

Evaluación fotocatalítica de películas delgadas de TiO₂:Co depositadas por PLD Photocatalytic evaluation of TiO₂:Co thin films deposited by PLD

F. González-Zavala^{a,*}, D. A. Solís-Casados^a, Tatiana E. Klimova^b, L. Escobar-Alarcón^c

^a Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMex-UNAM, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N, Estado de México, Toluca, 50120, México.

^b Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

^c Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C.P. 52750, México.

Resumen

Se evaluó la actividad fotocatalítica de películas delgadas de TiO₂:Co en la degradación del colorante verde de malaquita (VM), utilizando una fuente de luz solar simulada, se estudió la ruta de degradación preferente mediante el uso de moléculas inhibitoras. Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos de vidrio y silicio, ablacionando blancos metálicos de titanio y cobalto utilizando un láser pulsado de Nd-YAG con emisión en 1064 nm y una presión de trabajo de 1x10⁻³ Torr, los depósitos se trataron térmicamente a 450 °C por 2 h para promover la cristalinidad. Las películas delgadas se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y difracción de rayos X (XRD). De la evaluación fotocatalítica, la película delgada que presenta una mayor actividad fotocatalítica es la que tiene un contenido de 1.05 % atómico de cobalto y una banda prohibida de 3.03 eV, obteniéndose una degradación de 16% del colorante en 3 h de reacción, lo que representa un incremento del 33 % respecto a la película con menor contenido de cobalto (0.46 % at.). Los resultados de degradación usando moléculas inhibitoras muestran que el radical superóxido (O₂⁻) es el principal responsable de la degradación del colorante.

Palabras Clave: fotocatalisis, películas delgadas, dióxido de titanio, verde de malaquita, moléculas inhibitoras.

Abstract

The photocatalytic activity of TiO₂:Co thin films was evaluated in the degradation of the malachite green (VM) dye, using a simulated sunlight source, the preferential degradation route was studied through the use of scavengers. The thin films were deposited on glass and silicon substrates, ablating metallic targets of titanium and cobalt using a pulsed Nd-YAG laser with emission at 1064 nm working at a pressure of 1x10⁻³ Torr, the deposits were thermally treated at 450 °C for 2 h to promote crystallinity. The thin films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and X-ray diffraction (XRD). From the photocatalytic evaluation, the thin film that presents the highest photocatalytic activity is the one with a cobalt content of 1.05 at. % and a bandgap of 3.03 eV, obtaining a degradation of 16 % of the dye after 3h of reaction, which represents an increase of 33 % compared to the film with the lower cobalt content (0.46 at. %). The degradation results using scavengers show that the superoxide radical (O₂⁻) is the main responsible for the degradation of the dye.

Keywords: photocatalysis, thin films, titanium dioxide, malachite green, scavengers.

1. Introducción

El proceso de fotocatalisis es una alternativa ecológica prometedora para la remediación y purificación de aguas residuales. En general, la fotocatalisis resulta de la interacción de los pares electrón-hueco generados en el semiconductor con

el agua del medio; los electrones en la banda de conducción (e⁻) son capaces de reducir a las moléculas de oxígeno disuelto (O₂) al radical superóxido (O₂⁻) o a peróxido de hidrógeno (H₂O₂), mientras que los huecos generados en la banda de valencia (h⁺) reaccionan con el H₂O para producir radicales hidroxilo (OH[•]). Dependiendo de las condiciones en las que se

*Autor para la correspondencia: ferngoz@hotmail.com

Correo electrónico: ferngoz@hotmail.com (Fernando González Zavala), solis.casados@yahoo.com.mx (Dora Alicia Solís Casados), klimova@unam.mx (Tatiana E. Klimova), luis.escobar@inin.gob.mx (Luis Escobar Alarcón)

realiza el experimento de fotocatalisis, los radicales OH^\cdot , O_2^\cdot y H_2O_2 pueden desempeñar papeles importantes en las reacciones fotocatalíticas (Zhang *et al.*, 2018). El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado por sus características fisicoquímicas, que incluyen: una alta fotoactividad con luz ultravioleta, baja toxicidad, bajo costo y estabilidad en medio acuoso (Adawiyah *et al.*, 2019); sin embargo, una de sus limitantes es que posee una energía de banda prohibida de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo, siendo fotoactivo con longitudes de onda menores a 387 nm, aprovechando menos del 5 % del espectro solar (Emeline *et al.*, 2008). Para resolver esta desventaja se han propuesto diferentes métodos para reducir su energía de banda prohibida, así como la tasa de recombinación de pares electrón-hueco, permitiendo que el óxido de titanio aproveche una mayor proporción del espectro solar. Se han utilizado estrategias como el dopado de TiO_2 con metales y no metales (Chen *et al.*, 2012), acoplamiento de semiconductores y mezclas de anatasa y rutilo (Simonenko *et al.*, 2016), así como el crecimiento de Titania nanoestructurada (Chen *et al.*, 2018), entre otras. Una de las técnicas físicas de depósito de películas delgadas más versátiles es la denominada depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) la cual consiste en hacer incidir sobre un sólido (el blanco) pulsos láser de alta potencia resultando la formación de un plasma, el cual se expande de forma perpendicular a la superficie del blanco para después condensarse sobre un sustrato depositándose así la película delgada. En este trabajo, las películas depositadas por láser pulsado de óxido de titanio modificado con diferentes cantidades de cobalto se evaluaron como fotocatalizadores en la degradación del colorante verde de malaquita. La ruta de degradación preferente se investigó mediante el uso de moléculas inhibitoras de especies reactivas.

2. Experimental

Las películas delgadas de titanio modificado con diferente contenido de cobalto se depositaron sobre sustratos de vidrio y silicio por medio de la técnica de ablación láser. Se utilizó un láser pulsado de Nd-YAG con emisión en 1064nm, 5 ns de duración de pulso y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Como precursores se usaron blancos metálicos de titanio y cobalto de alta pureza (99.99 %) de 25.4 mm de diámetro y 5 mm de espesor, dispuestos perpendicularmente con el fin de que los plasmas generados interaccionen entre ellos y se colocaron los sustratos en la línea de expansión del plasma de titanio. Las películas depositadas se trataron térmicamente a 450°C por 2 h para favorecer la oxidación del titanio y promover la cristalinidad del depósito en una mufla de convección de aire. Para identificar las muestras se usó la nomenclatura: NpCo1 (0.46 % at. Co), NpCo2 (1.05 % at. Co), NpCo3 (1.12 % at. Co) y NpCo4 (1.39 % at. Co). Para caracterizar la composición y el entorno químico de los elementos presentes en las películas delgadas, se caracterizaron los materiales obtenidos por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) usando un espectrómetro JEOL 9200 utilizando una fuente monocromática de $\text{Al-K}\alpha$ (1486.6 eV), los espectros se ajustaron por desplazamiento de carga con el pico característico del carbono adventicio a 284.8 eV. Las propiedades ópticas se obtuvieron por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) utilizando un espectrofotómetro

Perkin Elmer Lambda 35 en el modo de transmitancia; el valor de la energía de la banda prohibida se calculó con el método de Tauc y el espesor e índice de refracción por el método de Goodman. La caracterización cristalina se hizo por difracción de rayos X (XRD) con un difractor de polvos Bruker D8 Advance con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) a 35 kV y 35 mA, una velocidad de barrido de 2° por minuto en un rango $2\Theta = 10$ a 80°. La superficie de las películas delgadas se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio JEOL JCM-6000 con un voltaje de operación de 15 kV. La actividad fotocatalítica de las películas delgadas se evaluó con la reacción de degradación de verde malaquita empleando 25 mL de solución con una concentración de 10 $\mu\text{M/L}$, utilizando como fotocatalizadores las películas delgadas depositadas en vidrio (1 cm^2) colocándolas en un reactor cerrado tipo por lote (batch) y usando como fuente de iluminación un simulador solar Sciencetech equipado con un filtro 1.0 A D a una irradiancia de 30 mW/cm^2 . Durante la reacción fotocatalítica se tomaron alícuotas cada 15 min durante la primera hora y cada 30 min por 2 h más. El grado de degradación se determinó utilizando la intensidad de la banda de absorción característica del verde malaquita con máximo en 617 nm. Adicionalmente, se realizaron experimentos usando moléculas inhibitoras de las especies reactivas involucradas en la degradación del colorante, para determinar la ruta de degradación del VM se agregó trietanolamina (TEOA, 0.01 M) que se ancla a los huecos (h^\cdot) inhibiendo su interacción con la molécula orgánica, se utilizó p-benzoquinona (p-BZQ, 0.001 M) para bloquear la acción del radical superóxido (O_2^\cdot) y se usó alcohol isopropílico (IPA, 0.02 M) para que al interaccionar con el radical hidroxilo (OH^\cdot) no lo haga con el colorante. Las constantes de rapidez de reacción (k_{ap}) en cada caso, se calcularon asumiendo una reacción de pseudo-primer orden, graficando el $\ln C$ contra el tiempo de reacción ajustando la región lineal.

3. Resultados y discusión

3.1. Composición química

La morfología superficial de las películas delgadas depositadas en silicio se caracterizó por SEM, los depósitos muestran una superficie uniforme como se observa en la Figura 1 para la muestra NpCo1 (0.46 % at. Co). Los resultados de XPS muestran que las películas delgadas se componen por titanio, cobalto, oxígeno y carbono adventicio, los valores obtenidos se concentran en la tabla 1, las películas delgadas presentan contenidos de titanio y oxígeno cercanos a los estequiométricos del TiO_2 sin verse afectadas las proporciones Ti/O al incrementar el contenido de cobalto, el cual varía de 0.46 a 1.39 % at.

Tabla 1: Composición química de las películas delgadas caracterizadas por XPS

Elemento	NpCo1 (% at)	NpCo2 (% at)	NpCo3 (% at)	NpCo4 (% at)
O	69.39	69.30	69.25	69.45
Ti	30.15	29.65	29.63	29.16
Co	0.46	1.05	1.12	1.39

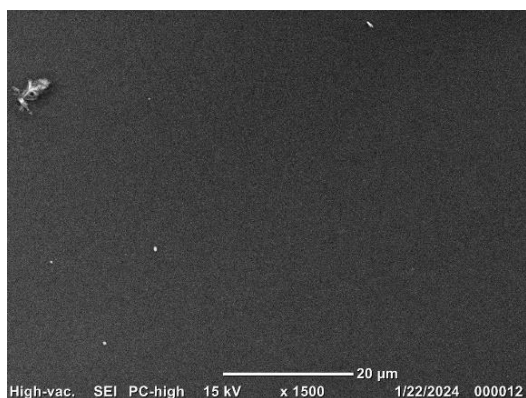


Figura 1: Micrografía SEM de la película delgada NPCo1 (0.46 % at. Co)

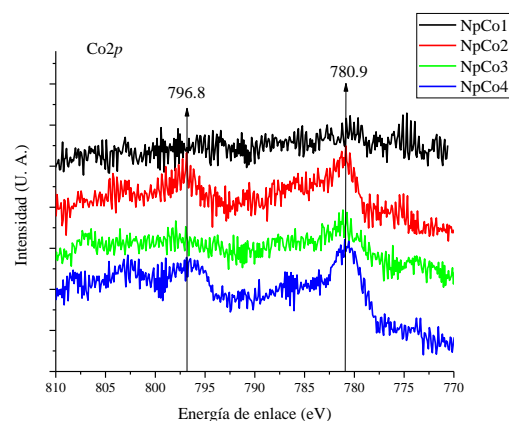
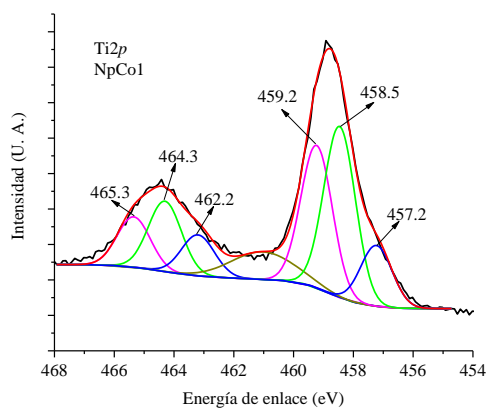


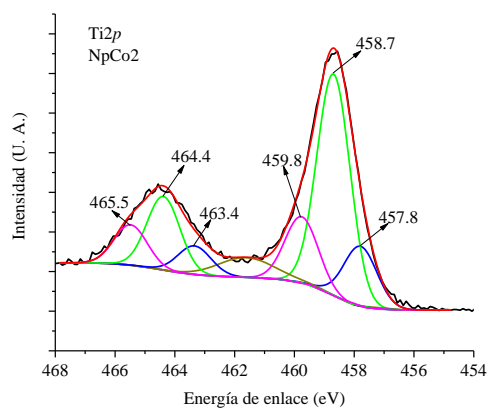
Figura 2: Espectros XPS de la región Co2p de las películas delgadas.

En la Figura 2 se presentan los espectros XPS correspondientes a la región Co2p en los cuales se observa una razón señal-ruido muy pobre debido a las bajas concentraciones de cobalto en las películas delgadas y señales centradas en 780.9 y 796.8 eV que corresponden a los orbitales $Co2p_{3/2}$ y $Co2p_{1/2}$ del cobalto en estado de oxidación 3+.

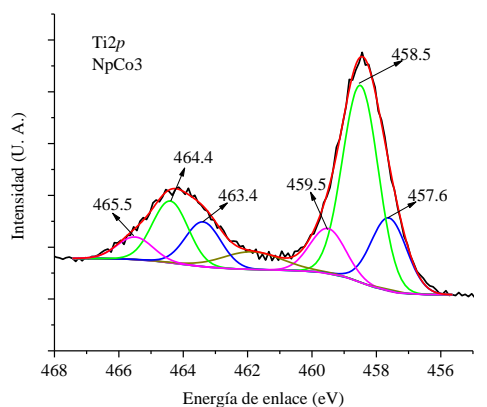
Los espectros de las regiones Ti2p y O1s se deconvolucionaron usando funciones Gaussianas y líneas base tipo Shirley. En la Figura 3 se presentan los espectros de alta resolución de la región Ti2p, en la Figura 3 a) se muestra el espectro correspondiente a la película delgada NPCo1 (0.46 % at. Co) en el cual se observan dos dobletes en 458.5 y 464.3 eV, y en 459.2 y 465.3 eV, atribuidos a los enlaces Ti-O del TiO_2 (Chen *et al.*, 2022).



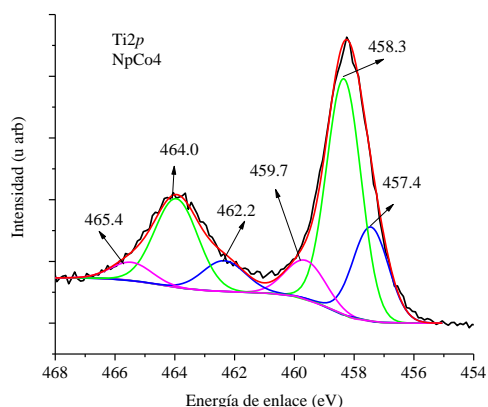
a)



b)



c)



d)

Figura 3: Espectros XPS de la región de titanio Ti2p de las películas delgadas.

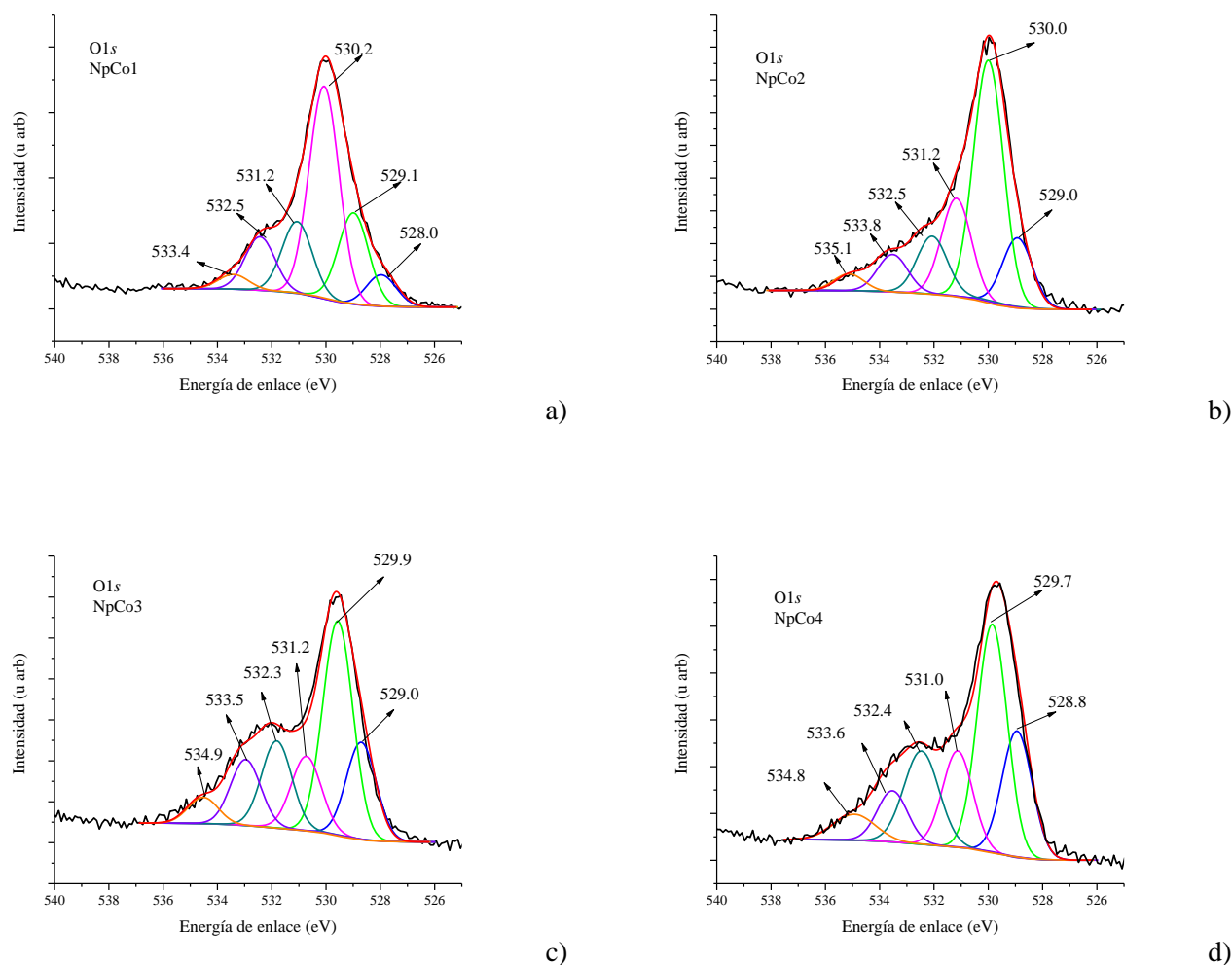


Figura 4: Espectros XPS región de oxígeno O1s para las películas delgadas.

Adicionalmente, se observa un doblete de menor intensidad en 457.2 y 462.2 eV el cual corresponde a los enlaces Ti-O del Ti_2O_3 (Sánchez-Zambrano *et al.*, 2022). Para la película delgada NpCo2 (1.05 % at. Co) mostrada en la Figura 3 b) se observan 3 dobletes en 459.8 y 465.5, 458.7 y 464.4, y 457.8 y 463.4 eV, predominando la señal del doblete 458.7 y 464.4 eV que corresponde al estado de oxidación Ti^{4+} del TiO_2 , adicionalmente, se observa un incremento de la señal del doblete de menor energía de enlace en 457.8 y 463.4 eV, correspondiente a Ti^{3+} del Ti_2O_3 . Finalmente, en los espectros de la Figura 3c) y d). correspondientes a las películas delgadas NpCo3 (1.12 % at. Co) y NpCo4 (1.39 % at. Co) se observa que poseen características similares, pero con una menor presencia del doblete en 459.7 y 465.4 eV del estado de oxidación Ti^{4+} y la intensidad de la señal del doblete en 457.6 y 463.4 eV para la muestra NpCo3 (1.12 % at. Co) y en 457.4 y 462.3 eV para la muestra NpCo4 (1.39 % at. Co) aumenta con relación al incremento de cobalto en la composición química de la película delgada, indicando que se promueve una reducción del Ti^{4+} al Ti^{3+} pasando el TiO_2 a Ti_2O_3 .

La región del oxígeno, O1s, mostrada en la Figura 4 presenta en todas las películas delgadas una convolución de 6 picos. Las señales centradas en 531.2 y 530.2 eV se atribuyen a los enlaces Ti-O del TiO_2 y las observadas a energías de

enlace en 529.1 y 529.0 eV corresponden a los enlaces Ti-O del Ti_2O_3 , en acuerdo con lo observado en la región de titanio para cada una de las películas delgadas.

3.2. Estructura cristalina

La estructura cristalina de las películas delgadas se caracterizó por difracción de rayos X; en la Figura 5 se presentan los difractogramas obtenidos para cada una de las películas delgadas, en donde aparecen líneas de difracción centradas en 27.5° y 62.7° que corresponden a los planos (1 1 0) y (0 0 2) respectivamente del óxido de titanio fase rutilo de acuerdo con la tarjeta PDF 021-1276, en la película NpCo1 (0.46 % at. Co), el pico en 62.7° se interpreta como un crecimiento preferencial de ese plano. Cabe destacar que no se observaron desplazamientos de los picos presentes con relación al incremento del cobalto en las películas delgadas, sin embargo, si disminuyeron en intensidad las líneas de difracción observadas, lo cual puede atribuirse a una menor cristalinidad o a la reducción de tamaño de los cristalitas. Se calculó el tamaño de cristallito para cada una de las películas con la ecuación de Scherrer, los tamaños se muestran en la tabla 2.

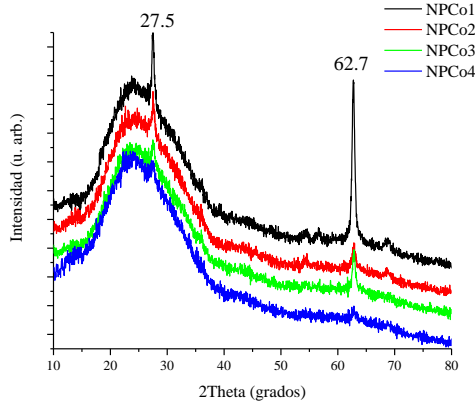


Figura 5: Difractogramas de las películas delgadas.

Tabla 2: Tamaño de cristalito

Muestra	27.50 (2θ)	62.70 (2θ)
NpCo1	17.39 nm	16.77 nm
NpCo2	17.12 nm	16.56 nm
NpCo3	-	15.51 nm
NpCo4	-	-

3.3. Propiedades ópticas

En la Figura 6 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para cada una de las películas delgadas, los espectros presentan máximos (T_{MAX}) y mínimos (T_{MIN}) de transmitancia debido a efectos de interferencia, con los cuales es posible el cálculo del índice de refracción y espesor de las películas delgadas mediante el modelo de Goodman (Goodman, 1978), el cual propone que el índice de refracción de la película se calcula usando la siguiente ecuación (1):

$$n_{pd} = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_s^2)(1 - 2\rho_{T2}) + [(n_0^2 + n_s^2)(1 - 2\rho_{T2})^2 - 4n_0^2 + n_s^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Donde:

- n_{pd} : índice de refracción de la película delgada
- n_0 : índice de refracción del aire (1.0)
- n_s : índice de refracción del sustrato de vidrio (1.5)
- y $\rho_{T2} = \frac{T_{MAX}}{T_{MIN}}$

Una vez calculado el índice de refracción de la película delgada, el espesor (t) se determina usando la ecuación (2):

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_{pd}^2 - \sin^2\theta_0)^{1/2}} \quad (2)$$

Donde:

- n_{pd} : índice de refracción de la película delgada.
- λ_a : Longitud de onda de la máxima transmitancia.
- λ_b : Longitud de onda de la mínima transmitancia.
- M_{ab} : número de máxima o mínima que separa λ_a de λ_b .
- θ_0 : ángulo de incidencia de la luz (0°)

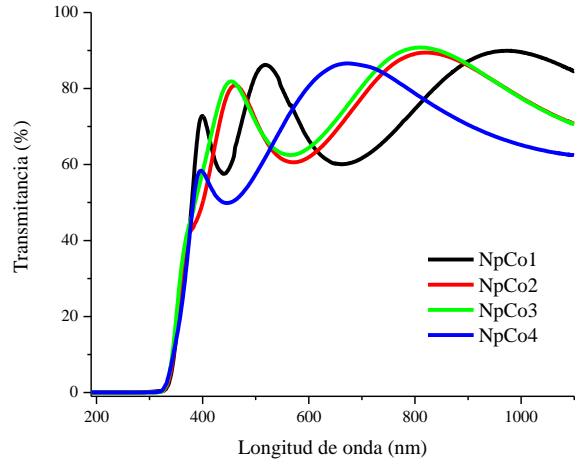


Figura 6: Espectros de transmitancia de las películas delgadas.

En la Figura 7 se muestra una ampliación de los espectros de transmitancia de las películas delgadas, se puede observar que el borde de absorción de las películas delgadas NpCo1 (0.46 % at. Co) y NpCo4 (1.39 % at. Co) presentan un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, el valor de la banda prohibida se determinó con el método de Tauc (Tauc *et al.*, 1966), usando la ecuación (3) y considerando una transición indirecta, característica del óxido de titanio fase rutilo (Diamantopoulos *et al.*, 2020):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bp})^n \quad (3)$$

Donde:

- A: es una constante de proporcionalidad.
- $h\nu$: es la energía del fotón.
- E_{bp} : es la banda prohibida.
- n: transición directa (0.5), transición indirecta (2).

Para el cálculo de E_{bp} se grafica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ como función de la energía del fotón incidente ($h\nu$), el valor de la banda prohibida se determina como el cociente de la ordenada al origen y la pendiente. Estos resultados se concentran en la Tabla 3.

Muestra	Banda prohibida (eV)	Espesor (nm)
NpCo1	2.92	218.2
NpCo2	3.08	194.5
NpCo3	3.03	193.9
NpCo4	2.84	120.4
Sustrato	3.80	-

Tabla 3: Espesores y banda prohibida de las películas delgadas

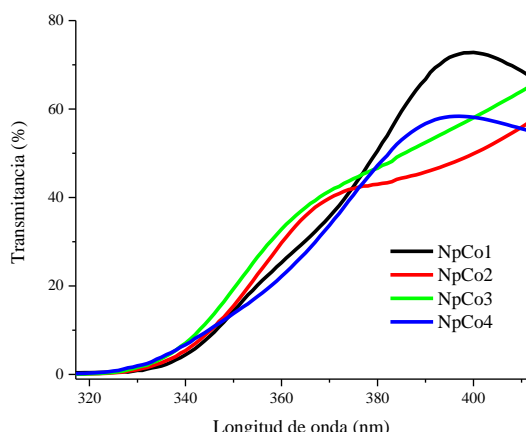
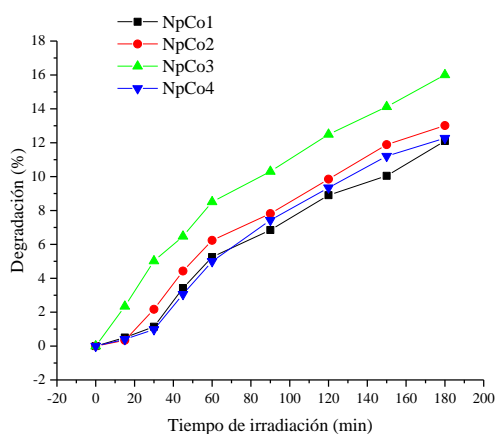


Figura 7: Ampliación de los espectros de transmittancia en el borde de absorción de las películas delgadas.

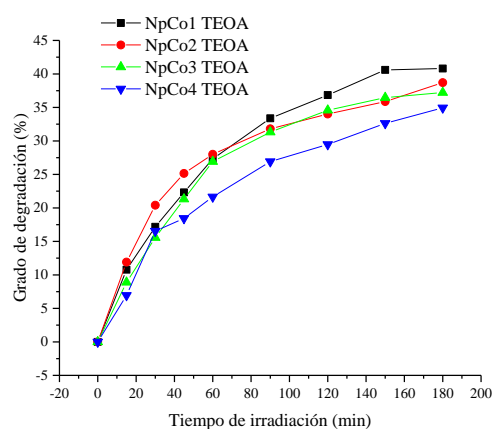
3.4. Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica para cada una de las películas delgadas depositadas en vidrio y la actividad con la adición de moléculas inhibidoras de radicales libres bajo las mismas condiciones de la evaluación fotocatalítica se presentan en la Figura 8, en el gráfico a) se presenta el grado de degradación

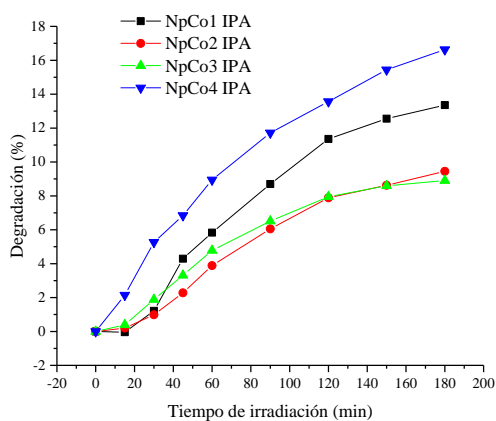
de cada una de las películas delgadas sin usar moléculas inhibidoras de radicales libres, la película delgada NpCo3 (1.12 % at. Co) es la que muestra una mayor degradación del colorante verde de malaquita, con un valor del 16% en 180 minutos de reacción. En la gráfica 8 b) se muestra la actividad fotocatalítica bloqueando los huecos (h^+) usando trietanolamina (TEOA), en este caso se observa que todas las películas delgadas presentan un incremento en la degradación del colorante de hasta un 330 % respecto a las evaluaciones de degradación sin moléculas inhibidoras, este incremento puede atribuirse a una mayor disponibilidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor, ya que al inhibir la presencia de huecos en la banda de valencia se disminuye la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados, aumentando así la generación del radical O_2^- . La figura 8 c) corresponde a la actividad fotocatalítica bloqueando los radicales OH^\cdot al adicionar alcohol isopropílico (IPA), se observa que la película delgada NpCo4 (1.39 % at. Co) es la que presenta una mayor actividad de degradación con un 17% al final de los 180 minutos de reacción, valores similares a los observados en las reacciones de degradación sin moléculas inhibidoras, por lo que el radical hidroxilo no presenta influencia en la degradación fotocatalítica del colorante. Al adicionar en el medio de reacción p-Benzoquinona, no se observa degradación del colorante debido a que se inhibe completamente el radical superóxido y por lo tanto no hay reacción. Estos resultados indican que la ruta preferente de degradación del verde de malaquita es por medio de la



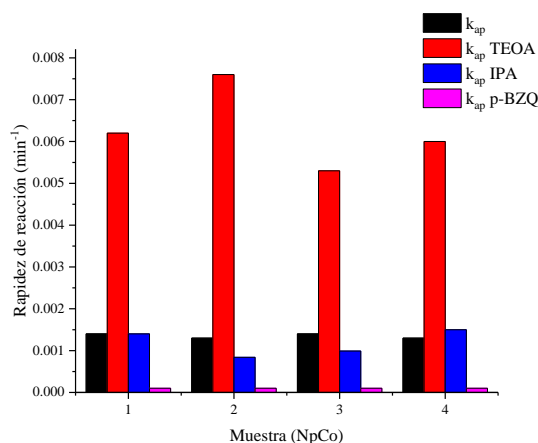
a)



b)



c)



d)

Figura 8 Actividad fotocatalítica de las películas delgadas a) Fotocatálisis, b) TEOA, c) IPA y d) Constates de rapidez de reacción

reducción del O_2 al radical superóxido O_2^- y este es el principal responsable de la degradación.

Finalmente, en la Figura 8 d) se grafican las constantes de rapidez de reacción (k_{ap}) para cada una de las evaluaciones de degradación fotocatalítica, se observa que las películas delgadas presentan una actividad fotocatalítica similar independientemente de la cantidad de cobalto incorporado en las películas delgadas. Las evaluaciones con la adición de especies reactivas (TEOA, IPA y p-BZQ) muestran que, al inhibir el efecto de los huecos generados, la velocidad de reacción de degradación se incrementa, ya que los electrones en la banda de conducción tienen mayor disponibilidad en la banda de valencia incrementando la generación del radical superóxido, este incremento en la disponibilidad de los electrones puede atribuirse a la disminución de la tasa de recombinación del par electrón-hueco en el fotocatalizador. Para las películas delgadas con extremos de cobalto (0.46 y 1.39 % at.) se observa que al inhibir el efecto del radical OH^- la velocidad de reacción es similar a la que se tiene sin moléculas inhibitoras, sugiriendo que el radical OH^- no tienen influencia en la degradación del colorante.

4. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de $TiO_2:Co$ sobre sustratos en vidrio y silicio mediante la técnica de ablación con láser pulsado. La película delgada $NpCo_2$ (1.05 % at. Co) presenta la mayor constante de rapidez de reacción utilizando luz solar simulada en la reacción de degradación fotocatalítica del colorante verde malaquita.

Se usaron moléculas inhibitoras bajo las mismas condiciones en que se hizo la evaluación de la actividad fotocatalítica con el propósito de conocer la especie responsable de la degradación del colorante, los resultados indican que la especie reactiva que tiene mayor influencia en el proceso de degradación del VM es el radical superóxido (O_2^-), también se observa que al agregar el inhibidor el radical hidroxilo la constante de rapidez de reacción es similar a la observada en la reacción de fotocatalisis, con excepción de las muestras $NpCo_2$ (1.05 % at. Co) y $NpCo_3$ (1.12 % at. Co) en donde se observa una ligera disminución, indicando que el radical OH^- tiene una menor influencia en la degradación. Con el uso de p-Benzoquinona no se observa degradación del colorante por alguna de las otras especies reactivas, diferentes al O_2^- , la que se relaciona entonces como debida a los radicales superóxido principalmente.

Agradecimientos

F. González-Zavala CVU 325795 agradece al CONAHCYT por la beca otorgada para los estudios de posdoctorado en el marco de la convocatoria “Estancias Posdoctorales por México 2022” y a la DGAPA-UNAM Programa de Becas Posdoctorales, al personal técnico académico del CCIQS UAEM-UNAM, M. en C. Lizbeth Triana, M. en C. Melina Tapia, M. en C. Alejandra Núñez, Dra. Nieves Zavala, Dr. Uvaldo Hernández Balderas y Dr. Diego Martínez Otero.

Referencias

- Adawiyah, J. H., Zainab N. J., Al-Hussaini, I. H. M., (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* 157, 17-29.
DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159
- Chen, C. H., Shieh, J., Hsieh, S. M., Kuo, C. L., Liao, H. Y., (2012). Architecture, optical absorption, and photocurrent response of oxygen-deficient mixed-phase Titania nanostructures. *Acta Materialia* 60, 6429-6439.
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.08.030
- Chen, J., Gao, L., Guo, S., Omran, M., Chen, G., (2022). Evaluation of the structure and valence state of titanium oxide in titania slag under microwave heating. *Materials letters* 310, 131475.
DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131475
- Chen, W. F., Chen, H., Koshy, P., Nakaruk, A., Sorrell, C., C., (2018). Effect of doping on the properties and photocatalytic performance of titania thin films on glass substrates: Single-ion doping with Cobalt or Molybdenum. *Materials Chemistry and Physics* 205, 334-346.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.11.021
- Diamantopoulos, N. C., Barnasas, A., Garoufalis, C. S., Anyfantis, D. I., Bouropoulos, N., Pouloupoulos, P., Baskoutas, S., (2020) Band Gaps Measurements of Nano-Meter Sized Rutile Thin Films. *Nanomaterials* 10, 2379.
DOI: 10.3390/nano10122379.
- Emeline, A. V., Kuznetsov, V. N., Rybchuk, V. K., Serpone, N., (2008). Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO_2 -Properties and Some Fundamental Issues. *International Journal of Photoenergy*, 258394.
DOI: 10.1155/2008/258394
- Goodman, A. M., (1978). Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent later. *Applied Optics* 17, 2779-2787.
- Sánchez-Zambrano, K.S., Hernández-Reséndiz, M., Gómez-Rodríguez, C., García-Quinonez, L.V., Aguilar-Martínez, J.A., Rodríguez-Castellanos, E.A., Verdeja, L.F., Fernández-González, D., Castillo-Rodríguez, G.A. (2022) XPS Study on Calcining Mixtures of Brucite with Titania. *Materials* 15, 3117.
<https://doi.org/10.3390/ma15093117>
- Simonenko, N. P., Nikolaev, V. A., Simonenko, E. P., Generalova, N. B., Sevastyanov, V. G., Kuznetsov, N. T., (2016). Preparation of nanostructured titania thin films by sol-gel technology. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 61, 1505-1511.
DOI: 10.1134/S0036023616120184
- Tauc, J., Grigorovici R., Vancu, A., (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi* 15, 627-637.
DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., Lei, J., (2018). Photocatalysis Fundamentals, Materials and Applications, Springer Nature, Singapore.
DOI: 10.1007/978-981-13-2113-9