



Fabricación de Películas Delgadas de TiO_2 Dopadas con Sn con Post-Cristalización por Solvotermal

Fabrication of Sn-Doped TiO_2 Thin Films with Solvothermal Post-Crystallization

Jesús Camez-Cota^a, Paulette Gómez-López^b, Alberto Gaxiola^a, Diana Sánchez-Ahumada^a, Rafael Ramírez-Bon^c, Manuel Cota-Ruiz^d, Andrés Castro-Beltrán^a y
Clemente Alvarado-Beltrán^{a*}

^a Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Los Mochis, Sinaloa, México.

^b Facultad de Medicina Extensión Los Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Los Mochis, Sinaloa, México.

^c Centro de Investigación y de Estudios Avanzado, Instituto Politécnico Nacional, Querétaro, Querétaro, México.

^d Departamento de Eléctrica y Electrónica, Tecnológico Nacional de México/I.T.L.M., Los Mochis, Sinaloa, México.

*Corresponding author: Clemente G. Alvarado-Beltrán, calvarado@uas.edu.mx

Abstract— TiO_2 thin films are widely studied owing to their great potential application in electronic or optoelectronic devices. They are of great interest due to their unique properties, which make them suitable for use in thin film transistors, sensors, or solar cells. Obtaining TiO_2 thin films with optimal characteristics for specific applications depends on the synthesis and fabrication process. In this work, TiO_2 thin films are obtained through a low-temperature and facile process and fabrication method based on the sol-gel process. Sn-doped TiO_2 thin films were synthesized to modify their physical properties. The obtained films were under a post-crystallization process to improve their structure. The Sn-doped TiO_2 films show anatase structure with a thickness between 173 and 237 nm and roughness lower than 2 nm.

Keywords— Crystallization, Solvothermal, Thin films, TiO_2 .

Resumen— Películas delgadas de TiO_2 son ampliamente estudiadas debido a su gran potencial de aplicación en dispositivos electrónicos u optoelectrónicos. Siendo de gran interés por sus propiedades únicas, que las hacen apropiadas para su uso en transistores de películas delgadas, sensores o celdas solares. Obtener películas delgadas de TiO_2 con características óptimas para aplicaciones específicas depende de los procesos de síntesis y fabricación. En este trabajo, se obtuvieron películas delgadas de TiO_2 mediante un proceso de baja temperatura y de fácil fabricación, basado en el proceso sol-gel. Se sintetizaron películas de TiO_2 dopadas con Sn, para modificar las propiedades físicas. Las películas obtenidas fueron sometidas a un proceso de post cristalización para mejorar su estructura. Las películas de TiO_2 dopadas con Sn presentan estructura anatasa con espesores entre 173 a 237 nm y rugosidades menores a 2 nm.

Palabras Claves— Cristalización, Solvotermal, Películas delgadas, TiO_2 .

I. INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de dióxido de titanio (TiO_2) han atraído mucho la atención en la ciencia de materiales debido a su alta estabilidad química, biocompatibilidad, bajo costo y no toxicidad. Además, presentan propiedades fotocatalíticas, fotovoltaicas, anticorrosivas y bactericidas

[1,2], también una transparencia óptica excepcional en la región visible, alta constante dieléctrica, alto índice de refracción ≈ 2.5 y un amplio band gap de 3.0 a 3.6 eV [3,4]. El TiO_2 se presenta de forma amorfa y policristalina, donde las fases policristalinas son anatasa, rutilo y brookita, cada una con características y propiedades únicas. La microestructura de las películas delgadas de TiO_2 es crucial para su funcionalidad y sus potenciales aplicaciones [5].

Gracias a estas propiedades, el TiO_2 puede utilizarse para varias aplicaciones, ya sean celdas solares, sensores de luz o gas, purificación de aire y agua, y degradación bacteriana entre otros [6]. Para aumentar el rendimiento de TiO_2 en la fotocatalisis, o dispositivos optoelectrónicos, especialmente, el material ha sido objeto de diversas modificaciones. Entre ellas, una de las más investigadas en la literatura es el dopaje [7,8]. La principal función del dopaje en TiO_2 es mejorar la respuesta a la luz visible al introducir niveles de energía intermedios entre la banda de conducción y la banda de valencia, lo que reduce el tiempo de recombinación de los pares electrón-hueco[9] Este efecto se ha observado especialmente al dopar con metales de transición: vanadio (V), níquel (Ni), cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) y estaño (Sn)[10,11] El dopaje con Sn es una alternativa prometedora, debido a la similitud de los radios iónicos Ti^{4+} y Sn^{4+} facilitan un dopaje sustitucional sin mayores inconvenientes [12]. Existen diferentes métodos para la fabricación de las películas delgadas de este óxido semiconductor, dentro de las más utilizadas se encuentran: sputtering [13], deposición química por vapor (CVD)[14] deposición de capa atómica [15] y sol-gel [16,17]. Dentro de los métodos más utilizados se encuentra el sol-gel debido a las ventajas que este presenta como: económico, se usa a bajas temperaturas, versátil, control sobre el proceso y permite realizar dopajes durante el proceso, además, este método es compatible con otras técnicas para fabricar las películas como pirólisis por pulverización, spin-coating o dip-coating [18]. Esta última técnica es muy utilizada gracias a las ventajas que muestra como: fácil procesamiento, se puede realizar a temperatura ambiente, bajo costo, recubrimientos a grandes superficies y su potencial escalabilidad [19].

Las películas delgadas de TiO_2 cristalinas presentan características distintas que las hacen ser muy atractivas para diversas aplicaciones. Las ventajas de una película cristalina son: mejor comportamiento en la fotocatalisis, mayor estabilidad térmica, propiedades ópticas superiores, mejor conductividad eléctrica, mayor durabilidad y alta resistencia mecánica comparada con una película amorfa [20,21] Dentro de los métodos más utilizados para obtener películas cristalinas se encuentran los tratamientos térmicos que son a altas temperaturas y por largos periodos de tiempo [22,23], crecimiento por epitaxia [24], y los métodos solvotermal e hidrottermal [25–27]. Sin embargo, el método solvotermal se posiciona como una alternativa de obtener películas cristalinas debido a las ventajas como que requiere bajas temperaturas de procesamiento comparado con los tratamientos térmicos, es de bajo costo, se tiene un control en el proceso, no se requiere de equipos complejos y sobre todo es eficiente para producir materiales con alta uniformidad composicional permitiendo la producción de múltiples muestras [28].

En este trabajo de investigación se doparon películas de TiO_2 con Sn utilizando el método solvotermal utilizando

temperaturas de sólo 200 °C, lo que resulto en un ahorro energético significativo, además las películas fueron caracterizadas para estudiar su microestructura, propiedades ópticas, morfología y conocer su espesor.

II. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Para la síntesis de $\text{TiO}_2\text{:Sn}$, se utilizó butóxido de titanio IV ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) como precursor, etanol anhidro ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) como solvente, ácido nítrico (HNO_3) como catalizador y cloruro estañoso II dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como dopante de Sn, todos los reactivos de la marca Sigma-Aldrich.

2.2. Síntesis y fabricación de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Sn}$

Para las soluciones precursoras de TiO_2 se utilizó una relación molar de 30:1:1 de etanol anhidro, butóxido de titanio IV y ácido nítrico, respectivamente. Esto se agregó en agitación, manteniéndose así durante 30 minutos a temperatura ambiente. Para las soluciones precursoras de $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ se usó la misma relación molar de 30:1:1 y un dopaje de Sn con una relación de peso molar de 0.1, 0.3 y 0.5 %. Para preparar estas soluciones dopadas, se agregaron en agitación manteniéndose constante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Las soluciones obtenidas fueron almacenadas en refrigeración durante un día para su uso posterior. Para la fabricación de las películas, se utilizaron las soluciones previamente envejecidas durante un día. Los sustratos utilizados fueron vidrio Corning, previamente lavado con agua y jabón, seguido de un tratamiento ultrasónico en agua desionizada y en etanol durante otros 10 minutos cada uno. Los sustratos se secaron con nitrógeno. Las soluciones se filtraron con la ayuda de papel de filtro Whatman #40. Las películas se depositaron mediante la técnica dip-coating, el equipo se programó con una velocidad de entrada y salida de 10,6 cm/s y un tiempo de inmersión de 60 segundos. Posteriormente, las películas se secaron en un horno a 100 °C durante una hora. Finalmente, las películas se sometieron a un postratamiento mediante el método solvotermal, utilizando una autoclave de acero inoxidable con un recipiente de teflón de 100 mL, al que se le agregaron 50 mL de etanol anhidro para depositar las películas. La autoclave se colocó en un horno con atmósfera de aire a 200 °C durante 6 horas.

2.3. Técnicas de caracterización

Las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ fueron estudiadas mediante diversas técnicas de caracterización. La difracción de rayos X (DRX), se realizó mediante un difractómetro Rigaku Dmax2100, utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ con una longitud de onda de 1.5406 Å. Las mediciones se realizaron a 30 kV y 20 mA, con una potencia total de 600 W. Los parámetros de medición incluyeron un rango de 20° a 70°, un ángulo de incidencia de 5°, un paso de 0.020°, una

velocidad de barrido de 3 °/min y un tiempo de interacción de 0.4 s por punto. La espectroscopía Raman se llevó a cabo con un equipo LabRam HR Evolution de la marca Horiba, utilizando un láser de helio-neón (HeNe) con una longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 10 mW, ajustada al 50% de su capacidad. Las mediciones se realizaron con un objetivo de 50X, un diámetro de apertura (hole) de 200 µm, y un rango de número de onda de 75 a 800 cm⁻¹, a una temperatura de 22 °C. La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizó con un microscopio de emisión de campo JSM-7610F de la marca JEOL, con ultra alta resolución y un modo de haz suave para minimizar el daño a la muestra y suprimir la carga superficial, las mediciones se realizaron con una corriente de 49.6 µA y un voltaje de 2 kV, con un aumento de 50,000X. La caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se llevó a cabo utilizando un equipo XE7 de Park Systems. Este dispositivo cuenta con una cabeza de escáner Z con un rango de 25 µm, y permite escaneos de hasta 25 µm en varias resoluciones. El equipo opera con una frecuencia de resonancia de 1.7 kHz y utiliza un láser LD de 650 nm o SLD de 830 nm. Las mediciones se realizaron en un área de 1x1 µm con una resolución de 512 píxeles, explorando la topografía superficial de las películas con gran detalle. La caracterización óptica se realizó mediante espectroscopía UV-Vis de transmisión y reflexión, se utilizó un equipo FilmTek 1000 de la marca SCI, con una fuente de luz de una lámpara halógena regulada, y un detector array lineal Sony CCD de 2048 píxeles.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Difracción de rayos X

La técnica de DRX se realizó para determinar si el material alcanzaba alguna fase cristalina usando el método solvotermal. En la Fig. 1 se muestran los difractogramas de las películas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %). En el difractograma del TiO₂ puro se observan distintas señales, la principal o con mayor intensidad es el pico alrededor de 2θ = 25.1°, correspondiente al plano (101), otras señales de menor intensidad alrededor de 2θ = 37.7°, 48.0°, 54.2° y 62.2°, asociadas con los planos (004), (200), (105) y (204), respectivamente. Estos planos corresponden al patrón de difracción de la fase anatasa de TiO₂ (PDF: 21-1272, tetragonal), ampliamente reportados en literatura [29–32]. Cabe mencionar que en las películas de TiO₂, la fase que se forma primero es anatasa, esto debido a que los octaedros de TiO₂ que son de corto alcance es más fácil que se organicen formando esta estructura gracias a su estructura molecular que es menos restringida comparada con la fase rutilo que requiere de mayor temperatura o presión [33]. Para los difractogramas de las películas de TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %), se aprecian las mismas señales de los planos (101), (004), (200), (105) y (204), característicos de la fase anatasa, al

igual que en la muestra de TiO₂ puro. Sin embargo, las señales van disminuyendo en la intensidad, este efecto es característico de los dopajes, podría deberse a la presencia de los iones de Sn causando distorsiones en la red cristalina y, por lo tanto, hace que disminuya la regularidad del arreglo atómico observando el fenómeno de una reducción en la intensidad de las señales correspondientes a los planos de la fase anatasa [34,35].

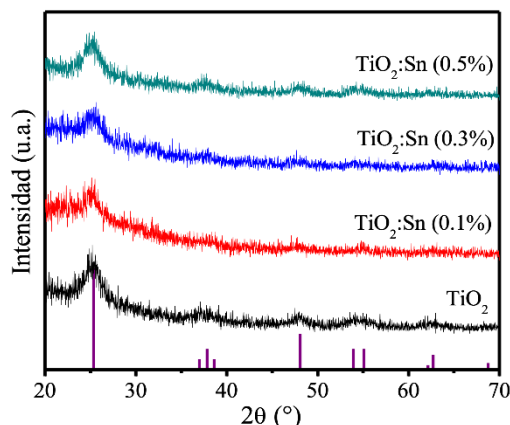


Fig. 1. Difractogramas de películas delgadas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %).

3.2. Espectroscopía Raman

Para conocer los modos vibracionales de las moléculas e identificar la fase polimórfica de las películas, se utilizó espectroscopía Raman. La Fig. 2 muestra los espectros Raman de las películas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %). En el espectro de TiO₂ puro se observan distintas bandas, la más intensa alrededor de 144 cm⁻¹, además de tres bandas más aproximadamente en 397, 513 y 640 cm⁻¹. Estas bandas son características de la fase anatasa, como se ha reportado ampliamente en la literatura, donde las bandas 144 y 640 cm⁻¹ son modos E_g, mientras que las bandas 397 y 513 cm⁻¹ son atribuidas al modo B_{1g} y A_{1g}, respectivamente [36,37]. La banda de mayor intensidad está asociada con el estiramiento simétrico del enlace O – Ti – O, mientras que la banda 397 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de flexión antisimétricas del enlace O – Ti – O [23]. Los espectros de las películas de TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %), se observan las mismas bandas que en la película de TiO₂ pura características de la fase anatasa. Sin embargo, para la muestra de TiO₂:Sn (0.1%), aprecia un ligero desplazamiento en la banda de mayor intensidad, que aparece alrededor de 148 cm⁻¹. Este desplazamiento puede atribuirse a la sensibilidad de los modos vibracionales a cambios en la estequiometría y en la superficie de defectos [23]. El desplazamiento hacia el rojo en la película TiO₂:Sn (0.1 %) sugiere que el Sn está incorporándose en la red del TiO₂, provocando una expansión de la red debido a que el radio iónico del Sn⁴⁺ es mayor que el del Ti⁴⁺ [12]. La

espectroscopía Raman es especialmente útil para analizar películas delgadas a nanoescala, ya que evita los problemas de calibración y resolución que se presentan en la difracción de rayos X (XRD), como picos difusos y fondo elevado. Esto hace que los análisis con Raman sean más eficientes y sensibles.

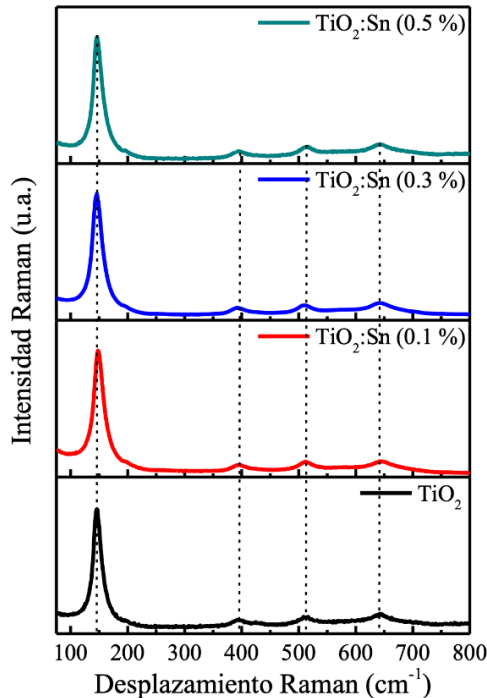


Fig. 2. Espectroscopía Raman de películas delgadas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %).

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los espesores de las películas delgadas se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Fig. 3a muestra las micrografías SEM de las secciones transversales de las películas delgadas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1%, 0.3%, y 0.5%). Las imágenes muestran una uniformidad significativa a lo ancho de la película que demuestra buena calidad y excelente definición en el espesor. El espesor de la película de TiO₂ puro fue de 223 nm, mientras que los espesores de la película de TiO₂ dopada con Sn fueron de 176, 217, y 237 nm para las películas de TiO₂:Sn (0.1%, 0.3%, y 0.5%), respectivamente. Cabe resaltar que, para cada medición con el espesor calculado, se calculó la desviación estándar, la cual se presenta en la Figura 3 b.

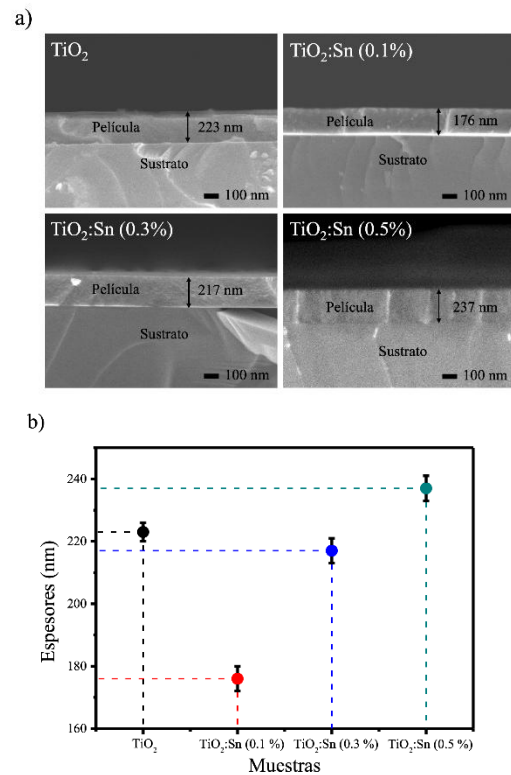


Fig. 3. a) Micrografía de la sección transversal y b) gráfica de espesores de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %).

3.4. Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Para conocer la rugosidad y la morfología superficial, las películas fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La Fig. 4 muestra las micrografías AFM en 2D y 3D de las películas de TiO₂ puro y de TiO₂ dopado con Sn (0.1%, 0.3%, y 0.5%). Para la película de TiO₂ puro, la rugosidad RMS fue de 1.88 nm. En las películas de TiO₂:Sn, con 0.1%, 0.3% y 0.5%, los valores RMS de rugosidad son 1.29, 1.17 y 1.16 nm, respectivamente. La morfología superficial indica que todas las películas son homogéneas y uniformes, con superficies lisas. A medida que la concentración de Sn aumenta, los valores RMS disminuyen.

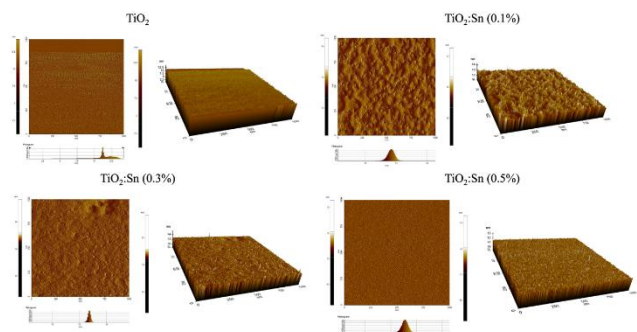


Fig. 4. Micrografía AFM 2D y 3D de películas delgadas de TiO₂ puro y TiO₂:Sn (0.1, 0.3 y 0.5 %).

3.5. Espectroscopía UV-Vis y cálculo de band gap

La espectroscopía UV-Vis se utilizó para evaluar la calidad óptica de las películas y calcular el valor del band gap. La Fig. 5 muestra la gráfica de transmitancia y reflectancia de las películas de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ (0.1%, 0.3%, y 0.5%) y la muestra de sustrato de cuarzo utilizada como referencia. En el espectro de transmitancia (Fig. 5a), los valores de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ (0.1%, 0.3%, y 0.5%) se sitúan alrededor del 80% en el rango visible (360 nm a 840 nm), lo cual es inferior a la transmitancia del sustrato de cuarzo. En el espectro de reflectancia (Fig. 5b), se observan oscilaciones superiores a las del sustrato de cuarzo, con valores cercanos al 20%. Los resultados combinados de los espectros de transmitancia y reflectancia en la región visible suman aproximadamente el 100%, lo que indica que las muestras no absorben ni dispersan luz en esta región. Este comportamiento se atribuye a la baja rugosidad superficial y a la homogeneidad en el espesor de las películas [17].

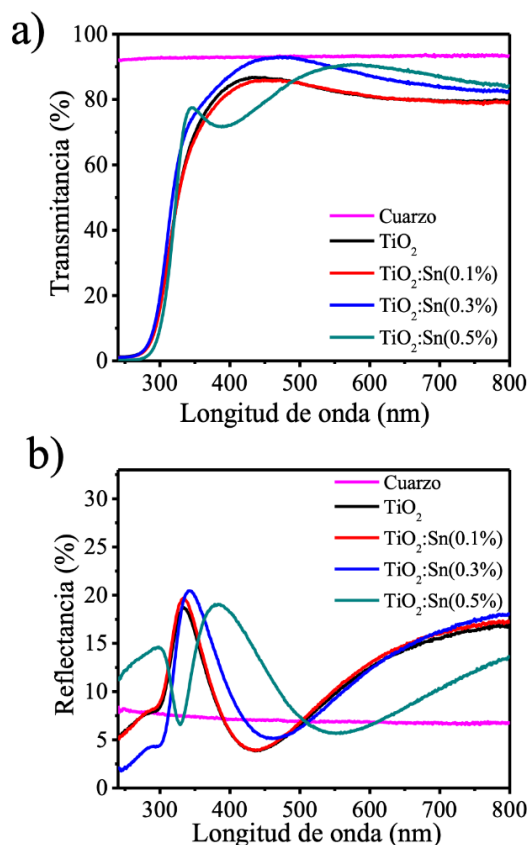


Fig. 5. Análisis UV-Vis para a) transmitancia y b) reflectancia de películas delgadas de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ (0.1, 0.3 y 0.5 %).

El cálculo del band gap óptico de las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ se realizó a partir del espectro de transmitancia y

reflectancia usando la ecuación de Tauc: $(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, B es una constante y n puede tomar el valor de 2 para transiciones directas o $\frac{1}{2}$ para transiciones indirectas [38]. La Fig. 6 muestra las estimaciones de los band gap ópticos de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$. El band gap para TiO_2 es de 3.51 eV. Sin embargo, las películas dopadas con estaño presentan un ligero aumento con valores de 3.51, 3.69 y 3.61 eV para $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ (0.1%, 0.3% y 0.5%), respectivamente. Comparando las películas, se aprecia que la muestra con un 0.1% de estaño tiene el mismo band gap que la película de TiO_2 puro. A su vez, la muestra con dopante de mayor concentración, 0.3% y 0.5% tienen un gap band mayor, indicando que el mayor dopaje conlleva alteraciones de la estructura electrónica [39,40].

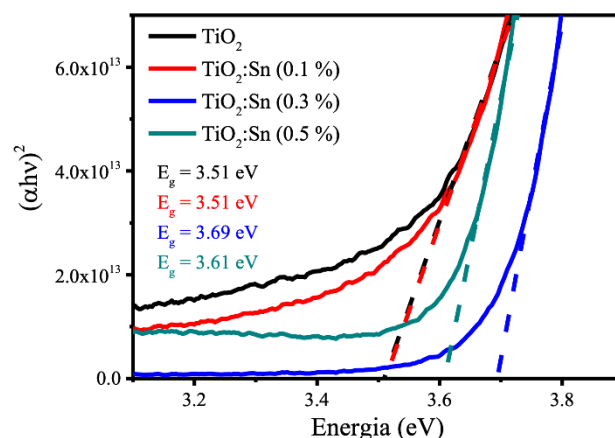


Fig. 6. Band gap de películas delgadas de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{:Sn}$ (0.1, 0.3 y 0.5 %).

IV. CONCLUSIONES

El método solvotermal es un proceso que permite modificar películas delgadas amorfas, para mejorar la estructura. Mediante la técnica de rayos X y espectroscopía Raman se demuestra que el proceso post-cristalización es efectiva para cambiar de estructura de amorfa a cristalina. Las películas de TiO_2 dopadas con Sn presentan estructura anatasa empleando un proceso post-cristalización de bajo consumo energético y fácilmente escalable, manteniendo buenas propiedades ópticas y estructurales sin aumentar la rugosidad superficial. El espesor de todas las películas es uniforme y varía según el porcentaje de Sn. La rugosidad superficial disminuye al dopar las muestras con Sn, con valores menores a dos nanómetros. El band gap óptico se incrementó ligeramente con el dopaje; pudiera deberse a alteraciones de la estructura electrónica. Las películas con estructura anatasa presentan propiedades optoelectrónicas superiores que las de estructura amorfa teniendo un mayor potencial de aplicación en dispositivos electrónicos.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACYT (ahora SECIHTI) por parte del financiamiento, a CINVESTAV unidad Querétaro y a todo su personal de técnicos que gracias a ellos fue posible este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- [1] T. Dikici, M. Toparli, Microstructure and mechanical properties of nanostructured and microstructured TiO₂ films, *Materials Science and Engineering: A* 661 (2016) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.023>.
- [2] E. Léonard, V. Jeux, 14 - Illuminating metal oxides containing luminescent probes for personalized medicine, in: S. Sagadevan, J. Podder, F. Mohammad (Eds.), *Metal Oxides for Optoelectronics and Optics-Based Medical Applications*, Elsevier, 2022: pp. 339–395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85824-3.00015-4>.
- [3] A.S. Hassanien, A.A. Akl, Optical characterizations and refractive index dispersion parameters of annealed TiO₂ thin films synthesized by RF-sputtering technique at different flow rates of the reactive oxygen gas, *Physica B Condens Matter* 576 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411718>.
- [4] B.D. Bhuskute, H. Ali-Löytty, J. Saari, A. Tukiainen, M. Valden, Ti 3+ Self-Doping-Mediated Optimization of TiO₂ Photocatalyst Coating Grown by Atomic Layer Deposition, *ACS Applied Engineering Materials* 2 (2024) 2278–2284. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.4c00372>.
- [5] R.T. Mittireddi, N.H. Makani, D.G. Prajapati, A.R.S. Gautam, R. Banerjee, E. Panda, Microstructure-induced functionality in titanium dioxide thin films, *Mater Charact* 199 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112818>.
- [6] B. Bajorowicz, M.P. Kobylański, A. Malankowska, P. Mazierski, J. Nadolna, A. Pieczyńska, A. Zaleska-Medynska, 4 - Application of metal oxide-based photocatalysis, in: A. Zaleska-Medynska (Ed.), *Metal Oxide-Based Photocatalysis*, Elsevier, 2018: pp. 211–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811634-0.00004-4>.
- [7] H.N.C. Dharma, J. Jaafar, N. Widiastuti, H. Matsuyama, S. Rajabsadeh, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N.N.M. Jafri, N.S. Suhaimin, A.M. Nasir, N.H. Alias, A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment, *Membranes (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>.
- [8] T.C. Paul, M.H. Babu, J. Podder, B.C. Dev, S.K. Sen, S. Islam, Influence of Fe³⁺ ions doping on TiO₂ thin films: Defect generation, d-d transition and band gap tuning for optoelectronic device applications, *Physica B Condens Matter* 604 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412618>.
- [9] C. Negi, P. Kandwal, J. Rawat, M. Sharma, H. Sharma, G. Dalapati, C. Dwivedi, Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles for visible light driven photocatalytic activity, *Appl Surf Sci* 554 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149553>.
- [10] Q. Zou, Y. Yamasaki, Y. Nishi, M. Matsubara, R. Osuga, K. Ninomiya, M. Nishibori, A. Muramatsu, K. Kanie, Cu-Doped TiO₂ Nanoparticle-Based Thin Films Obtained via the Mist-Deposition Method and Their Photocatalytic Antibacterial Properties, *ACS Applied Engineering Materials* 3 (2025) 1200–1209. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.5c00071>.
- [11] M.F. Gálvez-López, M.J. Muñoz-Batista, C.G. Alvarado-Beltrán, J.L. Almaral-Sánchez, B. Bachiller-Baeza, A. Kubacka, M. Fernández-García, Sn modification of TiO₂ anatase and rutile type phases: 2-Propanol photo-oxidation under UV and visible light, *Appl Catal B* 228 (2018) 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.075>.
- [12] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 76 (2015) 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.048>.
- [13] R. Graillot-Vuillecot, A.-L. Thomann, T. Lecas, C. Cachoncinlle, E. Millon, A. Caillard, Properties of Ti-oxide thin films grown in reactive magnetron sputtering with self-heating target, *Vacuum* 197 (2022) 110813. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110813>.
- [14] Q. Zhang, C. Li, Pure anatase phase titanium dioxide films prepared by mist chemical vapor deposition, *Nanomaterials* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8100827>.
- [15] M.G. Ambartsumov, O.M. Chapura, V.A. Tarala, Synthesis of titanium dioxide thin films via thermo- and plasma-enhanced atomic layer deposition, *Appl Surf Sci* 672 (2024) 160822. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160822>.
- [16] J.A. Camez-Cota, P. Gómez-López, A. Gaxiola, R.A. Vargas-Ortiz, V.M. Orozco-Carmona, R. Ramírez-Bon, A. Castro-Beltrán, C.G. Alvarado-Beltrán, A green approach modifications of TiO₂ thin films for UV photophysical applications, *Opt Mater (Amst)* 165 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.117153>.

- [17] D. Sánchez-Ahumada, L.J. Verastica-Ward, M.F. Gálvez-López, A. Castro-Beltrán, R. Ramirez-Bon, C.G. Alvarado-Beltrán, Low-temperature synthesis and physical characteristics of PS[*sbnd*]TiO₂ hybrid films for transparent dielectric gate applications, *Polymer (Guilfd)* 172 (2019) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.067>.
- [18] S. Obregón, V. Rodríguez-González, Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol–gel processing: a brief review, *J Solgel Sci Technol* 102 (2022) 125–141. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5>.
- [19] Y.F. Ma, Y.M. Wang, J. Wen, A. Li, X.L. Li, M. Leng, Y.B. Zhao, Z.H. Lu, Review of roll-to-roll fabrication techniques for colloidal quantum dot solar cells, *Journal of Electronic Science and Technology* 21 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnlest.2023.100189>.
- [20] A.K. Vishwakarma, N.K. Yadav, A.K. Sharma, P. Yadav, S.K. Yadav, L. Yadava, Morphological and electronic properties of titanium dioxide thin film, *Mater Today Proc* 42 (2021) 1642–1646. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.474>.
- [21] S.M. Al Amin, M.A. Kowser, Influence of Ag doping on structural, morphological, and optical characteristics of sol-gel spin-coated TiO₂ thin films, *Heliyon* 10 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37558>.
- [22] Y. Jiang, H. Liu, K. Shi, C. Tang, J. Song, Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂/PDA thin films, *Surf Coat Technol* 411 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126994>.
- [23] S.A. Bhandarkar, Prathvi, A. Kompa, M.S. Murari, D. Kekuda, R.K. Mohan, Investigation of structural and optical properties of spin coated TiO₂:Mn thin films, *Opt Mater (Amst)* 118 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111254>.
- [24] A. Moatti, R. Bayati, J. Narayan, Epitaxial growth of rutile TiO₂ thin films by oxidation of TiN/Si{100} heterostructure, *Acta Mater* 103 (2016) 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.022>.
- [25] B. Zhang, G. Xu, S. Liu, F. Chi, Y. Tian, Electrochromic TiO₂ films by a facile solvothermal process: Effect of ethanol content on growth and performance, *Opt Mater (Amst)* 122 (2021) 111744. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111744>.
- [26] A.H. Mamaghani, F. Haghighat, C.-S. Lee, Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance, *Chemosphere* 219 (2019) 804–825. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.029>.
- [27] G. Arthi, J. Archana, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, Y. Hayakawa, C. Muthamizhchelvan, S.G. Ramaraj, Solvothermal synthesis of 3D hierarchical rutile TiO₂ nanostructures for efficient dye-sensitized solar cells, *Mater Lett* 337 (2023) 133961. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.133961>.
- [28] K. Ono, K. Kimura, T. Kato, K. Hayashi, R.M.G. Rajapakse, M. Shimomura, Epitaxial growth of a homogeneous anatase TiO₂ thin film on LaAlO₃ (001) using a solvothermal method with anticorrosive ligands, *Chemical Engineering Journal* 451 (2023) 138893. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccej.2022.138893>.
- [29] D.R. Sarker, M.N. Uddin, M. Elias, Z. Rahman, R.K. Paul, I.A. Siddiquey, M.A. Hasnat, R. Karim, M.A. Arafath, J. Uddin, P-doped TiO₂-MWCNTs nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity under visible light exposure, *Clean Eng Technol* 6 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100364>.
- [30] D. Rajkumar, H. Umamahesvari, P. Nagaraju, Micro spherical anatase phase TiO₂ thin films for room temperature operated formaldehyde gas sensor applications, *Results Chem* 5 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100946>.
- [31] E.R. Silva-Osuna, A.R. Vilchis-Nestor, R.C. Villarreal-Sanchez, A. Castro-Beltrán, P.A. Luque, Study of the optical properties of TiO₂ semiconductor nanoparticles synthesized using *Salvia rosmarinus* and its effect on photocatalytic activity, *Opt Mater (Amst)* 124 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112039>.
- [32] A. Castro-Beltrán, P.A. Luque, H.E. Garrafa-Gálvez, R.A. Vargas-Ortiz, A. Hurtado-Macias, A. Olivas, J.L. Almaral-Sánchez, C.G. Alvarado-Beltrán, Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂ nanoparticles size and methylene blue degradation, *Optik (Stuttg)* 157 (2018) 890–894. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.185>.
- [33] S. Shukla, S. Shirodkar, E. Panda, Anatase to rutile transition in TiO₂ thin films: Role of tantalum and oxygen, *J Alloys Compd* 1006 (2024) 176242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176242>.
- [34] K. Basavaraj, A. Nyayban, S. Panda, Structural phase transitions and elastic properties of TiO₂ polymorphs: Ab-initio study, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 1248 (2022) 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1248/1/012064>.
- [35] M. Song, Z. Lu, D. Li, Phase transformations among TiO₂ polymorphs, *Nanoscale* 12 (2020) 23183–23190. <https://doi.org/10.1039/d0nr06226j>.
- [36] D.A.S. Mulus, M.D. Permana, Y. Deawati, D.R. Eddy, A current review of TiO₂ thin films: synthesis

- and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity, *Applied Surface Science Advances* 27 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2025.100746>.
- [37] A. Artesani, S. Mosca, M.V. Dozzi, G. Valentini, D. Comelli, Determination of crystal phases in mixed TiO₂ paint films by non-invasive optical spectroscopies, *Microchemical Journal* 155 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104739>.
- [38] İ. Kanmaz, M. Tomakin, G. Aytemiz, M. Manır, V. Nevruzoglu, Influence of Thermal Annealing on the Band-Gap of TiO₂ Thin Films Produced by the Sol-Gel Method, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 5 (2024) 49–56. <https://doi.org/10.53501/rteufemud.1395013>.
- [39] S. Sassi, A. Bouich, A. Hajjaji, L. Khezami, B. Bessais, B.M. Soucase, Cu-Doped TiO₂ Thin Films by Spin Coating: Investigation of Structural and Optical Properties, *Inorganics (Basel)* 12 (2024) 188. <https://doi.org/10.3390/inorganics12070188>.
- [40] R. Rajeswari, D. Venugopal, A. George, A.D. Raj, S.J. Sundaram, A.K.H. Bashir, M. Maaza, K. Kaviyarasu, Synthesis and characterization of Sn-doped TiO₂ film for antibacterial applications, *Appl Phys A Mater Sci Process* 127 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04656-w>.

Este estudio fue financiado por los autores. Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

Copyright © 2025 Jesús Camez Cota, Paulette Gómez López, Alberto Gaxiola, Diana Sánchez Ahumada, Rafael Ramírez Bon, Manuel Cota Ruiz, Andrés Castro Beltrán y Clemente Alvarado Beltrán



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales.

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)