wilke, H. and Breuer, H. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **121**, 49 (1999).
- [52] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. *Science* **293**, 269 (2001).
- [53] Shen, M. and Wu, Z. *Mater. Lett.* **60**(5), 693 (2006).
- [54] Justicia, I., Ordejón, P., Canto, G., Mozos, J., Fraxedas, J., G.A., Battiston, Gerbasi, R., and A., F. *Advanced Materials* **14**(19), 1399 (2002).
- [55] Irie, H., Watanabe, Y., and Hashimoto, K. *J. of Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [56] Valentin, C. D., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M., and Giamello, E. *Chem. Phys.* **339**, 44 (2007).
- [57] Rumaiz, A., Woicik, J., Cockayne, E., Lin, H., Jaffari, G., and Shah, S. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 262111 (2009).
- [58] Wu, P., Ma, C., and Shang, J. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **81**, 1411 (2005).
- [59] Yu, Y., Xing, X., Xu, L., Wu, S., and Li, S. *J. Appl. Phys.* **105**, 123535 (2009).
- [60] Li, Q. and Shang, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3167 (2008).

- [61] Lopez-Luke, T., Wolcott, A., Xu, L., Chen, S., Wen, Z., Li, J., Rosa, E. D. L., and Zhang, J. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1282 (2008).
- [62] Dunnill, C. and Parkin, I. *Chem. Vap. Deposition* **15**, 171 (2009).
- [63] Romero-Gomez, P., Rico, V., Borrás, A., Barranco, A., Espinos, J., Cotrino, J., and Gonzalez-Elipé, A. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13341 (2009).
- [64] Baguer, N., Neyts, E., Gils, S. V., and Bogaerts, A. *Chem. Vap. Deposition* **14**, 339 (2008).
- [65] Saha, N. and Tompkins, H. *J. Appl. Phys.* **72**, 3072 (1992).
- [66] Cui, X., Ma, M., Zhang, W., Yang, Y., and Zhang, Z. *Electrochemistry Communications* **10**, 367 (2008).
- [67] Sauthier, G., Ferrer, F., Figueras, A., and Gyorgy, E. *Thin Solid Films* **519**, 1464 (2010).
- [68] Sauthier, G., Gyorgy, E., and Figueras, A. *J. Mater. research* **23**, 2340 (2008).
- [69] Suda, Y., Kawasaki, H., Ueda, T., and Ohshima, T. *Thin Solid Films* **475**, 337 (2005).
- [70] Suda, Y., Kawasaki, H., Ueda, T., and Ohshima, T. *Thin Solid Films* **453-454**, 162 (2004).
- [71] Okato, T., Sakano, T., and Obara, M. *Phys. Rev. B* **72**, 115124 (2005).
- [72] Sakthivel, S. and Shankar, M. *Water Res.* **38**, 3001 (2004).
- [73] Kubo, W. and Tatsuma, T. *J. of Mater. Chem.* **15**, 3104 (2005).
- [74] Bardos, E., Czili, H., and Horvath, A. *J. of Photochem. Photobiol. A: Chem* **154**, 195 (2003).
- [75] Jin, S. and Shiraishi, F. *Chem. Enj. J.* **97**, 203 (2004).

- [76] Li, F. and Li, X. *Chemosphere* **48**(10), 1103 (2002).
- [77] Einaga, H., Ibusuki, T., and Futamura, S. *Environ. Sci. Technol.* **38** (1), 285 (2004).
- [78] Bavykin, D., Lapkin, A., Plucinsky, P., L.Torrente-Murciano, Friedrich, J., and Walsh, F. *Topics in catalysis* **39**(3-4), 151 (2006).
- [79] Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A., Stout, J., and Gole, J. *Nanoletters* **3**, 1049 (2003).
- [80] Roy, P., Berger, S., and Schmuki, P. *Angew. Int. Ed.* **50**, 2904 (2011).
- [81] Shi, J., Sun, C., Starr, M., and Wang, X. *Nanoletters* **11**, 624 (2011).
- [82] Martinez-Ferrero, E., Sakatani, Y., Boissiere, C., Grosso, D., Fuertes, A., Fraxedas, J., and Sanchez, C. *Adv. Funct. Mat.* **17**, 3348 (2007).
- [83] Aguado-Serrano, J. and Rojas-Cervantes, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **88**, 205 (2006).
- [84] Chrisey, D. and Hubler, G. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films.* Wiley-Interscience.
- [85] Allmen, M. V. and Blatter, A. *Laser-Beam Interactions with Materials.*
- [86] Ramsay, W. and Young, S. *J. Chem. Soc.* **45**, 88 (1884).
- [87] Jorge, A., Fraxedas, J., Cantarero, A., Williams, A., Rodgers, J., Attfield, J., and Fuertes, A. *Chem. Mater.* **20**, 1682 (2008).
- [88] Klug, H. and Alexander, L. *X-Ray Diffraction Procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials.* Wiley-Intersciences, 2nd edition, (1974).
- [89] Ploem, J. and Tanke, H. *Introducción to Fluorescence Microscopy.* (1987).
- [90] Horak, D. *Acta Polymer* **47**, 20 (1996).
- [91] *Powder diffraction* *le.* Pennsylvania, USA, (1986).

- [92] Parker, J. and Siegel, R. *Appl. Phys. Lett.* **57** (9), 943 August (1990).
- [93] Zhang, W., He, Y., Zhang, M., Yin, Z., and Chen, Q. *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 912 (2000).
- [94] Matsui, H., Tabata., H., Hasuike, N., Harima, H., and Mizobachi, B. *J. of Applied Physics* **97**, 123511 (2005).
- [95] Chan, C., Bai, H., and Chang, C. *J. of Phys. Chem. C* **111**, 15228 (2007).
- [96] Okato, T., Sakano, T., and Obara, M. *Phys. Rev. B* **72**, 115124 (2005).
- [97] Batzill, M., Morales, E., and Diebold, U. *Phys. Rev. Lett.* , 026103 (2006).
- [98] Valentin, C. D., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., and Giamello, E. *J. of Phys. Chem. B* **109**, 11414 (2005).
- [99] Brenig, S. *Amorphous and Liquid Semiconductor*. Taylor and Francis Ltd, (1974).
- [100] Qiang, C. and Hong-Hong, C. *Chin. Phys.* **13**(12), 2121 (2004).
- [101] N.Serpone, Lawless, D., and Khairutdinov, R. *J. of Phys. Chem.* **99**, 16646 (1995).
- [102] Dunnill, C. and Parkin, I. *Dalton trans.* **40**, 1635 (2011).
- [103] Beus, L. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [104] Barykin, D., frierich, J., and Walsh, F. *Adv. Mater.* **18**, 2807 (2006).
- [105] Matsui, H., Tabata., H., Hasuike, N., Harima, H., and Mizobachi, B. *Langmuir* **24**, 2695 (2008).
- [106] Gyorgy, E., del Pino, A. P., Sauthier, G., Figueras, A., Alsina, F., and Pascual, J. *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5246 (2007).
- [107] Li, Y., Saki, T., Shimizu, Y., and Koshizaki, N. *J. of Am. Chem. Soc.* **130**, 14755 (2008).

- [108] Kim, I., Rothschild, A., Yang, D., and Tuller, H. *Sensors and actuators B* **130**, 9 (2008).
- [109] Kim, I., Rothschild, A., Hyodo, T., and Tuller, H. *Nanoletters* **6**, 193 (2006).
- [110] Martín-Palma, R., Manso-Silván, M., Lakhtakia, A., and Pantano, C. *Materials Letters* **63**, 197 (2009).
- [111] Denkov, N., Kralchevsky, P., and Ivanov, I. *J Dispersion Sci. Technol.* **18**, 577 (1997).
- [112] Bullen, H. and Garrett, S. *Nanoletters* **2**, 739 (2002).
- [113] Li, B., Fang, X., Koshizaki, N., Sasaki, T., li, L., Gao, S., Shimizu, Y., Bando, Y., and Golberg, D. *Adv. Funt. Mater.* **19**, 2467 (2009).
- [114] Wang, G., Lan, W., Han, G., Wang, Y., Su, Q., and Liu, X. *J. of Alloys and Compounds* **509**, 4150 (2011).
- [115] Rodriguez, J., Gomez, M., Ederth, J., Niklasson, G., and granqvist, C. *Thin Solid Films* **365**, 119 (2000).
- [116] You, X., Chen, F., Zhang, J., and Anpo, M. *Catalysis Letters* **102**, 247 (2005).
- [117] subramanian, V., Wolf, E., and Kamat, P. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11439 (2001).
- [118] Gonzalo, J., Serna, R., Solis, J., Babonneau, D., and Afonso, C. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 3001 (2003).
- [119] Barnes, J., Petford-Long, A., Doole, R., Serna, R., Gonzalo, J., Suarez-Garcia, A., Afonso, C., and Hole, D. *Nanotechnology* **13**, 465 (2002).
- [120] Keller, D. *Surf. Sci.* **253**, 253 (1991).
- [121] Hulteen, C., Treichel, D., Smith, M., Duval, M., jensen, T., and Duyne, R. V. *J. of Phys. Chem. B* **103**, 3854 (2002).
- [122] Marzan, L. *Mater. Today* **7**, 26 (2004).

- [123] Mathew, M., Jayakrishnan, R., Kumar, P. R., Kartha, C. S., and Vijayakumar, K. *J. of Appl. Phys.* **100**, 033504 (2006).
- [124] R.Romand, Roubin, M., and Deloume, J. *J. Solid. State. Chem.* **25**, 59 (1978).
- [125] Seah, M., Smith, G., and Anthony, M. *Surf. Interface Anal.* **15**, 293 (1990).
- [126] Kreibig, U. and Vollmer, M. *Springer* (1995).
- [127] Schaadt, D., Feng, B., and Yu, E. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005).
- [128] Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M., Giersig, M., and Ung, T. *J. Mater. Chem.* **10**, 1259 (2000).
- [129] Roth, S. V., Walter, H., Burghammer, M., Riekel, C., Lengeler, B., C.Schroeder, Kuhlmann, M., Walther, T., Sehrbrock, A., Domnick, R., and P.Muller-Buschbaum. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021910 (2006).
- [130] Zhang, J., Xiao, L., Cong, Y., and Anpo, M. *Top. Catal.* **47**, 122 (2008).
- [131] Liu, Z., Guo, B., Hong, L., and Jiang, H. *J. of Photochem. Photobiol. A Chem.* **172**, 81 (2005).
- [132] Hu, C., Peng, T., Hu, S., Nie, Y., Zhou, X., Qu, J., and He, H. *J. of Am. chem. Soc.* **132**, 857 (2010).
- [133] Hirakawa, T. and Kamat, P. *J. of Am. chem. Soc.* **127**, 3928 (2005).
- [134] Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., Murakami, H., Ohki, Y., Yoshida, N., and Watanabe, T. *J. of Am. chem. Soc.* **130**, 1676 (2002).
- [135] Rybczynski, J., Ebels, U., and Giersig, M. *Colloids and Surfaces A* **219**, 1 (2003).
- [136] Bullen, H. and Garrett, S. *Nanoletters* **2**, 739 (2002).
- [137] Ma, W., Hesse, D., and Gösele, U. *Small* **1**, 837 (2005).

- [138] Hassini, A., Sakaib, J., Santiso, J., and Hong, N. H. *Physics letter A* **372**, 3299 (2008).
- [139] R.P. Vitiello, J. M., Ghicov, A., Tsuchiya, H., Dick, L., and Schmuki, P. *Electrochemistry Communications* **8**, 544 (2006).
- [140] Krebs, F. *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **93**, 394 (2009).
- [141] Lira-Cantu, M. and Krebs, F. *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **90**, 2076 (2006).
- [142] Lira-Cantu, M., Krebs, F., Gomez-Romero, P., and Yanagida, S. *MRS Spring Meeting proc.* (2008).
- [143] Olson, D., Shaheen, S., Collins, R., and Ginley, D. *J. of Phys. Chem. C* **111**, 16670 (2007).

## Apéndice A

# Preparación de capas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ por amonolisis

La preparación de las capas delgadas o nanoestructuradas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  por PLD nos ha permitido realizar el estudio de las propiedades estructurales, ópticas, químicas y fotocatalíticas del material en condiciones controladas. Un paso importante sería la obtención de capas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  por técnicas fácilmente escalables. En este capítulo, se ha estudiado la preparación de capas delgadas y macroporosas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno por amonolisis. Una parte de las capas de  $\text{TiO}_2$  estudiadas en este capítulo han sido preparadas por técnicas sol-gel a partir de una solución constituida de etanol (96 %), un precursor de titanio (isopropóxido de titanio) y acetil acetona que se ha depositado sobre un substrato de vidrio o cuarzo mediante spin-coating. La fase de descomposición del precursor y de cristalización del  $\text{TiO}_2$  se ha realizado con un tratamiento térmico a 500 °C en aire [138]. Las capas preparadas a partir de este protocolo son cristalinas (fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa) y presentan actividad fotocatalítica bajo iluminación UV.

Para obtener capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno, se han realizado diferentes tipos de experimentos:

- a) Se han realizado tratamientos térmicos en atmósfera de amoníaco a las capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas con el protocolo descrito antes. Estos tratamiento de amonolisis se han efectuado sobre capas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  (tratadas en aire a una tempe-

ratura de 500 °C) o directamente sobre las capas del precursor en etanol depositado sobre el substrato sin tratamiento térmico previo en aire.

- b) Se han realizado tratamientos de amonolisis sobre capas de  $\text{TiO}_2$  macroporosas obtenidas por PLD y con moldes de esferas de poliestireno. La porosidad inducida por el crecimiento sobre las esferas de poliestireno facilita la inserción del nitrógeno en todo el volumen del material.

## A.1. Sol-gel

### A.1.1. Amonolisis en dos etapas

El tratamiento de amonolisis se ha aplicado a las capas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ -anatasa obtenidas por sol-gel a partir del protocolo descrito antes. La solución del precursor de titanio en etanol depositada sobre el substrato ha sido tratada térmicamente en una primera etapa a una temperatura de 500 °C en aire para obtener una capa cristalina de óxido de titanio y en una segunda etapa en atmósfera de amoníaco para realizar el dopaje de las capas. Se ha estudiado la relación entre la temperatura a la que se produce la reacción de amonolisis y la composición química y la estructura del material producido.

La figura A.1 representa el espectro XPS de la zona N1s de las capas de  $\text{TiO}_2$  tratadas durante 4 horas en aire a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento térmico durante 4 horas con flujo de 110  $\text{cm}^3/\text{min}$  de amoníaco a una temperatura de 450, 500 y 550 °C. Las muestras preparadas a 450 y 500 °C no presentan el pico situado a 396 eV significando que no hay nitrógeno sustitucional en las estructuras, probablemente debido a las bajas temperaturas utilizadas ya que la disociación del amoníaco empieza a una temperatura de 500 °C [86, 87]. Cuando se incrementa la temperatura del tratamiento térmico hasta 550 °C se detecta la presencia de nitrógeno enlazado al titanio en la estructura anatasa (pico a 396 eV). La cantidad de nitrógeno enlazado estimada es de 0.5 % atómico.

Para comprobar si la presencia de nitrógeno enlazado con el titanio detectado tiene influencia sobre las propiedades estructurales del material dopado, se ha estudiado la cris-

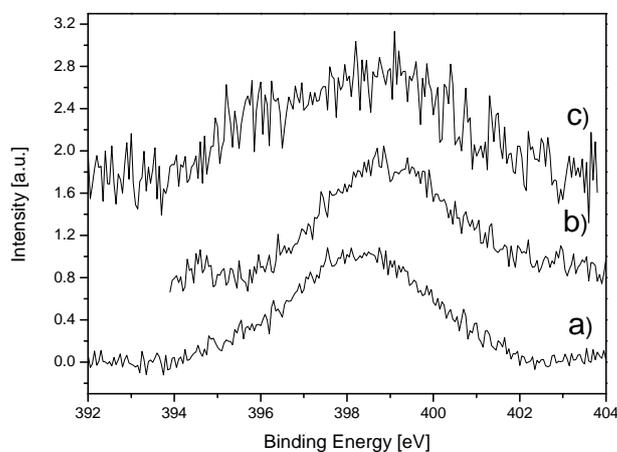


Figura A.1: Espectros XPS del elemento nitrógeno de las capas tratadas durante 4 horas en aire a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento térmico durante 4 horas con flujo de 110 cm<sup>3</sup>/min de amoníaco a una temperatura de 450 (a), 500 (b) y 550 °C (c.)

talinidad de las capas por XRD. La figura A.2 representa el patrón de difracción de una capa de TiO<sub>2</sub> tratada en aire durante 4 horas a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento térmico durante 4 horas con un flujo de 110 cm<sup>3</sup>/min de amoníaco a una temperatura de 550 °C (Fig. A.2 a). Para poder comparar, se adjunta el patrón de una capa tratada con aire durante 4 horas a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento durante 4 horas en aire a una temperatura de 550 °C (Fig. A.2 b). Los dos difractogramas presentan picos a 25.3° y 47.8° que corresponden a las reflexiones 101 y 200 de la fase TiO<sub>2</sub>-anatasa. La relación de intensidad entre los picos indica que no hay orientación preferencial. No se observan cambios en la posición angular de la muestra tratada en amoníaco respecto al material tratado en aire indicando que el volumen del material no ha sido afectado por el tratamiento térmico en amoníaco y que no ha habido sustitución del oxígeno por el nitrógeno en el volumen del material.

La figura A.3 representa el espectro de absorción de las capas tratadas durante 4 horas en aire a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento térmico durante 4 horas

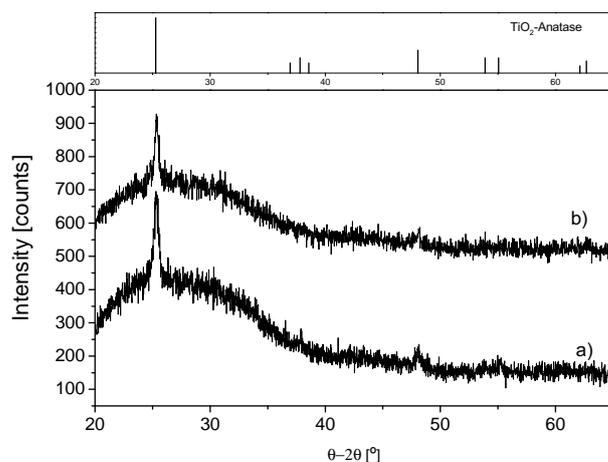


Figura A.2: Patrones de difracción de las capas de  $\text{TiO}_2$  tratadas durante 4 horas en aire a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  seguido, o de un tratamiento térmico durante 4 horas en flujo de amoníaco de  $110\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  (a) o de un tratamiento térmico de 4 horas en aire a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  (b)

en flujo de amoníaco de  $110\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$  o de un tratamiento térmico de 4 horas en aire a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ . No se observan diferencias entre los espectros lo que confirma la hipótesis que el volumen del material no ha sido modificado por la reacción de amonolisis y que el nitrógeno enlazado con el titanio detectado por XPS está presente únicamente en la superficie.

Para comprobar esta hipótesis, se han realizado medidas de XPS con erosión. En la tabla A.1, se representa los valores de la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio en función de la profundidad de erosión en una capa tratada durante 4 horas en aire a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  seguido de un tratamiento térmico de 4 horas en flujo de amoníaco de  $110\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ .

La concentración del nitrógeno enlazado desaparece cuando se analiza el volumen del material. La presencia de este gradiente de nitrógeno en las capas de  $\text{TiO}_2$  confirma que el volumen del material no ha sido dopado con nitrógeno lo que explica la falta de cambio en la estructura y en las propiedades ópticas del material.

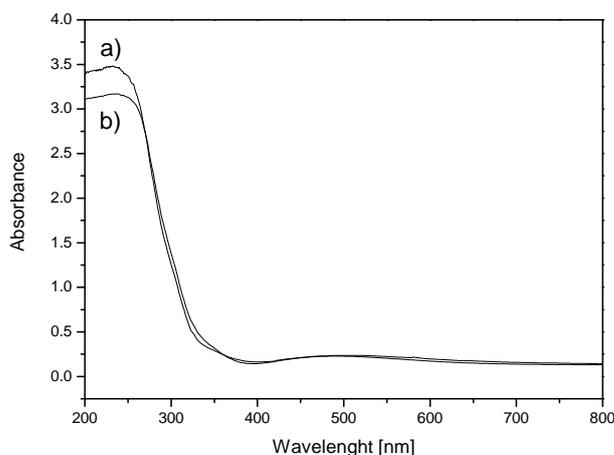


Figura A.3: Espectros de absorbancia de las capas de  $\text{TiO}_2$  tratadas durante 4 horas en aire a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  seguido, o de un tratamiento térmico durante 4 horas en flujo de amoníaco de  $110\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (a), o de un tratamiento térmico de 4 horas en aire a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (b)

Las capas obtenidas después del primer tratamiento térmico en aire son cristalinas y densas. El hecho de tener capas densas podría ser la razón por la cual las capas se dopan únicamente en la superficie ya que la temperatura de reacción es relativamente baja y no permite la difusión del nitrógeno en la estructura cristalina. Un aumento de la temperatura permitiría una mejor incorporación del nitrógeno debido a una mejor difusión en el material pero favorecería la formación de la fase rutilo (fase de alta temperatura) que tiene menos actividad fotocatalítica. En la bibliografía existen diferentes ejemplos de obtención de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno preparado por amonólisis pero, en todos los casos, se trataban de muestras que se encontraban en forma de polvo [52], nanotubos [139] o material poroso [82] lo que permite en todos los casos obtener un dopaje más homogéneo. Para poder realizar el dopaje a relativamente baja temperatura, se ha pensado en 2 posibilidades:

- a) Realizar el tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco directamente con la capa de precursor depositada sobre el substrato por spin coating sin hacer el primer tra-

Profundidad de erosión (nm)	Concentración en nitrógeno enlazado (% atómico)
0	0,5
5	0,2
10	0
20	0
50	0

Tabla A.1: Relación entre la concentración (% atómico) en nitrógeno enlazado con el titanio en función de la profundidad de erosión en las capas de  $TiO_2$  a las que se ha realizado un tratamiento térmico de 4 horas en aire a una temperatura de 500 °C seguido de un tratamiento térmico de 4 h a una temperatura de 550 °C en flujo de amoníaco de 110  $cm^3/min$ .

tamiento térmico en aire (amonolisis en una etapa). La capa que se introduce en el horno está en estado de gel lo que podría facilitar la introducción del nitrógeno en toda la estructura.

- b) Realizar el tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco con muestras porosas.

### A.1.2. Amonolisis en una etapa

La figura A.4 representa los patrones de difracción de las muestras preparadas en flujo de amoníaco de 240  $cm^3/min$  a temperatura de 500, 550 y 600 °C durante 4 horas directamente a partir de las capas del precursor de titanio en etanol. La capa preparada a 500 °C presenta las reflexiones 101 y 200 de la estructura  $TiO_2$ -anatasa sin orientación preferencial. La capa preparada a 550 °C es amorfa y la capa crecida a 600 °C presenta picos de baja intensidad situados a 37 y 43.3° que podrían corresponder a las reflexiones 111 y 200 de la fase TiN cúbica. Estos picos están un poco desplazados hacia ángulos más elevados respecto al material bulk (36.6 y 42.6°). Este fenómeno podría venir de la presencia de oxígeno en la estructura del TiN. La presencia de TiN en el volumen del material nos

indica que la cantidad de nitrógeno incorporada es muy importante. Con el objetivo de obtener el material cristalizado en la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa, se ha estudiado la influencia de la reducción del flujo de amoníaco en las propiedades estructurales del material manteniendo la temperatura a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ya que a temperaturas más altas, la nitruración es demasiado importante y a temperaturas inferiores, la nitruración no se efectúa.

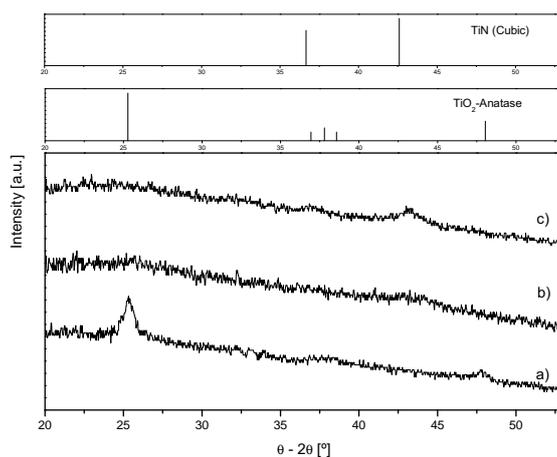


Figura A.4: Patrones de difracción de las capas preparadas en flujo de amoníaco de  $240\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $500$  (a),  $550$  (b) y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (c) durante 4 horas.

La figura A.5 representa los patrones de difracción de las muestras preparadas en diferentes flujo de amoníaco a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas. A parte de la muestra preparada en flujo de amoníaco de  $240\text{ cm}^3/\text{min}$  que es amorfa, todas la muestras preparadas en flujo de amoníaco de  $180$ ,  $130$  y  $80\text{ cm}^3/\text{min}$  presentan un pico cerca de  $25.2^\circ$  característico de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa. Como la intensidad del pico aumenta con la disminución del flujo de amoníaco, podemos concluir que la cristalinidad de las capas aumenta con la disminución del flujo de amoníaco, probablemente debido a una menor introducción del nitrógeno en la estructura de la anatasa. Para comprobar la presencia de nitrógeno enlazado al titanio y determinar su concentración, se han realizado medidas de XPS.

La figura A.6 representa el espectro XPS de la zona del nitrógeno para las muestras

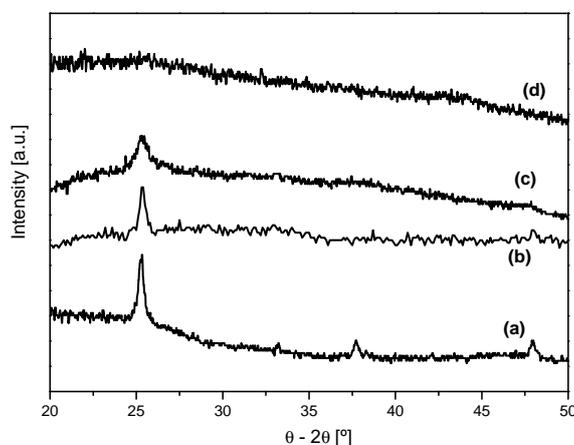


Figura A.5: Patrones de difracción de las capas preparadas con flujos de amoníaco de 80 (a), 130 (b), 180 (c) y 240 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de 550 °C durante 4 horas.

tratadas con diferentes flujos de amoníaco a una temperatura de 550 °C durante 4 horas. Podemos ver que para las muestras preparadas con flujo de amoníaco de 130, 180 y 240  $\text{cm}^3/\text{min}$  tenemos presencia de nitrógeno enlazado con el titanio (pico a 396 eV) así como presencia de nitrógeno quimisorbido en la superficie del material (pico a 400 eV). La relación entre el nitrógeno enlazado y el quimisorbido aumenta con el flujo de amoníaco aplicado durante el tratamiento térmico. Para la muestra preparada en un flujo de amoníaco de 80  $\text{cm}^3/\text{min}$ , solo se detecta el pico situado a 400 eV significando que la muestra no se ha dopado. A partir de los espectros XPS, se ha determinado la concentración en nitrógeno en cada una de las muestras (Tabla A.2). La concentración en nitrógeno enlazado con el titanio es muy baja para la muestra crecida en 130  $\text{cm}^3/\text{min}$  de amoníaco pero aumenta muy rápidamente con el flujo de amoníaco. Los valores de concentración obtenidos para los dos flujos más importantes son muy elevados y no están en consonancia con los resultados obtenidos a partir de la XRD. En efecto, cantidades de nitrógeno tan importantes tendrían que introducir fuertes cambios en la estructura cristalina del material e inducir la amorfización del material. Aunque se detecta una pérdida de cristalinidad para estas dos capas, la estructura cristalina sigue siendo la de  $\text{TiO}_2$ -anatasa

Flujo ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Concentración en nitrógeno (% atómico)
80	0
130	0,4
180	16
240	26,8

Tabla A.2: Relación entre el flujo de amoníaco y la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio en las capas preparadas a una temperatura de 550 °C durante 4 horas.

significando que el volumen del material no ha sufrido grandes alteraciones y que la concentración del nitrógeno enlazado con el titanio es mucho menor que la detectada en la superficie. Esta probable diferencia entre el valor de la concentración de nitrógeno en la superficie y el volumen puede venir del hecho de que el tratamiento térmico aplicado a la solución de precursor depositada sobre el substrato se realiza durante 4 horas lo que da tiempo densificarse al material. Una vez denso, la nitruración se realiza únicamente en la superficie.

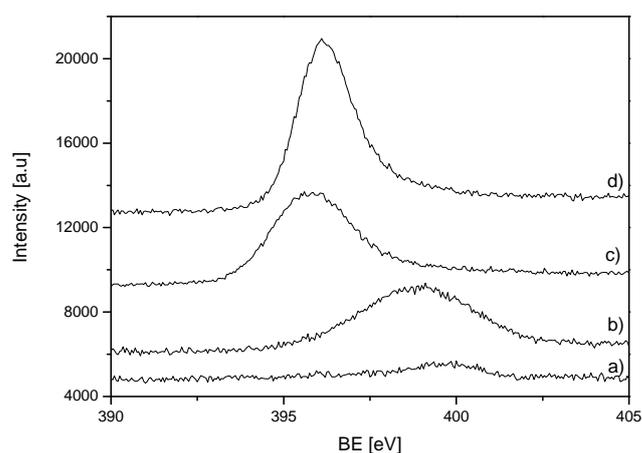


Figura A.6: Espectros XPS del pico N1s de las capas preparadas en flujos de amoníaco de 80 (a), 130 (b), 180 (c) y 240 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$  durante 4 horas a una temperatura de 550 °C.

La figura A.7 representa los espectros de absorción UV visible de las capas preparadas en diferentes flujos de amoníaco a una temperatura de 550 °C durante 4 horas. Podemos ver que las muestras preparadas en flujos de 80 y 130  $cm^3/min$  presentan el espectro típico del  $TiO_2$  sin dopar con un frente de absorción situado cerca de 360 nm. Para la muestra preparada en 80  $cm^3/min$ , es un comportamiento normal ya que no se ha detectado nitrógeno enlazado con el titanio. Para la muestra preparada a 130  $cm^3/min$  (que presenta una concentración de nitrógeno enlazado con el titanio de 0.4 % en la superficie), el hecho de no observar cambios respecto a una muestra sin dopar confirma que el volumen del material no se ha dopado y que el espesor de la capa superficial que esta dopada es tan delgada que su contribución en el espectro de absorbancia es nula. Las muestras crecidas con flujos de 180 y 240  $cm^3/min$  presentan absorción en el visible y el desplazamiento del frente de absorción aumenta con el flujo de amoníaco. Estos resultados significan que para los flujos más altos de amoníaco, ha habido suficiente sustitución de oxígeno por nitrógeno en el volumen del material cuando se encuentra en forma de gel para inducir absorción en el visible. Luego, el material se densifica y la nitruración se realiza únicamente en la superficie.

La figura A.8 representa la variación de la intensidad luminosa emitida por las capas de PMMA con PDI depositadas sobre las capas de  $TiO_2$  preparadas por sol-gel y tratadas directamente a una temperatura de 550 °C durante 4 horas en flujo de amoníaco de 240, 180, 130 y 80  $cm^3/min$  bajo iluminación UV y visible. Bajo iluminación UV la capa preparada con flujo de amoníaco de 240  $cm^3/min$  no presenta actividad lo que era esperable ya que la capa es amorfa. La muestra preparada en flujo de amoníaco de 180  $cm^3/min$  presenta actividad aunque es muy leve, debido probablemente a la fuerte concentración de nitrógeno en la superficie que podría formar un material (amorfo) que no tiene actividad fotocatalítica y que podría actuar de barrera para los fotoportadores generados por el volumen del material. De todas maneras, se puede suponer, a partir del espectro de absorción de esta muestra (que presenta un frente de absorción muy desplazado hacia el visible), que el volumen de la muestra está igualmente muy dopado (aunque menos que la superficie), indicando que la cantidad de fotoportadores generados por el volumen y que no sufren procesos de recombinaciones es bajo. La muestra preparada en flujo de amoníaco de 130

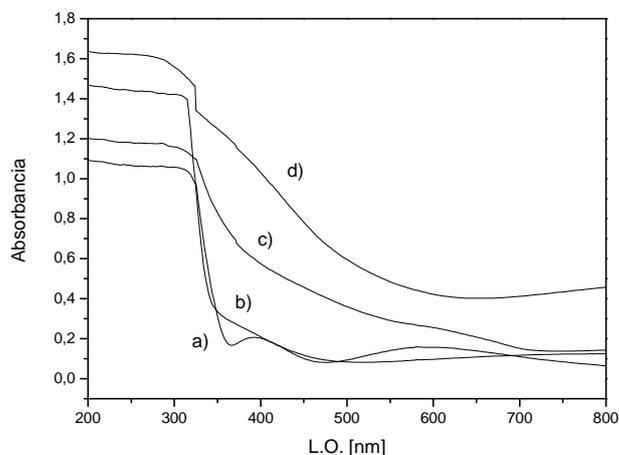


Figura A.7: Espectros de absorción de las capas preparadas durante 4 horas a una temperatura de 550 °C durante 4 horas con flujos de amoníaco de 80 (a), 130 (b), 180 (c) y 240 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

$\text{cm}^3/\text{min}$  tiene actividad fotocatalítica aunque menor que la capa no dopada (preparada en  $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). La disminución de la actividad fotocatalítica de esta muestra respecto a la muestra no dopada puede venir de la presencia del nitrógeno presente en la superficie. Los resultados obtenidos con el PLD nos indican que incluso dopajes muy leves son suficientes para disminuir la actividad fotocatalítica de las muestras bajo iluminación UV. Bajo iluminación visible podemos comprobar que solamente la muestra preparada con flujo de amoníaco de  $130 \text{ cm}^3/\text{min}$  tiene actividad. La actividad detectada es muy leve y viene probablemente de la zona superficial ya que las propiedades ópticas del material y el dopaje muy débil detectado en la superficie indican que el volumen no está dopado. En el caso de las muestras preparadas en alto flujo de amoníaco ( $240$  y  $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), la falta de actividad podría venir de la posible parte amorfa presente en la superficie debido a las altas concentraciones de nitrógeno presentes. En el caso de la muestra preparada en  $80 \text{ cm}^3/\text{min}$  de amoníaco, no se esperaba actividad ya que no se ha detectado nitrógeno enlazado con el titanio.

Para minimizar el efecto de la nitruración de la superficie de las capas y así obtener

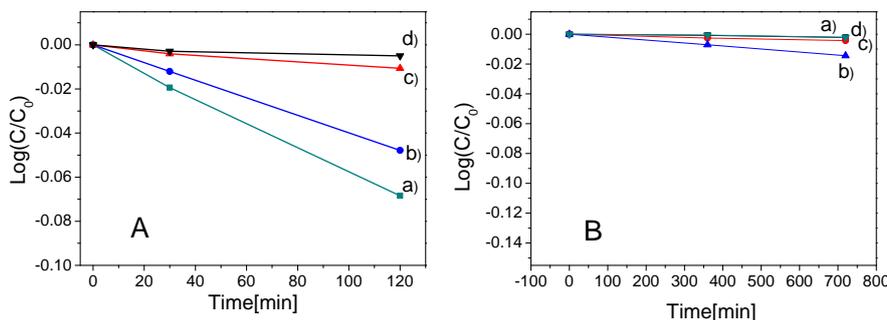


Figura A.8: Representación de la variación de la intensidad luminosa emitida por una capa de PMMA con PDI depositadas sobre las capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas por sol-gel y tratadas directamente a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas con flujo de amoníaco de 80 (a), 130 (b), 180 (c) y 240 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$  bajo iluminación UV (A) y visible (B).

un dopaje más homogéneo en todo el volumen, se ha decidido disminuir el tiempo de reacción de amonolisis. La figura A.9 representa los patrones de difracción de las muestras preparadas con flujo de amoníaco de  $180\text{ cm}^3/\text{min}$  a temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4, 2 y 1 hora. Todos los difractogramas presentan picos cerca de  $25.3^\circ$  y  $48^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101 y 200 de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa sin orientación preferencial.

La figura A.10 representa el espectro XPS de la zona N1s de las capas preparadas en flujo de amoníaco de  $180\text{ cm}^3/\text{min}$  a temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4, 2 y 1 hora. Se observa la presencia de los picos a 396 eV y 400 eV en todas las muestras. La intensidad del pico del nitrógeno a 396 eV disminuye con el tiempo de reacción lo que traduce una disminución de la concentración del nitrógeno enlazado con el titanio (Tabla A.3) que baja de 16 % para la muestra preparada en 4 horas hasta 0.9 % para la muestra preparada en 1 hora.

La figura A.11 representa el espectro de absorbancia UV-visible de las muestras preparadas con flujo de amoníaco de  $180\text{ cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4, 2 y 1 hora y del espectro de una muestra no dopada preparada en aire durante 4 horas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Con la disminución del tiempo de reacción de amonolisis, se reduce también la absorción de las muestras en el visible confirmando la menor incorporación del nitrógeno

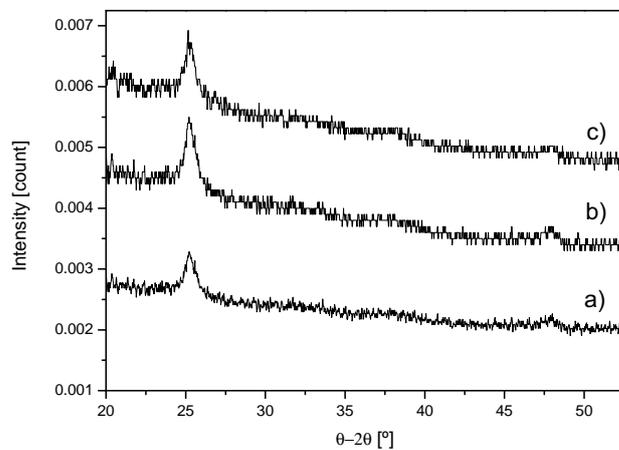


Figura A.9: Patrones de difracción de las muestras preparadas en flujo de amoníaco de 180  $\text{cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de 550 °C durante 1 (a), 2 (b) y 4 (c) horas.

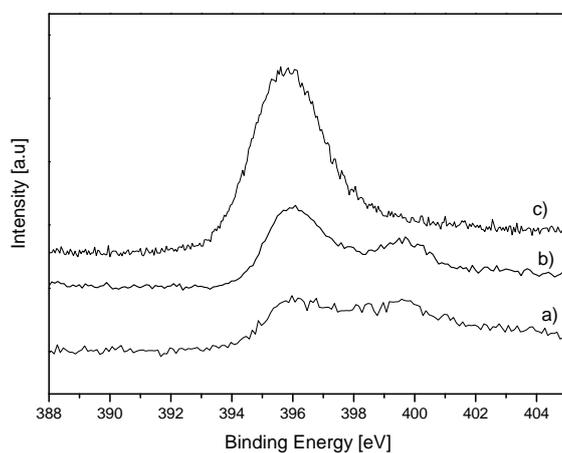


Figura A.10: Espectros XPS del pico N1s de las capas crecidas con flujo de amoníaco de 180  $\text{cm}^3/\text{min}$  a una temperatura de 550 °C durante 1 (a), 2 (b) y 4 (c) horas.

Tiempo (hora)	Concentración en N (% atómico)
1	0.9
2	1.4
4	16

Tabla A.3: Relación entre el tiempo de tratamiento a una temperatura de 500 °C en flujo de amoníaco de 180 cm<sup>3</sup>/min y la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio en la capa.

en la estructura.

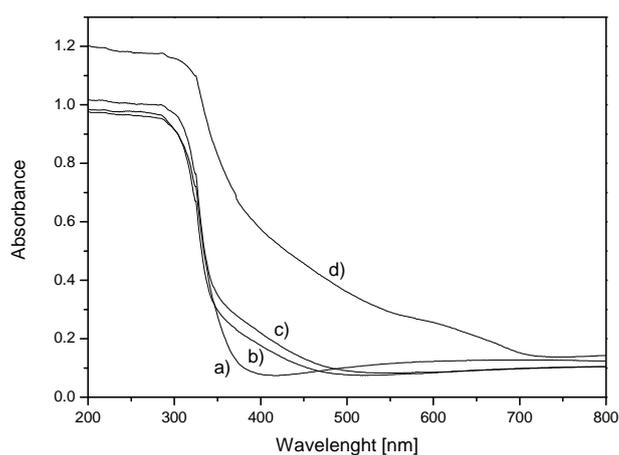


Figura A.11: Espectros de absorción UV-visible de las capas preparadas en flujo de amoníaco de 180 cm<sup>3</sup>/min a una temperatura de 550 °C durante 4 (d), 2 (c) y 1 (b) hora y de una referencia preparada en aire durante 4 horas a una temperatura de 550 °C (a) bajo iluminación UV (A) o visible (B).

La figura A.12 representa la variación de la intensidad luminosa emitida por una capa de PMMA + PDI depositada sobre capas de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno preparadas por sol-gel y tratadas a una temperatura de 550 °C directamente en flujo de amoníaco de 180 cm<sup>3</sup>/min durante 4, 2 y 1 hora bajo iluminación UV y visible y sobre una capa de TiO<sub>2</sub>

sin dopar tratada en aire durante 4 horas a 550 °C. Bajo iluminación UV, podemos ver que la muestra tratada en aire y las muestras tratadas durante 1 y 2 horas en flujo de amoníaco tienen actividad fotocatalítica. Las muestras dopadas tienen menos actividad probablemente debido a la presencia de nitrógeno en la estructura que introduce defectos, aumentando las probabilidades de recombinación de las cargas. Bajo iluminación visible, podemos ver que las únicas muestras que presentan actividad son las muestras tratadas en flujo de amoníaco durante 1 y 2 horas (Fig. A.12 B (c y b) respectivamente).

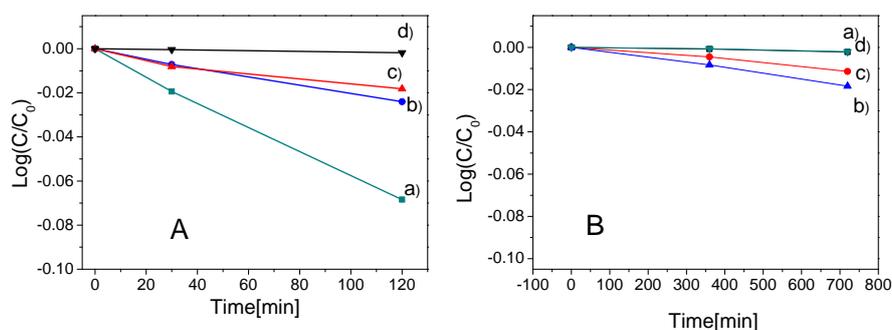


Figura A.12: Variación de la intensidad luminosa emitida por una capa de PMMA + PDI depositada sobre capas de TiO<sub>2</sub> no dopadas (a) y dopadas con nitrógeno y tratadas a una temperatura de 550 °C directamente en flujo de amoníaco de 180 cm<sup>3</sup>/min durante 4 (d), 2 (c) y 1 (b) hora bajo iluminación UV (A) y visible (B)

Debido a las dificultades para dopar con nitrógeno de manera uniforme disminuyendo la diferencia de concentración de nitrógeno en la superficie y el volumen de las capas, se ha decidido aplicar el tratamiento de amonólisis a capas macroporosas de TiO<sub>2</sub>. Se espera que al tener porosidad, la difusión del amoníaco en el material será más fácil y el dopaje se podrá realizar de manera más homogénea.

## A.2. Material poroso

### A.2.1. Dopaje de las capas de $TiO_2$

Como material poroso, se han utilizado las capas de  $TiO_2$  depositadas sobre una monocapa de esferas de PS. En este caso la evaporación mediante radiación láser se realiza únicamente con el objetivo de obtener las capas macroporosas de  $TiO_2$ . El dopaje se realiza a posteriori con la reacción de amonolisis.

Se ha depositado  $TiO_2$  sobre un substrato preparado con un molde de esferas de PS irradiando un blanco de  $TiO_2$  con 2000 pulsos láser a temperatura ambiente. Se puede realizar un tratamiento térmico en aire a estas capas con el objetivo de cristalizar el material depositado.

En un primer tiempo, se ha estudiado la relación entre el estado de la muestra (amorfa o cristalina) cuando se realiza el tratamiento de amonolisis y sus propiedades estructurales y químicas. En la figura A.13 A se presenta los diagramas de difracción de rayos X de una capa sometida a un tratamiento térmico de 1 hora a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en aire (que servirá de referencia), en amoníaco (en  $180\text{ cm}^3/\text{min}$  durante 1 hora a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) y una capa sometida primero a un tratamiento térmico en aire (1 hora a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) y luego en amoníaco (en  $180\text{ cm}^3/\text{min}$  durante 1 hora a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ). La muestra preparada en aire presenta el difractograma típico de la estructura  $TiO_2$ -anatasa sin orientación preferencial. Las dos muestras sometidas a reacciones de amonolisis presentan difractogramas muy diferentes:

- . la muestra crecida en aire primero es cristalina y tiene la estructura de  $TiO_2$ -anatasa. No se observa variación entre la intensidad, la posición y la anchura de los picos respecto a la muestra directamente tratada en aire lo que nos indica que el nitrógeno no se ha incorporado al volumen del material.
- . la muestra sometida únicamente a reacción de amonolisis es amorfa lo que podría indicar una concentración alta de nitrógeno en todo el volumen del material lo que impide su cristalización.

La diferencia entre las muestras se puede explicar a partir del estado de la muestra antes del tratamiento de amonolisis ya que en un caso, se trata de una muestra ya cristalina

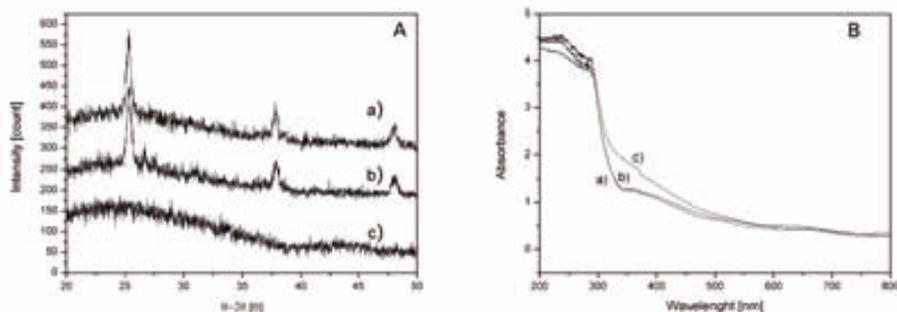


Figura A.13: Patrones de difracción (A) y espectro de absorbancia (B) de las muestras de TiO<sub>2</sub> preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de TiO<sub>2</sub> con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente en atmósfera de aire (a) o amoníaco (180 cm<sup>3</sup>/min) (c) o aire y luego amoníaco (180 cm<sup>3</sup>/min) (b).

y en el otro caso, una capa amorfa. Hemos visto que cuando se realiza un tratamiento térmico en las capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> depositadas en frío, hay una reducción de volumen debido a una densificación del material. Al ser más densas, la porosidad de las capas disminuye. La introducción de nitrógeno se realiza más fácilmente durante el tratamiento de amonólisis de las capas nanoestructuradas sin el tratamiento térmico previo en aire.

La figura A.13 B representa los espectros de absorción UV-visible de estas capas. Las dos capas cristalinas presentan el mismo espectro con un frente de absorción situado cerca de los 360 nm cuando la muestra tratada directamente en amoníaco presenta una zona de absorción en el visible (hasta 450 nm). Estas observaciones confirman el hecho de que el nitrógeno se introduce más fácilmente en la capa de TiO<sub>2</sub> amorfa en comparación con la capa cristalina.

Para corroborar estos resultados, se han realizado medidas de XPS con erosión en el que se ha seguido la evolución de la concentración de nitrógeno detectado a 396 eV con el tiempo de erosión (Fig. A.14). La muestra tratada en aire primero presenta nitrógeno solamente en la superficie (del orden de 2.1 %) confirmando que el volumen del material no ha sido dopado. La muestra directamente tratada en atmósfera de amoníaco presenta

una concentración de nitrógeno detectado a 396 eV más uniforme en todo el material (del orden de 1.4 % aunque hay una cantidad mayor en la superficie (1.8 %).

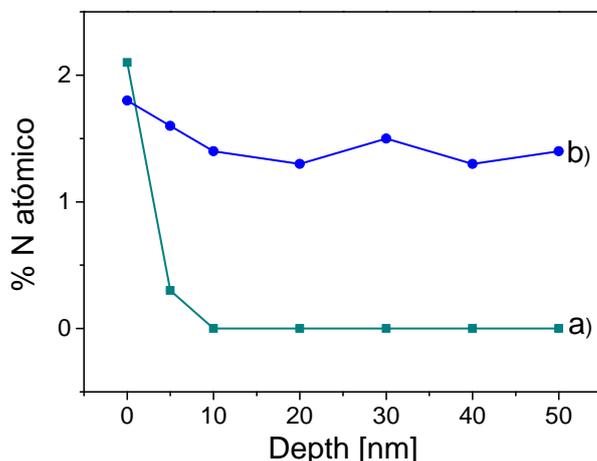


Figura A.14: Evolución de la concentración de nitrógeno enlazado con el titanio en función de la profundidad de erosión de las muestras de  $TiO_2$  preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de  $TiO_2$  con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente en atmósfera de aire (a) o amoníaco ( $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) (c) o aire y luego amoníaco ( $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) (b).

La figura A.15 representa la variación de la intensidad de la luz emitida por las capa de PMMA con PDI depositadas sobre capas de  $TiO_2$  preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de  $TiO_2$  con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente en atmósfera de aire o amoníaco o aire y luego amoníaco bajo iluminación UV (A) y visible (B). Bajo iluminación UV, podemos ver que las muestras tratadas en aire tienen actividad fotocatalíticas mientras la muestra tratada únicamente en amoníaco no, debido al hecho que se trata de una capa amorfa. La muestra tratada primero en aire y luego en amoníaco tiene menos actividad que la muestra de referencia tratada en aire probablemente debido a la incorporación del nitrógeno en la superficie.

Bajo iluminación visible, podemos comprobar que ninguna muestra tiene actividad, probablemente debido a la alta concentración de nitrógeno presente en el material.

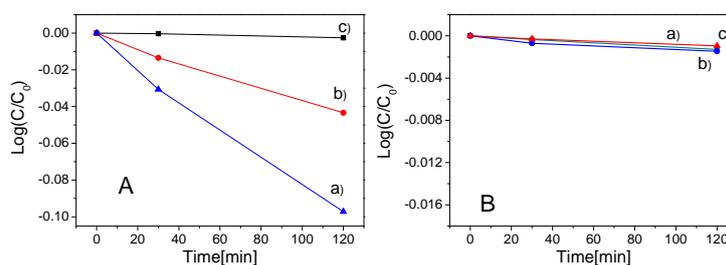


Figura A.15: Representación de la variación de la intensidad de la luz emitida emitida por las capa de PMMA con PDI depositadas sobre capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente en atmósfera de aire(a) o de amoníaco ( $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ )(c) o aire y luego amoníaco ( $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ )(b) bajo iluminación UV (A) y visible (B).

Para intentar obtener capas dopadas con nitrógeno cristalinas, se disminuyó el flujo de amoníaco en el que se realiza la amonólisis. La figura A.16 A representa los patrones de difracción de capas crecidas a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en aire (referencia) (a) o con flujo de amoníaco de 140 (b), 160 (c) y  $180 \text{ cm}^3/\text{min}$  (d).

Con la disminución del flujo de amoníaco, aparecen algunos picos en los patrones de difracción de las capas (Fig. A.16 A) situados a  $25.2$ ,  $36.9$  y  $48^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101, 103 y 200 de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa. Aparecen también picos de baja intensidad situados a  $27.4$  y  $36.1^\circ$  que corresponden a las reflexiones 110 y 101 de la fase  $\text{TiO}_2$ -rutilo. El aumento de la cristalización de las capas al bajar el flujo de amoníaco podría venir de una menor incorporación del nitrógeno en el material. Esta suposición está confirmada por los espectros de absorción de las capas ya que se observa una leve disminución de la zona de absorción en el visible (Fig. A.16 B) al bajar el flujo de amoníaco.

La figura A.17 nos indica que las muestras preparadas con flujos reducidos de amoníaco,  $140$  y  $160 \text{ cm}^3/\text{min}$ , tienen actividad fotocatalítica bajo iluminación UV. La actividad disminuye con el aumento del flujo de amoníaco. Bajo iluminación visible, podemos ver que la muestra preparada en bajo flujo de amoníaco ( $140 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) tiene más actividad

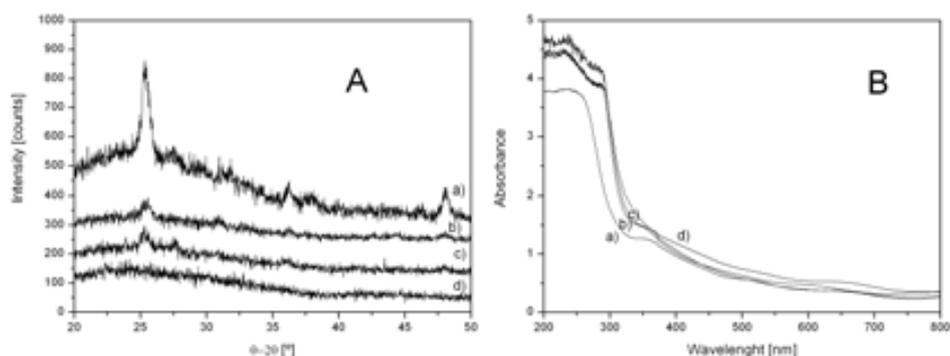


Figura A.16: Patrones de difracción (A) y espectro de absorbancia (B) de las muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en aire (a) o en flujo de amoníaco de 140 (b), 160 (c), 180 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

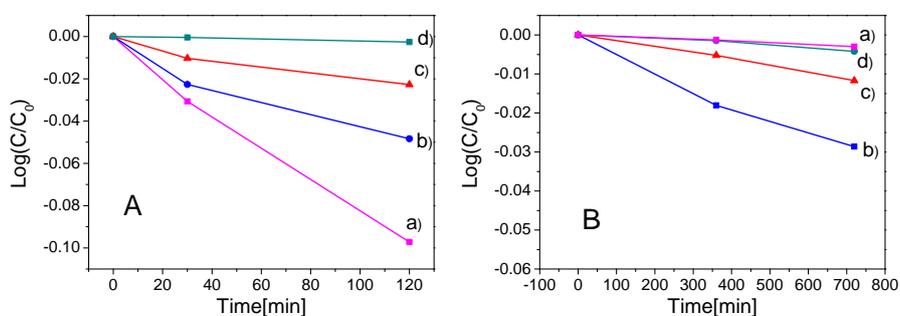


Figura A.17: Representación de la variación de la intensidad de la luz emitida emitida por las capa de PMMA con PDI depositadas sobre capas de  $\text{TiO}_2$  preparadas con un molde de esferas de PS evaporando un blanco de  $\text{TiO}_2$  con 2000 pulsos láser y tratadas térmicamente a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en aire (referencia) (a) o en flujo de amoníaco de 140 (b), 160 (c), 180 (d)  $\text{cm}^3/\text{min}$  bajo iluminación UV (A) y visible (B).

fotocatalítica y que la actividad disminuye cuando se incrementa el flujo a  $160 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La muestra preparada a  $180 \text{ cm}^3/\text{min}$  no tiene actividad fotocatalítica bajo iluminación visible.

### **A.2.2. Conclusiones parciales**

Se ha realizado la nitruración de capas de  $\text{TiO}_2$  a partir de tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco. Se ha observado la presencia de nitrógeno enlazado con el titanio en las capas cuando la temperatura de tratamiento térmico es superior a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La concentración del nitrógeno enlazado se puede controlar a partir de la temperatura del tratamiento térmico y del flujo de amoníaco utilizado. Se ha observado que al utilizar capas densas, la nitruración se realiza sobre todo en la superficie del material. Para obtener niveles de dopaje más homogéneo en todo el volumen de la capa, se han utilizado capas macroporosas. Se han obtenido capas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo iluminación UV y visible.



## Apéndice B

# Preparación de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ para aplicaciones fotovoltaicas

La zona activa de una celda solar de tipo híbrida está constituida por una intercara formada por un semiconductor inorgánico ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdSe}$ ...) y un semiconductor orgánico (moléculas o polímero conductor). Esta intercara se puede encontrar en forma de bi-capas o material nanoestructurado. En las celdas de tipo poliméricas que hemos estudiado, el semiconductor orgánico es un polímero conjugado. En una configuración básica, los dispositivos producen corriente en un circuito externo cuando se produce la disociación del excitón en la intercara óxido-polímero que conduce a la inyección de electrones y su transporte a través del óxido y el transporte de huecos a través del polímero. Tanto el semiconductor orgánico como el inorgánico se seleccionan de tal manera que la banda de conducción del semiconductor inorgánico es inferior en energía a la banda LUMO del semiconductor orgánico permitiendo la transferencia electrónica entre ellos. La eficiencia de conversión de potencia de estos dispositivos ha llegado hasta los 2 % utilizando  $\text{ZnO}$  o nanopartículas de  $\text{CdS}$ . Estos resultados combinados con el bajo precio de estos materiales y su facilidad de manejo para fabricar celdas hacen de este tipo de celdas un sistema muy prometedor [140]. A pesar de estos resultados, existe la necesidad de mejorar la eficiencia y sobre todo la estabilidad de estos dispositivos. Al tener un componente orgánico, el dispositivo sufre una degradación debido a la acción directa del oxígeno. Se ha pensa-

do en encapsular los dispositivos en atmósfera inerte para eludir estos problemas, pero se ha visto que el oxígeno es necesario para el buen funcionamiento de las celdas [26]. Recientemente, se ha reportado que la utilización de  $TiO_2$  dopado con Nb ( $Nb-TiO_2$ ) en una celda solar de tipo sólido en una configuración de bicapa con los polímeros MEH-PPV y P3HT induce una mejor estabilidad cuando se ilumina el dispositivo bajo atmósfera inerte [27, 28]. Aunque en un principio se había asociado la estabilidad obtenida a la presencia del Nb, se ha demostrado que es la presencia de la fase rutilo en la capa de  $TiO_2$  que permite la estabilización de las propiedades fotovoltaicas.

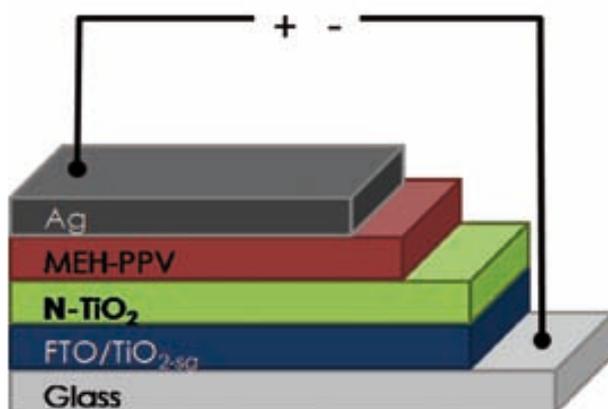


Figura B.1: Representación esquemática de las celdas solares fabricadas a partir de las capas de  $TiO_2$  o  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno.

Por ello, hemos decidido estudiar dispositivos en forma de bi-capas óxidos-polímeros utilizando el  $TiO_2$  dopado con nitrógeno preparado en los capítulos anteriores y estudiar la influencia de la estructura cristalina de la capa de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno o de la concentración de nitrógeno sobre las propiedades fotovoltaicas del dispositivo obtenido. En efecto el reemplazamiento de oxígeno del óxido por nitrógeno y la creación de vacantes de oxígeno asociada podría estabilizar el óxido limitando el número de vacantes que se forman durante el análisis en atmósfera inerte. Las capas de  $TiO_2$  o  $TiO_2$  dopadas se han depositado sobre un sustrato transparente conductor a través del cual se realiza la iluminación. Como polímero conductor, se ha utilizado MEH-PPV y se ha utilizado Ag como segundo contacto (Figura B.1).

En todos los experimentos, las capas de  $TiO_2$  se han preparado por PLD irradiando un blanco de  $TiO_2$  con 4500 pulsos láser a una temperatura de substrato de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y en una atmósfera de 10 Pa. Para la formación del  $TiO_2$  sin dopar, se ha trabajado en atmósfera de oxígeno y para dopar el material con nitrógeno se ha trabajado en una mezcla de oxígeno y nitrógeno.

Las propiedades fotovoltaicas han sido estudiadas a través de las curvas J-V obtenidas imponiendo un voltaje y midiendo la corriente pasando a través del dispositivo bajo iluminación constante. La intersección de la curva con el eje de voltaje indica el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) que es equivalente al voltaje máximo que puede ser obtenido por la celda. La intersección de la curva con el eje de la corriente indica la corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) que es el equivalente a la corriente máxima que puede ser producida por el dispositivo. La potencia máxima que puede ser extraída del dispositivo se obtiene para valores  $V_m$  y  $J_m$  que son inferiores a  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  (Fig. B.2). Se define el fill factor como:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (B.1)$$

y traduce la relación cuadrada de la curva J-V.

Los cambios en estos parámetros (FF,  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ ) han sido utilizados para evaluar la evolución de las propiedades fotovoltaicas del dispositivo.

## **B.1. Celda fotovoltaica fabricada a partir de capas de $TiO_2$ dopadas con nitrógeno.**

### **B.1.1. Efecto de la estructura cristalina**

En un primer tiempo, hemos estudiado la influencia de la estructura cristalina de las capas de  $TiO_2$  o  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno sobre las propiedades fotovoltaicas de las celdas preparadas. Se han analizado celdas fabricadas a partir de capas de  $TiO_2$  en la fase anatasa o rutilo para determinar su influencia sobre las características de la celda. Hemos observado que la naturaleza del substrato conductor utilizado para el crecimiento de la capa de  $TiO_2$  influye en la formación de la estructura cristalina obtenida: la deposición

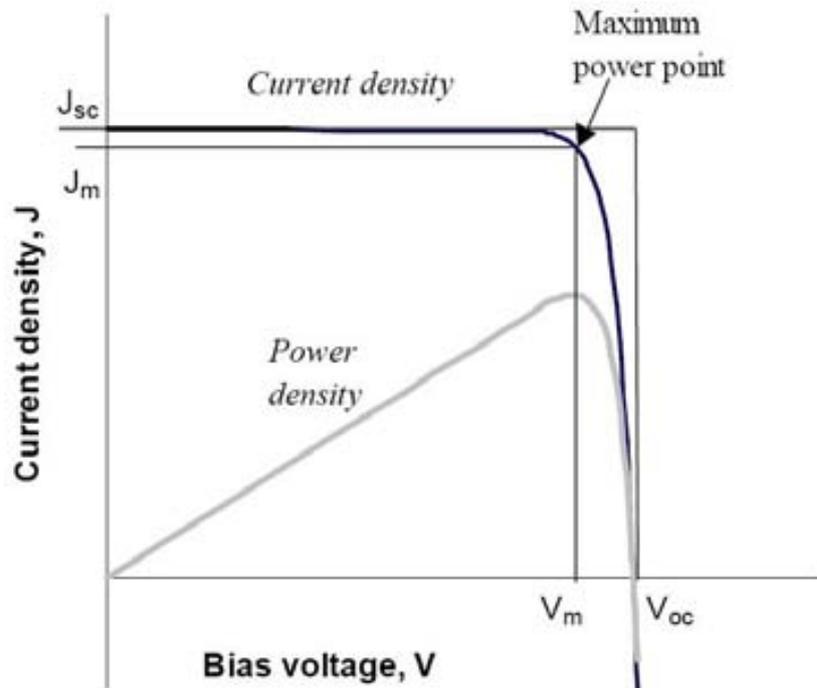


Figura B.2: Curvas J-V y potencia-V y la relación  $J_m$ ,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ ,  $V_m$  para una celda fotovoltaica analizada bajo iluminación constante [24].

de  $\text{TiO}_2$  sobre ITO da lugar a la obtención de la fase anatasa mientras que la deposición sobre FTO da lugar a la obtención de una mezcla de anatasa y rutilo con predominancia del último. En las condiciones de depósito mencionadas en los capítulos anteriores, se ha obtenido siempre la fase anatasa sobre sustratos de vidrio, silicio o cuarzo, lo que significa que es el FTO quien induce el crecimiento de la fase rutilo. Para obtener la fase anatasa, no se ha podido crecer la capa sobre ITO ya que sus propiedades se degradan a partir de una temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura óptima para el crecimiento del material dopado es de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Entonces, se ha seguido dos vías:

- utilizando FTO como sustrato, se ha preparado rutilo dopado con nitrógeno
- utilizando FTO recubierto de una capa delgada de  $\text{TiO}_2$ -anatasa de  $50\text{ nm}$  de espesor preparada por sol-gel notado como FTO- $\text{TiO}_2$ -sg que hemos usado como capa 'buffer' para el posterior crecimiento de la fase anatasa.

En la figura B.3 se representa los difractogramas de las capas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno preparadas sobre sustratos de FTO y FTO- $TiO_2$ -sg.

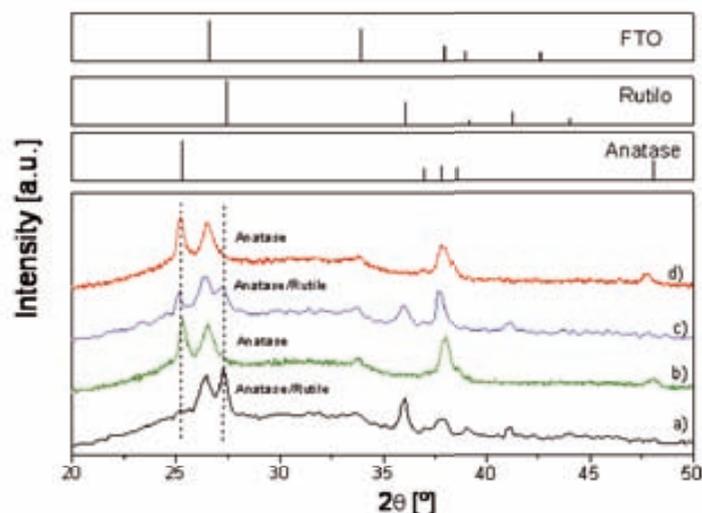


Figura B.3: Patrones de difracción de las capas de  $TiO_2$  depositadas sobre un sustrato de a) FTO y b) FTO- $TiO_2$ -sg, y de las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno depositadas sobre c) FTO and d) FTO- $TiO_2$ -sg. La concentración atómica de nitrógeno de las capas dopadas es de 1 %.

Se observan picos situados a  $26.4$ ,  $33.8$  y  $37.9^\circ$  que corresponden a las reflexiones 110, 101 y 200 del sustrato FTO. Los patrones de difracción de las muestras preparadas sobre sustratos de FTO- $TiO_2$ -sg (figura B.3 b y d) tienen picos situados a  $25.2$ ,  $37.8$  y  $47.8^\circ$  que corresponden a las reflexiones 101, 004 y 200 de la fase  $TiO_2$ -anatasa. Los patrones de difracción de las muestras directamente preparadas sobre FTO (Figura B.3 a y c) tienen además de los picos característicos de la fase anatasa, picos situados a  $27.3$ ,  $35.9$  y  $41.1$  que corresponden a las reflexiones 110, 101 y 111 de la fase  $TiO_2$ -rutilo.

La figura B.4 representa los espectros de absorbancia de las capas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno depositadas sobre FTO y FTO- $TiO_2$ -sg. Se puede observar un desplazamiento del frente de absorción hacia longitudes de onda superiores para las muestras dopadas con nitrógeno indicando que en los dos tipos de estructuras (anatasa o rutilo), la

incorporación de nitrógeno en la estructura de las capas de  $TiO_2$  da lugar a una reducción del band gap del material. Las muestras de  $TiO_2$  no dopada, tanto en la forma anatasa como en la forma rutilo no presentan absorción en el visible lo que se traduce por capas altamente transparentes mientras que las muestras dopadas con nitrógeno presentan una coloración amarilla.

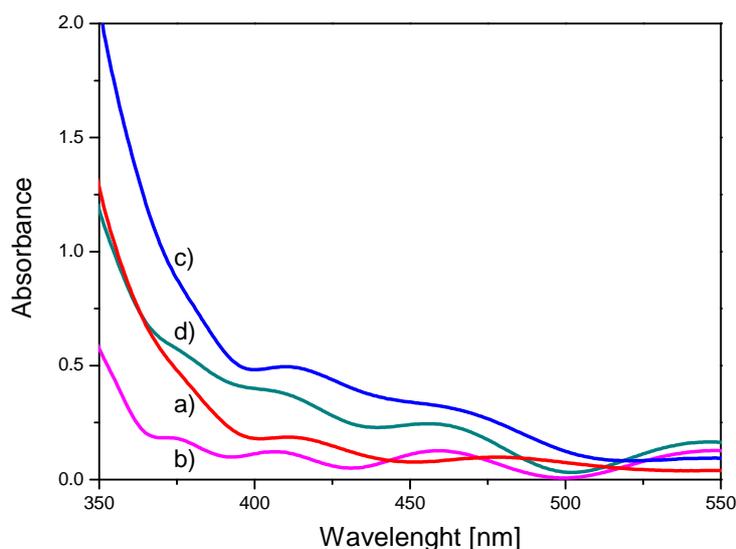


Figura B.4: Espectro de absorción UV-visible de las capas de  $TiO_2$  depositadas sobre substratos de FTO (a) y FTO- $TiO_2$ -sg (b) y de las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno depositadas sobre FTO (c) y FTO- $TiO_2$ -sg (d). La concentración atómica de las muestras dopadas es de 1 %.

Las capas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno depositadas sobre FTO y FTO- $TiO_2$ -sg se han utilizado para fabricar una celda solar en la configuración TOC-óxido-MEH-PPV-Ag. La capa del polímero que recubre la capa de  $TiO_2$  o  $TiO_{2-x}N_y$  es de 100 nm y la capa de óxido es de 400 nm. Se han realizado análisis de estabilidad bajo iluminación visible ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) constante en atmósfera de nitrógeno. Los valores de las respuestas fotovoltaicas iniciales aparecen recogidas en la tabla B.1.

La respuesta fotovoltaica de las celdas solares observada después de las primeras 14 horas está representada en la figura B.5. La figura B.5 I representa la variación en función

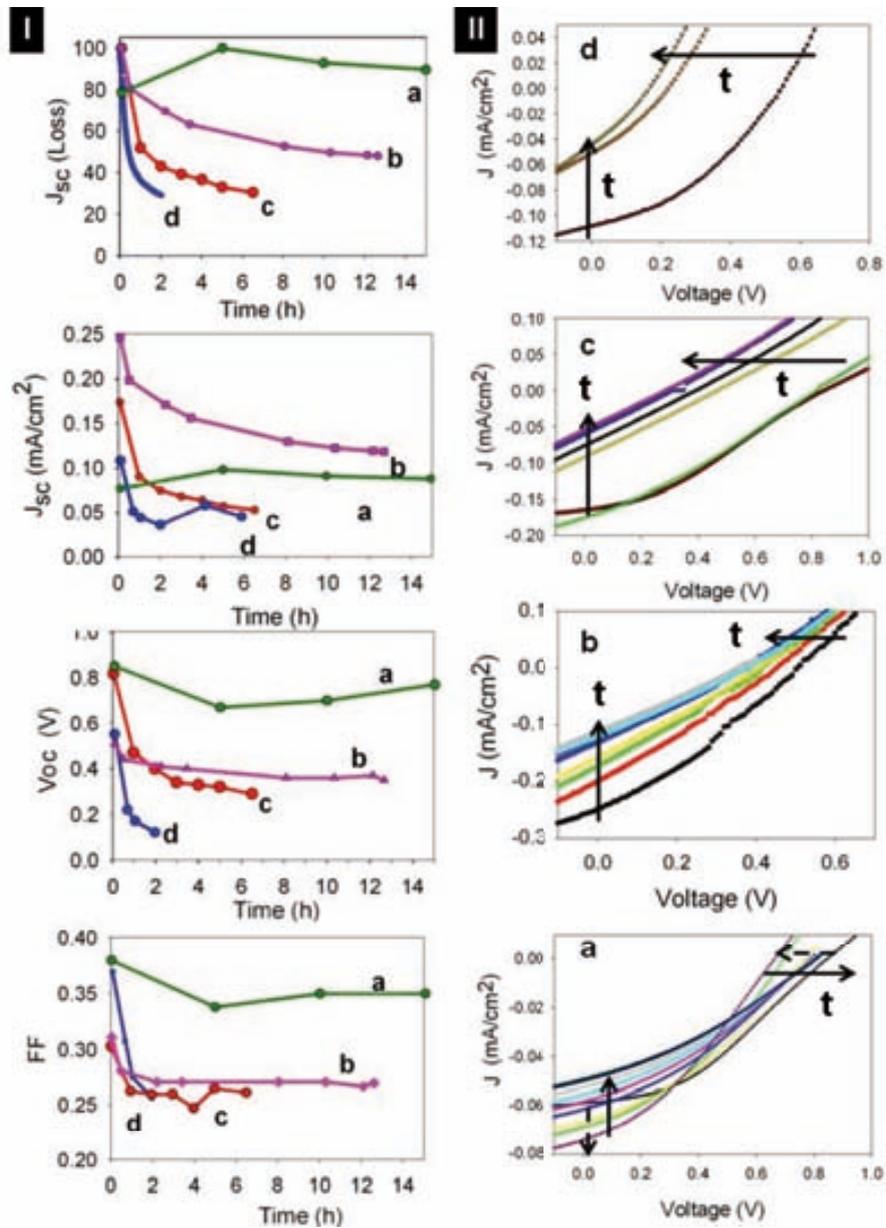


Figura B.5: Modificación en función del tiempo (t) de las propiedades fotovoltaicas ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF) (I) y de las curvas J-V (II) obtenidas en atmósfera inerte (nitrógeno) bajo irradiación constante para las celdas solares preparadas con las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno en la forma anatasa (b), rutilo (a) y las capas de  $TiO_2$  en la forma anatasa (d) y rutilo (c).

label	Substrato	Dopaje	Estructura cristalina	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
a	FTO	Si	Rutilo-Anatasa	0.82	0.08	0.38
b	FTO-TiO <sub>2</sub> -sg	Si	Anatasa	0.55	0.25	0.32
c	FTO	No	Rutilo-Anatasa	0.80	0.18	0.32
d	FTO-TiO <sub>2</sub> -sg	No	Anatasa	0.56	0.12	0.37

Tabla B.1: Relación entre la estructura cristalina de las capas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno y las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares preparadas a partir de estas capas al inicio del análisis bajo atmósfera de nitrógeno.

del tiempo de iluminación de Jsc, Voc y FF para las celdas fotovoltaicas preparadas con las capas de TiO<sub>2</sub> dopadas en su forma rutilo (a), anatasa (b) y para las capas de TiO<sub>2</sub> en su forma rutilo (c) y anatasa (d). La figura B.5 II representa la evolución con el tiempo de análisis en atmósfera inerte de las curvas J-V de las celdas fotovoltaicas preparadas con TiO<sub>2</sub> dopado en su forma rutilo (a), anatasa (b) y con TiO<sub>2</sub> en su forma rutilo (c) o anatasa (d).

La celda solar en la figura B.5 I d formada a partir de TiO<sub>2</sub>-anatasa tiene el comportamiento típico observado cuando se analiza bajo iluminación constante en atmósfera inerte [27,28,141–143]. Los valores de Voc y Jsc disminuyen rápidamente con el tiempo y la curva J-V (Fig. B.5 II d) presenta un comportamiento óhmico en menos de 2 horas (con un FF muy cerca de 25 % al final del análisis). Cuando la celda fotovoltaica está formada a partir de una capa que contiene TiO<sub>2</sub>-rutilo (Fig. B.5 c), la caída de las propiedades fotovoltaicas es menos importante si se compara con la celda preparada con TiO<sub>2</sub>-anatasa. La Voc se estabiliza a valores más altos y el comportamiento óhmico presente en las curvas J-V aparece después de 6 horas. Estos resultados demuestran que la presencia de rutilo ayuda a estabilizar la celda fotovoltaica.

Cuando se comparan los resultados obtenidos con celdas formadas a partir de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno (Fig. B.5 a, b) a los obtenidos con celda formada con TiO<sub>2</sub> (Fig. B.5 c, d), podemos ver que el dopaje con nitrógeno induce una estabilización de la propiedades

fotovoltaicas. La estabilización es mayor cuando la fase presente en el material es el rutilo confirmando el resultado obtenido para las capas de  $TiO_2$  sin dopar.

La estabilización de Voc para la muestra dopada que presenta la fase anatasa (Fig. B.5 I b) se produce a un valor de aproximadamente 0.41 V. Se observa que el FF se ha estabilizado en atmósfera de nitrógeno, aunque a un valor muy bajo de 0.27, y el indeseado comportamiento óhmico aparece después de 12 horas. Cuando se observa la muestra dopada con nitrógeno que contiene la fase rutilo (Fig. B.5 I a), observamos un comportamiento muy diferente. La  $J_{sc}$  aumenta en las 4 primeras horas de análisis y se estabiliza por más de 15 horas con altos valores de Voc. El FF tiene valor de 0.38 al inicio del análisis y se estabiliza alrededor de 0.35 por más de 50 horas que es el tiempo de estabilización más grande observado.

Con el objetivo de entender mejor el comportamiento de las celdas fotovoltaicas preparadas con nitrógeno hemos estudiado el efecto de la concentración de nitrógeno de las capas de  $TiO_{2-x}N_y$  sobre las propiedades fotovoltaicas. Se ha trabajado con concentraciones entre 0.5 y 3 %.

### **B.1.2. Efecto de la concentración de nitrógeno.**

Como los mejores resultados, en término de estabilización de la celda, han sido obtenidos con las capas que contienen la fase rutilo, hemos decidido estudiar únicamente el efecto de la variación de la concentración de nitrógeno en las muestras preparadas con presencia de la fase rutilo. Se han preparado las muestras directamente sobre sustratos de FTO cambiando la presión parcial de nitrógeno entre 0 y 8 Pa y añadiendo oxígeno para mantener la presión total en el interior de la cámara a 10 Pa. Se han determinado por XPS las concentraciones de nitrógeno de las diferentes capas preparadas con diferentes presiones parciales de nitrógeno. Los resultados están consignados en la tabla B.2.

La figura B.6 representa los patrones de difracción de las muestras preparadas a diferentes presiones parciales de nitrógeno sobre sustratos de FTO a una temperatura de 500 °C. En todas las muestras se observan los picos característicos del sustrato FTO. Se observan también picos situados a 27.4 , 36.1 , 39.2 y 41.2° que corresponden a las refle-

$p(O_2)$ (Pa)	$p(N_2)$ (Pa)	$p(\text{total})$ (Pa)	Concentración de nitrógeno % atómico
10	0	10	0
4	6	10	0.6
3	7	10	1.4
2	8	10	2.9

Tabla B.2: Tabla recapitulativa de las concentraciones de nitrógeno de las capas de  $TiO_{2-x}N_y$  preparadas a diferentes condiciones experimentales.

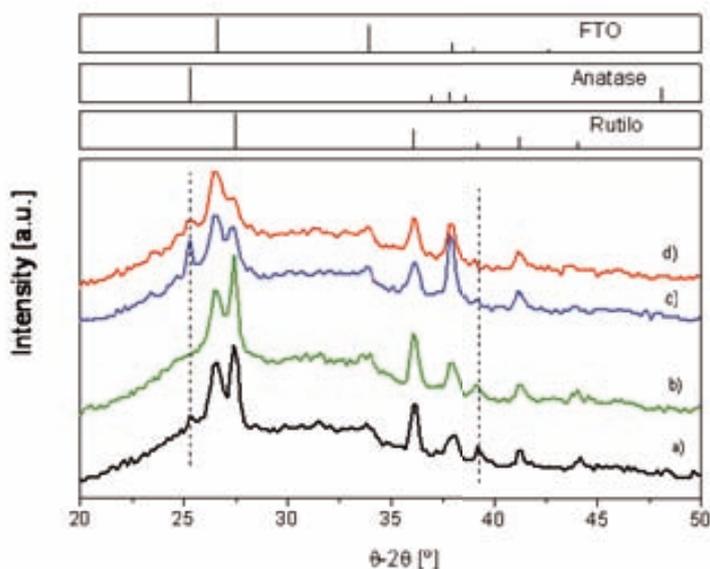


Figura B.6: Patrones de difracción que corresponden a las capas de  $TiO_2$  sin dopaje (a) y las capas de  $TiO_2$  dopadas con 0.6 (b), 1.4 (c) y 2.9 (d) % atómico de nitrógeno.

xiones (110), (101), (200) y (111) de la fase tetragonal  $TiO_2$ -rutilo. En algunas muestras se observa un pico situado a  $25.4^\circ$  que corresponde a la reflexión (101) de la fase tetragonal  $TiO_2$ -anatasa. La presencia del pico a  $25.4^\circ$  se observa para las muestras preparadas a 0, 6 y 8 Pa de nitrógeno. En todos los casos, la fase  $TiO_2$ -rutilo es la mayoritaria.

La figura B.7 representa los espectros de absorción de las muestras preparadas a di-

ferentes presiones parciales de nitrógeno sobre sustratos de FTO a una temperatura de 500 °C. Se observa un gradual desplazamiento del frente de absorción hacia longitudes de ondas superiores cuando aumenta la concentración de nitrógeno en las capas. El comportamiento es similar al de las capas de  $TiO_2$ -anatasa preparadas en los capítulos anteriores.

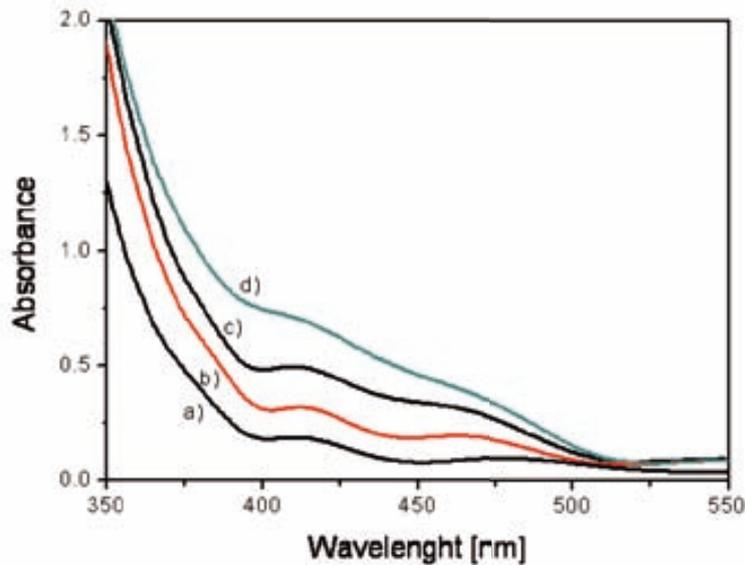


Figura B.7: Espectros de absorción UV-visible de las capas de  $TiO_2$  sin dopaje (a) y las capas de  $TiO_2$  dopadas con 0.6 (b), 1.4 (c) y 2.9 (d) % atómico de nitrógeno.

Las celdas fotovoltaicas en forma de bi-capa fabricadas a partir de las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno se han analizadas en aire bajo irradiación en UV y visible. Las propiedades fotovoltaicas al inicio del experimento son reportados en la tabla B.3.

La figura B.8 representa las curvas J-V de los dispositivos obtenidos a partir de las capas de  $TiO_2$ -anatasa-rutilo dopadas con nitrógeno analizadas en aire bajo irradiación UV y visible (1000 W/m<sup>2</sup>, A.M 1.5G).

En general, se observan valores de voltaje altos entre 0.78 V y 0.92 V. Los resultados obtenidos al inicio del experimento nos indican que la concentración de nitrógeno afecta los valores de  $J_{sc}$  de los dispositivos: un incremento de la concentración de nitrógeno resulta en  $J_{sc}$  más pequeño. Los mejores resultados obtenidos desde el punto de vista de

Relación $\text{P}(\text{O}_2)\text{-P}(\text{N}_2)$ (Pa)	Estructura cristalina	Área activa ( $\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF
10-0	Rutilo-Anatasa	0.210	0.78	-0.35	0.38
4-6	Rutilo-Anatasa	0.210	0.90	-0.25	0.30
3-7	Rutilo-Anatasa	0.280	0.52	-0.12	0.32
2-8	Rutilo-Anatasa	0.245	0.92	-0.08	0.32

Tabla B.3: Tabla recapitulativa de las propiedades fotovoltaicas de las celdas fabricadas a partir de las capas  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrógeno con diferentes concentración de nitrógeno analizadas en aire.

$J_{sc}$  son para la muestra preparada en atmósfera de 6 Pa de nitrógeno que corresponde a la muestra con menos concentración de nitrógeno.

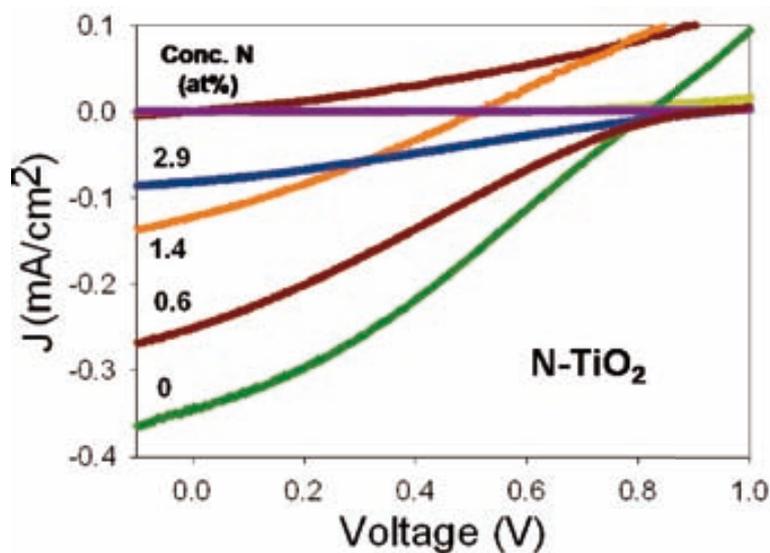


Figura B.8: Curvas J-V obtenidas sin filtro UV en aire bajo irradiación constante de las celdas solares preparadas a partir de las capas de  $\text{TiO}_2$  sin dopar y dopadas con diferentes concentraciones de nitrógeno.

Con el objetivo de determinar el comportamiento de las celdas solares fabricadas a

partir de  $TiO_2$  dopado, se han realizado medidas de estabilidad en atmósfera inerte bajo irradiación continua. La figura B.9 representa la evolución de  $J_{sc}$  con el tiempo de iluminación para los dispositivos fabricados a partir de las capas de  $TiO_2$  sin dopar y dopadas además de las curvas J-V obtenidas después de 15 horas de iluminación. Se observa una disminución de los valores de  $J_{sc}$  respecto a los resultados obtenidos en la figura B.8 que puede ser asociada a la presencia de la ventana de cuarzo del montaje experimental para realizar el análisis en atmósfera inerte y del filtro UV que elimina la contribución de las longitudes de onda inferiores a 400 nm en la formación de excitones. Los cambios más importantes se observan para las muestras con menos contenido en nitrógeno ya que la contribución de las longitudes de onda inferiores a 400 nm es mayor.

La figura B.9 a y B.9 b muestran los primeros 30 minutos y 13 horas de análisis bajo irradiación constante y en atmósfera inerte para las celdas fotovoltaicas preparadas con las muestras de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno. Podemos ver que para todas las muestras, hay convergencia de  $J_{sc}$  hasta valores comprendidos entre  $-0.08 \text{ mA/cm}^2$  y  $-0.1 \text{ mA/cm}^2$  después de algunas horas. Las celdas solares preparadas con la capa de  $TiO_2$  sin dopar y con las capas de  $TiO_2$  dopado con 0.6 at % y 1.4 at % tienen el mismo comportamiento: una disminución de  $J_{sc}$  seguido de su estabilización. La muestra preparada con el contenido más alto de nitrógeno (2.9 % at.) presenta un aumento de  $J_{sc}$  en las primeras minutos de análisis seguido de su estabilización. Podemos ver que después de 15 horas, el  $J_{sc}$  para todas las muestras es superior a la muestra no dopada (Fig. B.9 b) y se ha estabilizado cuando la  $J_{sc}$  para la muestra no dopada sigue disminuyendo.

Las curvas J-V obtenidas después de 15 horas de análisis muestran un comportamiento interesante. La curva J-V de la celda utilizando la capa de  $TiO_2$  sin dopar tienen el comportamiento usual o sea un comportamiento óhmico que corresponde a una falta de comportamiento fotovoltaico. Cuando se analizan las curvas J-V de las celdas fabricadas a partir de las capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno, podemos ver que que la forma de las curvas depende de la concentración de nitrógeno en las capas. Cuanto más bajo es la concentración de nitrógeno, más importante es el comportamiento óhmico. La celda obtenida con la capas más dopada no tiene este comportamiento.

Las medidas de  $V_{oc}$  y del FF están directamente relacionadas con la forma de las

curvas J-V. Después del mismo tiempo en atmósfera de nitrógeno, podemos observar que los valores de  $V_{oc}$  y FF son mayores para las capas con mayor contenido en nitrógeno. La degradación de las propiedades fotovoltaicas para la muestra que tiene 0.6 % de nitrógeno podría venir de la degradación del polímero por la capa de  $TiO_2$  que es la más activa bajo iluminación visible.

## B.2. Conclusiones parciales

Se ha analizado por primera vez celdas solares preparadas a partir de capas de  $TiO_2$  dopadas con nitrógeno en una configuración de bicapa. Los análisis se han realizado bajo atmósfera inerte para simular un dispositivo sellado. Hemos observado que la estructura cristalina de la capa de  $TiO_2$  tiene influencia sobre las propiedades fotovoltaicas. La presencia de rutilo en las capas de  $TiO_2$  y  $TiO_{2-x}N_y$  da lugar en dispositivos fotovoltaicos con mejor estabilidad en atmósfera de nitrógeno.

La presencia de nitrógeno en las capas de  $TiO_2$  conduce a una disminución de los valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ , probablemente debido a los defectos presentes en el material dopado pero se observa también que el aumento de la concentración de nitrógeno conduce a celdas estables en atmósfera de nitrógeno.

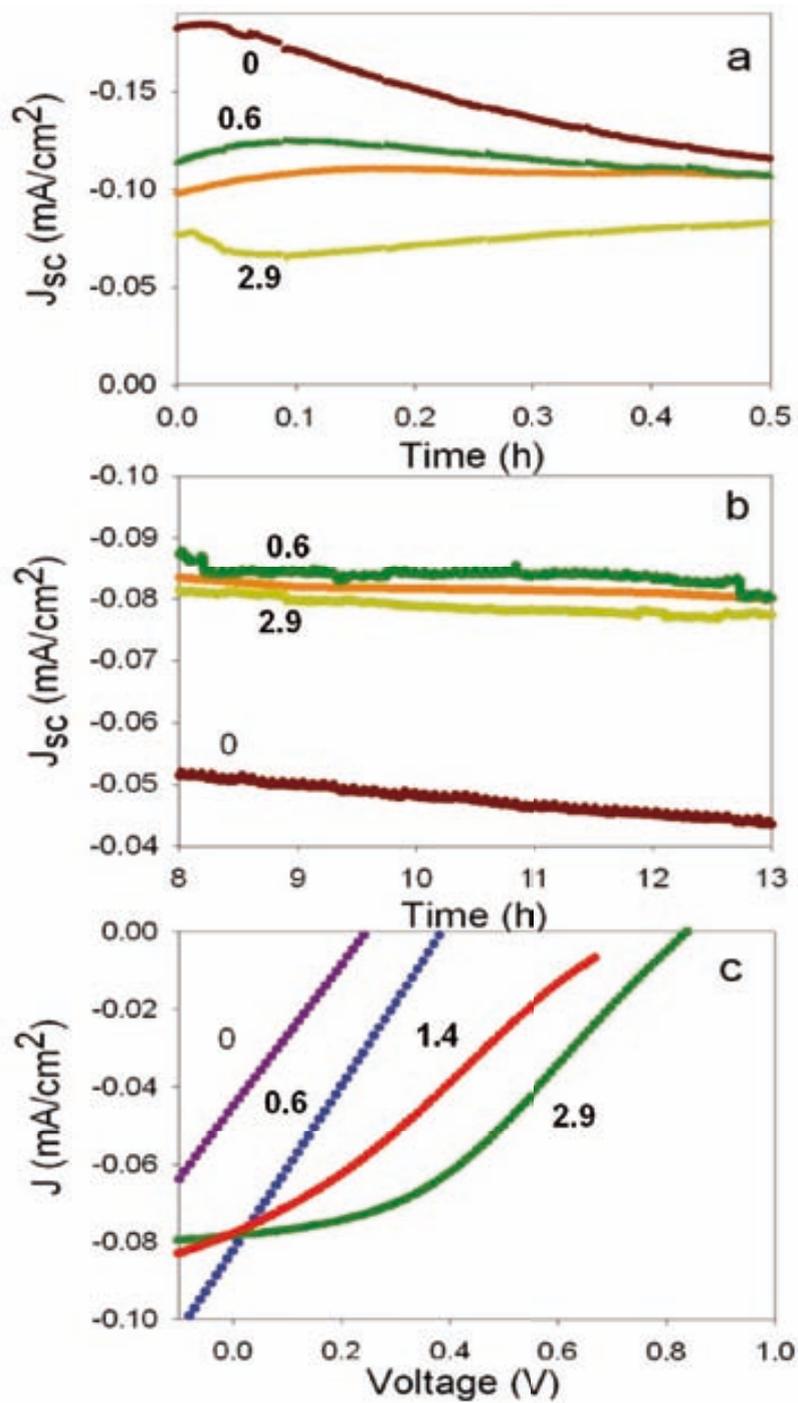


Figura B.9: Evolución de  $J_{sc}$  en función del tiempo de análisis an atmósfera de nitrógeno (a y b) para celdas solares formadas a partir de  $TiO_2$  dopado y no dopado bajo irradiación constante y curvas J-V obtenidas después de 12-15h de análisis en estas mismas condiciones.



# Apéndice C

## Relación de artículos publicados durante la tesis

### C.1. Relación de artículos publicados basados en el trabajo de la tesis doctoral

- 1) . “Synthesis and Characterization of Ag Nanoparticles and Ag-Loaded TiO<sub>2</sub> Photocatalysts”  
. G. Sauthier, A. Pérez del Pino, A. Figueras and E. György  
. J. Am. Ceram. Soc., 94 (11), 3780-3786 (2011)
- 2) . “Growth and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive pulsed laser deposition”  
. G. Sauthier, F.J. Ferrer, A. Figueras and E. György  
. Thin Solid Films 519 (4), 1464-1469 (2010)
- 3) . “Investigation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by reactive pulsed laser deposition”  
. G. Sauthier, E. György and A. Figueras  
. J. Mater. Res. 23 (9), 2340-2345 (2008)

- 4) . “Hemispherical and columnar TiO<sub>2</sub> arrays grown by reactive pulsed laser deposition for photocatalytic applications”  
. G. Sauthier, A. Figueras and E. György  
. Under evaluation
- 5) . “Hemispherical nitrogen doped TiO<sub>2</sub> arrays”  
. G. Sauthier, A. Figueras and E. György  
. in preparation

## **C.2. Relación de artículos publicados relacionados con el trabajo realizado en la tesis doctoral**

- 1) . “Atmospheric pressure chemical vapour deposition and characterisation of crystalline InTaO<sub>4</sub>, InNbO<sub>4</sub> and InVO<sub>4</sub> coatings”  
. A. Abrutis, L. Parafianovic, V. Kazlauskienė, V. Kubilius, G. Sauthier and A. Figueras.  
. Surface and Coating Technology 204 (23), 3864-3870 (2010)
- 2) . “Growth of metal-oxide semiconductor nanocomposite thin films by a dual-laser, dual target deposition system”  
. M. Kompitsas, A. Giannoudakos, E. Gyorgy, G. Sauthier, A. Figueras, I.N. Mihailescu.  
. Thin Solid Films 515 (24), 8582-8585 (2007)
- 3) . “Effect of visible and UV illumination on the water contact angle of TiO<sub>2</sub> thin films with incorporated nitrogen”  
. A. Borrás, C. Lopez, V. Rico, F. Gracia, A.R. Gonzalez-Elipe, E. Richter, G. Battiston, R. Gerbasi, N. McSparran, G. Sauthier, E. Gyorgy and A. Figueras.  
. J. Phys. Chem. C 111 (4), 1801-1808 (2007)

- 4) . “Structural, morphological and local electric properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition”  
. E. Gyorgy, A.P. del Pino, G. Sauthier, A. Figueras, F. Alsina, J. Pascual  
. J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (17): 5246-5251 (2007)
- 5) . “Synthesis of undoped and Ni doped InTaO<sub>4</sub> photoactive thin films by metal organic chemical vapor deposition”  
. N. McSporran, V. Rico, A. Borrás, A.R. Gonzalez-Elipé, G. Sauthier, E. Gyorgy, J. Santiso, G. Garcia, A. Figueras, L. Parafianovic and A. Abrutis  
. Surface and Coatings Technology 201 (22-23), 9365-9368 (2007)
- 6) . “Growth of Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films by a dual-laser, dual-target system”  
. E. Gyorgy, G. Sauthier, A. Figueras, A. Giannoudakos, M. Kompitsas and I.N. Mihailescu  
. J. Appl. Phys. 100 (11), 114302 (2006)

### **C.3. Relación de otros artículos publicados durante el periodo de preparación de la tesis doctoral**

- 1) . “Nanocrystalline N-doped Ceria Porous Thin Films as Efficient Visible-Active Photocatalysts”  
. A. B. Jorge, Y. Sakatani, C. Boissiere, C. Laberty-Roberts, G. Sauthier, J. Fraxedas, C. Sanchez, and A. Fuertes  
. J. Mater. Chem. 22 (7), 3220-3226 (2012)
- 2) . “High Conductivity in Hydrothermally Grown AgCuO<sub>2</sub> Single Crystals Verified Using Focused-Ion-Beam-Deposited Nanocontacts”  
. D. Muñoz-Rojas, R. Córdoba, A. Fernández-Pacheco, J. M. De Teresa, G. Sauthier, J. Fraxedas, R. I. Walton, and N. Casan-Pastor

- . Inorg. Chem. 49 (23), 10977-10983 (2010)
- 3) . “Biomolecular papain thin films grown by matrix assisted and conventional pulsed laser deposition: A comparative study”  
. E. Gyorgy, A.P. del Pino, G. Sauthier and A. Figueras.  
. J. Appl. Phys. 106 (11), 114702 (2009)
- 4) . “Combined theoretical and experimental analysis of the bonding in the heterobimetallic cubane-type  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  and  $\text{Mo}_3\text{CuS}_4$  core clusters”  
. J. Andres, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernandez, J.T. Lopez-Navarrete, R. Llusar, G. Sauthier, F. Sensato, B. Silvi, C. Bo and J.M. Campanera  
. Inorg. Chem. 46 (6), 2159-2166 (2007)
- 5) . “Preparation and characterisation of single-walled nanotubes functionalised with amines”  
. G. Gabriel, G. Sauthier, J. Fraxedas, M. Moreno-Manas, M.T. Martinez, C. Miravittles and J. Casabo  
. Carbon 44 (10), 1891-1897 (2006)