

Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza Atómica de Películas Semicondutoras de ZnO Modificadas con Cromo.

S. Tirado Guerra¹, M.A. Valenzuela Zapata²

¹Departamento de Física, ESFM-IPN, CDMX, México

²Laboratorio de Catálisis, ESQIE-IPN, CDMX, México

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55424 Fax (55) 5729-55015 E-mail: stiradog@ipn.mx; E-mail: salvador_tig@yahoo.com.mx

Resumen — Se llevó a cabo la síntesis y crecimiento de sistemas semiconductores ZnO en películas delgadas sobre sustratos de vidrio sodo-cálcicos, y se modificaron superficialmente con depósitos de Cr, utilizando la ruta química sol-gel y el método de inmersión repetida, obteniéndose la serie de películas ZnO-Cr. Las películas de ZnO se prepararon a partir de una solución con concentración de 0.6 M de acetato de zinc dihidratado $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ disuelto en 2-metoxietanol $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ y en monoetanolamina $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2]$ como estabilizador. La modificación superficial con varias capas de cromo se obtuvo partiendo de solución en etanol de nitrato de cromo $[\text{CrNO}_3]$ a una concentración 0.4 M. Aunque la serie de películas ZnO-Cr se han caracterizado en su estructura, composición química, en sus propiedades ópticas, entre otras técnicas, aquí presentamos un estudio comparativo de la morfología superficial por MEB y la química, con el estudio topográfico de las mismas, por microscopia de fuerza atómica MFA y su relación con posibles aplicaciones en fotocatalisis heterogénea en la degradación de sustancias contaminantes en residuos industriales. Las diversas caracterizaciones de la serie de películas implican una preparación particular con diversas técnicas.

Palabras Clave – Semiconductores, ZnO-Cr, sol-gel, MEB, MFA, caracterizaciones.

Abstract — The synthesis and growth of ZnO semiconductor systems was carried out in thin films on soda-lime glass substrates, and they were superficially modified with Cr deposits, using the sol-gel chemical route and the repeated immersion method, obtaining the series of ZnO-Cr films. ZnO films were prepared from a 0.6 M solution of zinc acetate dihydrate $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ dissolved in 2-methoxyethanol $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ and monoethanolamine $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2]$ as stabilizer. The surface modification with several layers of chromium was obtained starting from a solution in ethanol of chromium nitrate $[\text{CrNO}_3]$ at a concentration of 0.4 M. Although the series of ZnO-Cr films have been characterized in their structure, chemical composition, in their optical properties, among other techniques, here we present a comparative study of the surface morphology by SEM and chemistry, with the topographic study of the same by AFM atomic force microscopy and its relationship with possible applications in heterogeneous photocatalysis in the degradation of polluting substances in industrial waste. The various characterizations of the series of films imply a particular preparation with various techniques.

Keywords – Semiconductors, ZnO-Cr, sol-gel, SEM, AFM, characterizations.

Este trabajo está patrocinado en parte por la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN, proyecto SIP-2018-1555 y Proyecto Especial de Investigación 2019.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo y fabricación de materiales semiconductores durante los últimos años ha sido de gran importancia en la resolución de problemas a los que se enfrentan diversas industrias en la actualidad. Las diferentes aplicaciones que pueda tener cada material semiconductor dependen de sus propiedades físico-químicas, las cuales pueden variar dependiendo del método de síntesis de dicho material o pueden ser modificadas utilizando tratamientos térmicos, ópticos, químicos, etc. Particularmente, los óxidos metálicos depositados en películas delgadas resultan de gran interés debido a sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, así como morfológicas.

El problema de la contaminación de aguas residuales en toda sociedad, es todo un reto a resolver por diversos métodos, para ello la eliminación de diversos contaminantes que se encuentran en tales residuos requieren del empleo de tecnologías que implican procedimientos físico-químicos como la óxido-reducción, con los cuáles se pueden degradar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos y así obteniendo productos mineralizados como CO_2 , H_2O , entre otros tipos de productos.

Una técnica eficiente como la fotocatalisis heterogénea, que es accesible y de bajo costo, permite la obtención de subproductos menos agresivos al medio ambiente y manejables, que consiste en el empleo de semiconductores de óxidos metálicos, como el ZnO, TiO_2 , que son de los más recurridos debido a que no son tóxicos, son estables químicamente y de bajo costo, aspectos muy importantes [1-6]. Ambos sistemas tienen sus limitaciones, pero se experimenta bastante con ellos pues se encuentran atractivos por presentar un ancho de banda del orden de los 3.2 eV y pueden absorber radiación electromagnética tanto en el visible como en el ultravioleta, permitiendo transferencia electrónica de la banda de valencia a la de conducción del semiconductor y con ello participar en reacciones químicas por fotocatalisis, promoviendo la óxido-reducción de contaminantes. Dichos sistemas al ser modificados con metales como Ag, Cu, Cr [1-4], entre otros, el ancho de banda del semiconductor se modifica incrementando la población electrónica, lo que los hace más eficientes en el fenómeno fotocatalítico degradando colorantes de prueba. Nuestro grupo de trabajo [1-4], ha sintetizado diversos sistemas semiconductores en película delgada, entre ellos sistemas ZnO modificados con Cr, por técnicas de sol-gel e inmersión repetida y se han caracterizado por diversas

técnicas como, estructurales, morfológicas y análisis químico, microscopia de barrido, topográficas, por UV-vis entre otras, y se han realizado aplicaciones en degradación de sustancias trazadoras y estudiado sus propiedades fotocatalíticas y fotoluminiscentes, con muy buenos resultados; parte de los cuales se presentan en este trabajo.

II. METODOLOGÍA

A. Síntesis

En un vaso graduado con 200 ml de 2-metoxietanol se depositaron 26.34 g de acetato de zinc dihidratado y solución a 0.6 M, (balanza analítica Aventura Pro Ohaus). Luego, se introdujo un imán mediano dentro del vaso de precipitado y se colocó sobre el agitador magnético; se subió gradualmente la intensidad del campo magnético del agitador hasta que se formó un cono invertido en la solución. Después de 25 minutos de agitación, se agregó monoetanolamina a gotas de 2 ml y a intervalos de 10 minutos hasta que se terminaran los 7.423 ml, previamente medidos a una relación molar 1:1 con el acetato de zinc. Una vez agregada completamente la monoetanolamina, se mantuvo la agitación de la solución por una hora, se logra un pH de 7. Al finalizar, se observó que la solución presentaba un color transparente y sin sedimentos. El vaso graduado fue tapado y sellado con una película parafilm, se guardó en un lugar oscuro y se dejó reposar 7 días.

B. Crecimiento de películas de ZnO

Las películas se crecieron sobre sustratos sodo-cálcicos previamente lavados, por medio del método de recubrimiento por inmersión; para ello se utilizó un dispositivo controlado a través del puerto paralelo de una computadora. En ésta, se programó la velocidad de ascenso-descenso del sistema a un paso de 20000, equivalente a 0.42 cm/s, esta rapidez es la del sustrato que se introduce y se extrae de la solución. Una vez configurado el programa de la computadora, se vaciaron 130 ml de solución de acetato de zinc dihidratado en 2-metoxietanol, envejecida por 7 días. Cada película crecida sobre el sustrato se obtiene al repetir el proceso un número fijo de veces, obteniendo una serie de ellas a un espesor determinado. La serie de películas se introducen en un horno con atmósfera ambiente y se evaporan humedad y solventes, a una temperatura de 250 °C por 10 min. Posteriormente, las películas ZnO son tratadas térmicamente por una hora a 300 °C y así estabilizar su crecimiento. Posteriormente, de 0.72 g de nitrato de cromo noahidratado al 99%, en 150 ml de etanol se preparó una solución altamente diluida al 0.012M. La solución se agitó magnéticamente durante 1 hora y se logró un pH de 6. Una coloración verde intensa presentó la solución. De esta solución reposada por 7 días, serie de películas de ZnO se modificaron superficialmente con varias capas de la solución de cromo, siguiendo el procedimiento ya descrito. Películas ZnO-Cr se prepararon a 0, 1, 3 y 5 capas de cromo

y se procesaron siguiendo el procedimiento antes señalado y la serie recibió un tratamiento térmico a 300 °C.

C. Caracterizaciones Microscopia Electrónica de Barrido

Para la obtención de los difractogramas de la serie de películas ZnO-iCr (con i = 0, 1, 3 y 5) se hizo uso de un difractómetro Panalytical X'Pert PRO con resolución de 0.01° y línea de emisión K_{α} de cobre con $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, con voltaje de aceleración de 45 keV y corriente de 40 mA. Los espectros se registraron con geometría simétrica $\theta - 2\theta$ en un rango de 20 a 80°, empleando la técnica de haz rasante con un ángulo de incidencia de 0.5°, paso de 0.01° y modo de operación continuo. Los patrones de difracción corresponden a los planos (h k l) de la estructura cristalina de la serie de películas ZnO-Cr, se identifican según Ficha (01-071-6424) y se presentan en la siguiente tabla. Los datos se presentan para la muestra pura ZnO. La intensidad de los picos de difracción varía con las capas de cromo.

III. RESULTADOS

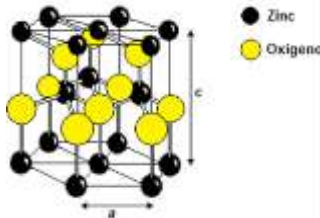
A. Difracción de rayos X

Para la obtención de los difractogramas de la serie de películas ZnO/iCr (con i = 0,1, 3 y 5) se hizo uso de un difractómetro Panalytical X'Pert PRO con resolución de 0.01° y línea de emisión K_{α} de cobre con $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, con voltaje de aceleración de 45 keV y corriente de 40 mA. Los espectros se registraron con geometría simétrica $\theta - 2\theta$ en un rango de 20 a 80°, empleando la técnica de haz rasante con un ángulo de incidencia de 0.5°, paso de 0.01° y modo de operación continuo. Los patrones de difracción corresponden a los planos (h k l) de la estructura cristalina de la serie de películas ZnO-Cr, se identifican según Ficha (01-071-6424) y se presentan en la siguiente tabla. Los datos se presentan para la muestra pura ZnO. La intensidad de los picos de difracción varía con las capas de cromo.

TABLA I. PLANOS DE DIFRACCIÓN. ZNO-0CR		
No.	(h k l)	2 θ (°)
1	(1 0 0)	31.97153
2	(0 0 2)	34.3200
3	(1 0 1)	36.22321
4	(1 0 2)	47.52097
5	(1 1 0)	56.79028
6	(1 0 3)	62.85294
7	(2 0 0)	68.08162

Los parámetros de la celda resultaron: $a=b=3.2494 \text{ \AA}$ $c=5.2038 \text{ \AA}$. El tamaño del cristal se determinó empleando el pico 34.32° mediante la relación de Debye-Scherrer, $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$, con λ la longitud de onda de la línea K_{α} del Cu y β el ancho medio del máximo de intensidad (FWHM), dando como resultado un tamaño de cristal del orden,

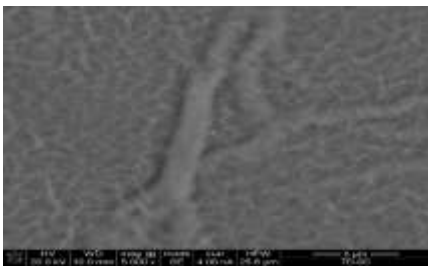
$D=18.5$ nm. La estructura de la celda hexagonal wurtzita se presenta en la siguiente imagen.



B. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías MEB de los composites en película delgada ZnO-Cr se registraron en un microscopio electrónico de barrido SEM modelo Quanta 3D y marca FEI, a 10 kV y los EDS se registran con equipo periférico anexo al microscopio. Con el propósito de visualizar la evolución de la morfología de las películas de la serie ZnO-Cr, con el proceso de síntesis y preparación de las mismas muestras, se registró su morfología empleando diferentes condiciones. Así, se registraron micrografías a 5000x, 10000x, 20000x y 40000x magnificaciones, principalmente. Se presentan dos micrografías muestra pura (ZnO) (5000x a $5 \mu\text{m}$ y 20000x a $2 \mu\text{m}$) (Fig.1) y se puede observar una red de fibras y cuerdas con diversas longitudes de varias micras y no uniformes, formando una red entre cruzada y compleja de cuerdas entrelazadas. Una fina microestructura se logra visualizar formada por microgranos generando esa red de cuerdas que le dan sus características y no se presentan poros ni grietas.

(a)



(b)

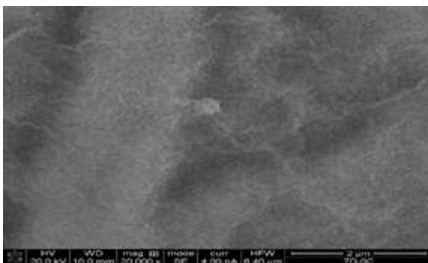
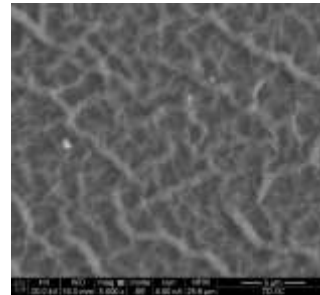


Fig. 1. Micrografías MEB del sistema ZnO pura, (a) 5000x, (b) 20000x magnificaciones.

Las micrografías MEB de las muestras ZnO-Cr con una película de Cr se registran a varios aumentos y a continuación presentamos algunas de ellas (Fig. 2). Las micrografías a 5000x y 20000x magnificaciones se conjuntan abajo y una red más uniforme en la sección registrada para los 5000x se puede observar; se observa el efecto de la presencia de la capa de cromo. Se tiene un entrelazado más complejo y uniforme en la imagen registrada, no hay presencia de grietas ni poros; para la micrografía a 20000x en magnificación, una red de fondo gruesa se presenta y sobre ella se logra definir una red fina, formando cuerdas que aparecen en la imagen a 5000x con escala $5 \mu\text{m}$ y a 20000x a escala de $2 \mu\text{m}$, respectivamente.

(a)



(b)

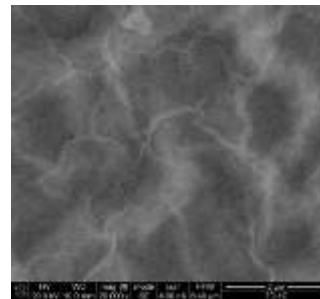
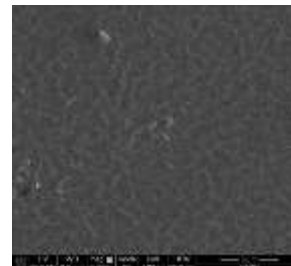


Fig. 2. Micrografías MEB del sistema ZnO con un depósito de Cr, (a) 5000x, (b) 20000x.

Ya para películas de ZnO con tres depósitos de cromo (Fig. 3), la morfología de la imagen muestra una compleja red de cuerdas con alta densidad aún a las 5000x amplificaciones, pero para el doble en amplificaciones, la imagen muestra el carácter de aquellas registradas con solo un depósito de cromo y no se resuelven los granos ni los poros.

(a)



(b)

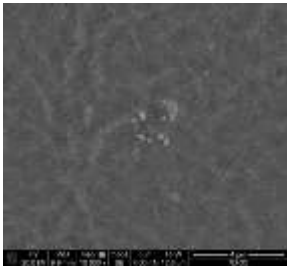
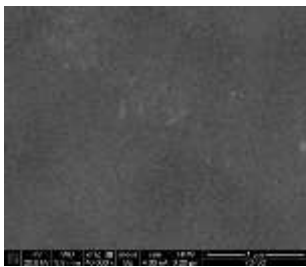


Fig. 3. Micrografías MEB del sistema ZnO con 3 depósitos de Cr, (a) 5000x, (b) 10000x magnificaciones.

La morfología de las imágenes en películas con cinco capas de cromo (Fig. 4) sobre la base de ZnO, las características cambian como se puede ver en las imágenes registradas.

(a)



(b)

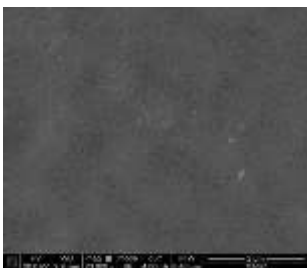


Fig. 4. Micrografías MEB del sistema ZnO con 5 depósitos de Cr, (a) 20000x, (b) 40000x magnificaciones.

Se realizó un análisis EDS (por sus siglas en inglés) de las muestras preparadas y se identificaron la presencia de Zn y O, como componentes de las películas, con porcentajes del 84.34% en peso y un 63.1% atómico de Zn y para O se reporta un 8.23% en peso y un 25.17% atómico; para los sistemas modificados superficialmente con depósitos de cromo se detectó la presencia de Cr, congruente con el proceso. Así, en películas con cinco capas de cromo se registraron porcentajes de 0.31% en peso y un 0.29% atómico, variando por supuesto con los depósitos de Cr. La serie de micrografías que se presentan, muestran la evolución en la preparación de la serie de películas ZnO con modificaciones superficiales con varios depósitos de cromo y la microestructura granular que va evolucionando en cada etapa del proceso.

C. Microscopia de fuerza atómica

El registro de la topografía de las películas ZnO pura y aquellas con depósitos de cromo, se obtuvo con el microscopio de fuerza atómica PARK AutoProbe Equipment (Veeco) con una punta de Si_2N_3 de $10\ \mu\text{m}$, constante de resorte $k = 0.26\ \text{Nm}^{-1}$ y frecuencia de resonancia de $40\ \text{kHz}$. Las imágenes 2D y 3D obtenidas por MFA de las películas ZnO puras, con uno, tres y cinco depósitos de cromo, se muestran a continuación (Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 y Fig. 8), respectivamente.

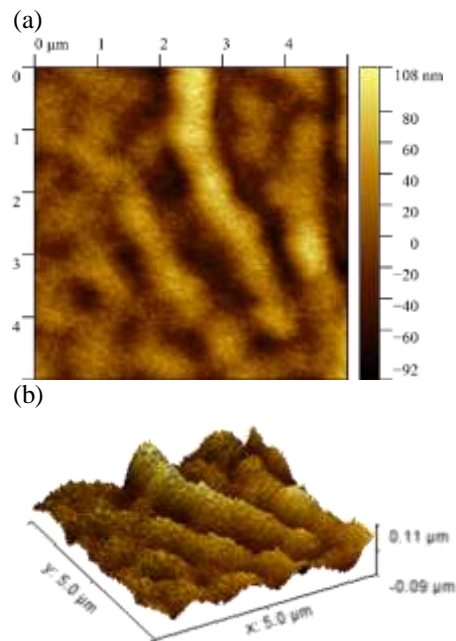
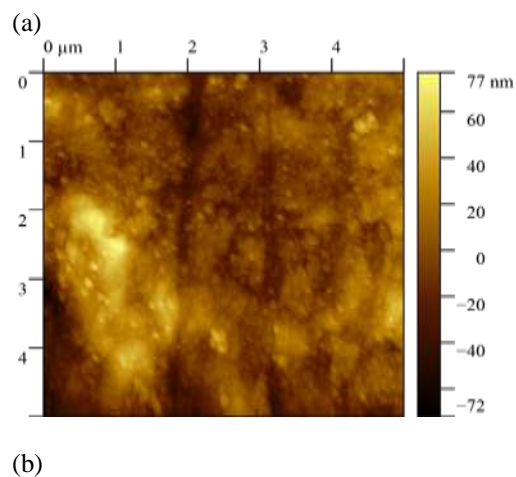


Fig. 5. Micrografías 2D y 3D del sistema ZnO puro en región a 5 micras cuadradas.



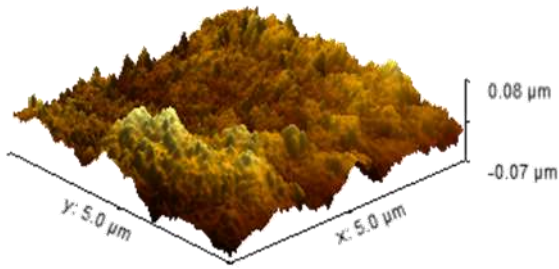


Fig. 6. Micrografías 2D y 3D del sistema ZnO con un depósito de Cr en una región a 5 micras cuadradas.

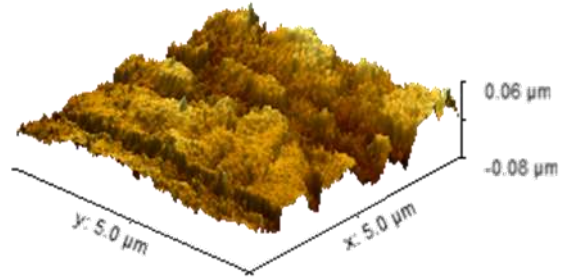


Fig. 8. Micrografías 2D y 3D del sistema ZnO con cinco depósitos de Cr en región a 5 micras cuadradas.

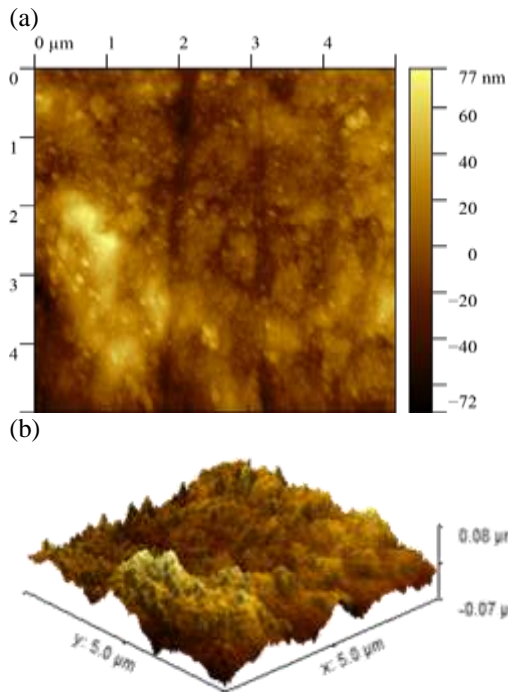
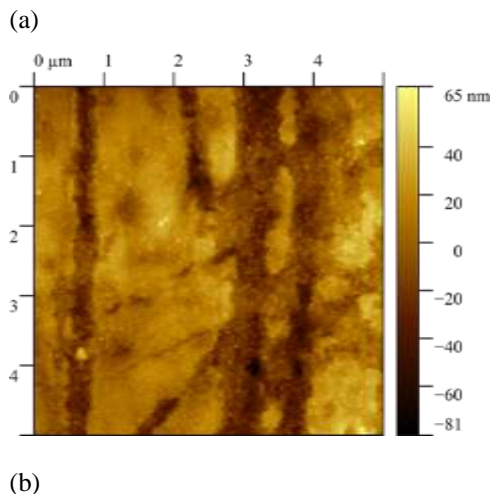


Fig. 7. Micrografías 2D y 3D del sistema ZnO con tres depósitos de Cr en región a 5 micras cuadradas.



¿Qué información se obtiene de los registros topográficos de la serie de muestras preparadas y analizadas?, pues es la que se obtiene en la determinación de los parámetros de rugosidad: R_q , la rugosidad cuadrática promedio, R_a , la rugosidad promedio y R_{max} , la altura máxima, que se registran del análisis estadístico de los datos y empleando el software Gwyddion, así, valores de 24.73 nm, 19.88 nm y 161.2 nm, respectivamente, se obtienen para dichos parámetros de la imagen correspondiente a la muestra pura ZnO y los valores: 12.9 nm, 10.37 nm y 95.53 nm corresponden a dichos parámetros registrados en muestras de ZnO, pero ya con tres depósitos de cromo; al parecer con los depósitos de capas de cromo los parámetros de rugosidad tienden a disminuir. Los estados superficiales que presentan las películas como grietas, poros, oquedades y las irregularidades en lo general son características deseables en las películas preparadas y son los parámetros de la rugosidad de las muestras, un parámetro importante para posibles procesos de reacciones químicas de las muestras, con ambientes como soluciones acuosas, atmósfera, etc.

D. Estudio por UV-vis

Los espectros de transmitancia mayor al 75% de las películas ZnO modificadas con Cr (Fig. 9), se registraron de 300 - 800 nm a temperatura ambiente, en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV-vis Lambda 2 doble haz. De la pendiente de los espectros alrededor de los 400 nm, se estima el ancho de banda E_g del semiconductor y cuyos valores resultaron entre, 3.243 a 3.223 eV, observando una tendencia a disminuir con la síntesis de la muestra y su preparación. El espesor d también se estima en las muestras y sus valores caen entre 330 a 474 nm, dependiendo de los depósitos de cromo aplicados. En el arreglo de espectros siguiente, se presentan los obtenidos para el conjunto de muestras bajo estudio: pura, uno, tres y cinco depósitos de cromo.

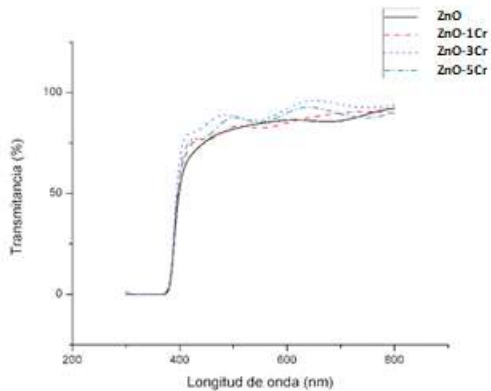


Fig. 9. Espectros de transmitancia UV-vis de las muestras ZnO-Cr.

Se observa que el ancho de banda varía poco y resulta que el menor ancho de banda corresponde al sistema ZnO con un depósito de Cr. No se registra una clara relación del ancho de banda con el número de depósitos de cromo, excepto por los efectos de interferencia que se registran.

E. Fotodegradación

Las propiedades fotocatalíticas de la serie de películas de ZnO pura y las modificadas con una, tres y cinco depósitos de cromo, se registraron empleando una solución acuosa de naranja de metilo a muy baja concentración (14 ppm). Se expuso cada muestra en contacto con la solución a una radiación de UV-vis (200-600 nm) cada 10 min y por dos horas, y se registraron los espectros de la intensidad en función de la longitud de onda, mismos que se presentan en el siguiente arreglo, empleando una esfera de integración. De la banda de absorción en los 473 nm de mayor intensidad en los espectros y su seguimiento con el tiempo de irradiación, se va registrando el proceso de degradación de la solución de prueba, considerando la intensidad proporcional a la concentración C del naranja de metilo y ello de acuerdo a la ecuación de pseudo primer orden, $C=C_0e^{-kt}$, con C_0 concentración inicial y k una pseudo constante de reacción y t el tiempo de irradiación del sistema. Se sabe que la rugosidad es relevante en la actividad fotocatalítica de las películas [1-6], así los parámetros de rugosidad Rq , Ra , R_{max} de la película ZnO con un depósito de cromo, puede parcialmente explicar las respuestas que se presentan en el arreglo de los espectros en la siguiente figura. La rapidez de degradación de la solución de prueba, en este caso naranja de metilo, se ve afectada por el pH de las películas y es más eficiente para valores altos de pH [1-4, 5, 7].

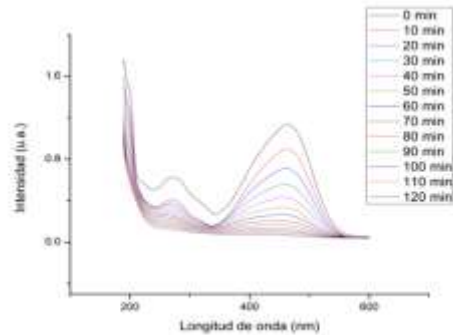


Fig. 10. Espectros de degradación de la muestra ZnO con un depósito de cromo.

F. Fotoluminiscencia

Los espectros se registraron en el rango de los 400 a 700 nm (Spectrofluorophotometer RF-5301, Shimadzu). Las películas fueron excitadas con luz de 325 nm, y las emisiones en el visible, 510–540 nm y 600-650 nm fueron registradas. Los espectros presentan bandas en dos regiones, pero alrededor de los 650 nm la señal de la banda es muy intensa. La emisión cerca del UV no es bien definida, pero en los 640 nm la emisión es intensa y similar para la serie de muestras. La banda de emisión de las muestras en el visible, las potencia como detectores de fotones con energías correspondientes a los 325 nm.

En la figura 11, se observan los espectros de fotoluminiscencia obtenido para las películas ZnO-0Cr, ZnO-1Cr y ZnO-3Cr, excitadas con luz de 325 nm, los cuales exhiben un pico de emisión de 650 nm, para la muestra pura y la muestra con una capa de cromo, y 651 nm para la muestra a tres capas de cromo.

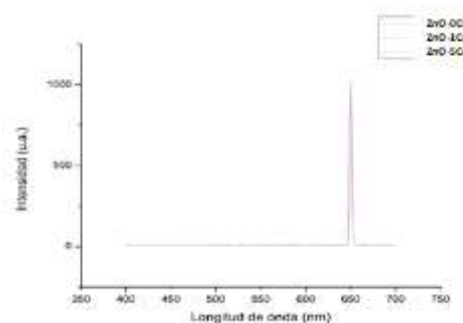


Fig. 11. Picos de emisión de las muestras pura y aquellas con uno y tres depósitos de cromo.

IV. DISCUSIÓN

Como se ha dicho anteriormente, la serie de películas fueron tratadas térmicamente a solo 300 °C, lo que influencia el comportamiento de esos parámetros de rugosidad y también las diversas propiedades que se estudian y reportan. Del estudio realizado por UV-vis, se obtiene la alta transmitancia porcentual de $T > 75\%$, y del

proceso de crecimiento se obtienen efectos de interferencia, de donde se registran los índices de refracción, el espesor de las películas, y del borde de absorción, el ancho de banda de los semiconductores, E_g , del orden de los 3.2 eV; el mejor fotocatalizador es el de menor ancho de banda, esto es, el modificado con un depósito de cromo, los resultados experimentales muestran un 100 % en eficiencia al degradar naranja de metilo en dos horas, la eficiencia del sistema puro fue baja cuando se compara al anterior, así como el del resto de los sistemas [6-8]. La topografía y diversos parámetros de rugosidad de la serie de películas de ZnO y las modificadas con cromo, se obtuvieron empleando MFA y los mismos, dependen de las condiciones del crecimiento y el proceso de síntesis de las mismas muestras.

Son los pares electrón-hueco (e^- , h^+), de lo que depende la actividad fotocatalítica que pueda observarse, entre otros varios. El hueco migra hacia la superficie del semiconductor o sitios activos y puede reaccionar con iones OH^- generando los iones excitados *OH y de la reacción $e^- + O_2$ generar el superóxido O_2^- . Pudiendo así, que ambos radicales, participen en una reacción de óxido-reducción y degradar el naranja de metilo [7-9].

En los espectros de emisión fotoluminiscente, se presenta un pico bien definido en la región del visible, los depósitos de cromo parecen no tener efecto en este espectro de emisión. Las bandas registradas, se puede atribuir a vacancias de oxígeno (V_o^- , V_o^{2-}) o de Zn en intersticios Zn_i y oxígeno intersticial (O_i), entre otros [10-13].

V. CONCLUSIONES

Se sintetizó una serie de películas delgadas o compositos de ZnO y las mismas modificadas superficialmente con depósitos de cromo, por la técnica química de sol gel e inmersión repetida y se estudiaron y caracterizaron por varias técnicas. Resultó una estructura hexagonal propia del ZnO de las mismas y el estudio por EDS arrojó la presencia de Zn y O, y de Cr en películas modificadas con depósitos de cromo. Un estudio en detalle de la morfología lisa y característica de cada película se registra por MEB y se presentan microgranos típicos de las mismas, que se obtienen de esta caracterización. El estudio topográfico de las muestras, presenta características superficiales que se asocian a estados químicamente activos, que propician reacciones químicas posibles en fotocatalisis y su relación a las propiedades ópticas y fotoluminiscentes, asociadas al proceso de síntesis y preparación de las muestras.

Se esperan aplicaciones de los compositos como catalizadores en degradación de sustancias orgánicas y en la detección de radiaciones en el rango del visible.

RECONOCIMIENTO

Gracias, a quienes participaron con el registro de DRX, MEB y EDS (CNMN), Joaquín Ibarra Páez (DRX)

(ESFM) y UV-vis a Maestra Lilia Palacios y los registros de Fotodegradación y Fotoluminiscencia (Esique) y MFA (ESFM) a Gabriela Rueda Morales y por la edición de este trabajo a Natzin Tirado Sánchez.

REFERENCIAS

- [1] Tirado Guerra S., Valenzuela Zapata M., "Optical and photocatalytic properties of TiO_2/ZnO composites". *ECORFAN Journal* vol 4, 7, 2018, 27-37.
- [2] Tirado Guerra S., Valenzuela Zapata M., "Characterization of the catalytic activity and of luminescence in Ag/TiO_2 films". *ECORFAN Journal* vol 4, 7, 2018, 16-26.
- [3] Tirado Guerra S., Olvera Alcántara R. "Propiedades de películas delgadas ZnO/Cr preparadas por sol-gel". *ISSSD*, 2014, 778-787.
- [4] Jianguo Lv, et al., "Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method". *Superlattices and microstructures* 50, 2011, 98-106.
- [5] Maldonado A., Mallén Hernández S., Vega Pérez J., de la L. Olvera M., Tirado Guerra S., "Chromium doped Zinc oxide thin films deposited by chemical spray used in photo-catalysis and gas sensing". *Revista Mexicana de Física S* 55 (1), 2009, 90-94.
- [6] Jianguo Lv, et al., "Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method". *Superlattices and microstructures* 50, 2011, 98-106.
- [7] Quintana M., Ricra E., Rodríguez J., Estrada W., "Spray pyrolysis deposited zinc oxide films for photo-electrocatalytic degradation of methyl orange: influence of the pH". *Catalysis today* 76, 2002, 141-148.
- [8] Jongnavakit, P., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Ratana, T., "Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method". *Thin solid films* 520, 2012, 5561-5567.
- [9] Ge Ming, et al., "Photocatalytic degradation of methyl orange using Zn/TiO_2 composites". *Front Environ. Sci. Engin. China* 3(3), 2009, 271-280.
- [10] Wu, X. L., Siu, G. G., Fu, C. L., Ong, H. C., "Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films". *Applied physics letters* 78, 2285, 2001.
- [11] Djurišić, A. B., et al., "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength". *Applied physics letters* 88, 103107, 2006.
- [12] J. Lim, et al., "Photoluminescence studies of ZnO thin films grown by atomic layer epitaxy". *Journal of luminescence* 109, 2004, 181-185.
- [13] Liu B., et al. "Doping high-surface-area mesoporous TiO_2 microspheres with carbonate for visible light hydrogen productions". *Energy and Environmental Science*, 7, 2014, 2592-2597.