

Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV

Andrés J. Bohórquez, Heiddy P. Quiroz y Anderson Dussan*

Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Carrera 30 #45-03 Ciudad Universitaria, Bogotá, Cod. 11001, Colombia. (email: ajbohorquezg@unal.edu.co; hpquirozg@unal.edu.co; adussanc@unal.edu.co)

* Autor a quien debe ser dirigida la correspondencia:

Recibido Mar. 31, 2016; Aceptado May. 24, 2016; Versión final Jun. 28, 2016, Publicado Dic. 2016

Resumen

Se fabricaron películas delgadas nanoestructuradas de dióxido de Titanio (TiO₂) a partir del método de deposición en baño químico (CBD por sus siglas en inglés) variando en un amplio rango los parámetros de síntesis: tiempo de depósito, temperatura y pH de la solución. A partir del estudio de las propiedades estructurales se estableció la existencia de las fases Rutilo y Brookita en el material, siendo ésta última favorecida por la presencia del Hidróxido de Amonio (NH₄OH) como reactivo en la solución. Usando medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se pudo evidenciar la dependencia del método con la formación de nanoestructuras tipo nanoflores o nanorodillos. Por medio de espectroscopía UV-Vis-NIR (transmitancia y reflectancia) se obtuvo la brecha energética de las muestras y se evidenció una alta absorción en la región del ultravioleta del espectro de radiación.

Palabras clave: nanoestructuras; TiO₂; deposición por baño químico; semiconductores; absorción

Structural and Optical Properties of TiO₂ Nanostructures Synthesized by the Chemical Bath Deposition Method for UV Sensors

Abstract

Nano-structured thin films of titanium dioxide (TiO₂) were fabricated using the chemical bath deposition method or CBD, varying in a wide range the synthesis parameters: deposition time, temperature and pH of the solution. From the study of the structural properties, the existence of the Rutilo and Brookite phases was established in the material, the latter being favored due to the presence of Ammonium Hydroxide (NH₄OH) as a reactive in the solution. Using scanning electron microscopy measurements (SEM) the dependence of the method with the formation of nanoflowers or nanorod-like structures was corroborated. Through UV-Vis-NIR spectroscopy (transmittance and reflectance), the energy gap of the samples was obtained and evidence of high absorption in the UV region of the radiation spectra was found.

Keywords: nanostructures; TiO₂; chemical bath deposition; semiconductors; absorption

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio, comúnmente conocido como titania (TiO₂), es uno de los materiales semiconductores más estudiados y aplicados en áreas como la fotocatalisis (Dai et al., 2015; Galeano et al., 2013), producción de hidrógeno (Moya, et al., 2015), sensores de gas (Li, et al., 2015), protectores de corrosión (Chen et al., 2007), sistemas de auto-limpieza (Mihailović et al., 2011), celdas solares (Akimoto, et al., 2015), entre otros. El TiO₂ puede ser preparado por el método de anodizado electroquímico (Momeni et al., 2015), deposición por baño químico (CDB por sus siglas en inglés: Chemical Bath Deposition) (Selman et al., 2013), pulverización catódica o “sputtering” (Hui Wang et al., 2015), sol gel (Leyva-Porras et al., 2015), etc. A partir de lo reportado en la literatura, se puede observar que la morfología de su superficie y/o topografía está en dependencia con el método de preparación (Xu et al, 2015; Bukauskas et al., 2015; Dussan y Quiroz, 2015).

La relevancia de éste trabajo radica en que debido a su alto valor de brecha energética (alrededor de los 3.0 eV para la fase rutilo), el TiO₂ utiliza menos del 5% de los rayos solares que alcanzan la tierra (Kitano et al., 2006), dando lugar a la consideración de la inclusión de otros átomos a manera de dopaje que permitan transiciones energéticas de electrones a partir de los niveles dentro de la banda prohibida hacia la banda de conducción del TiO₂. Convencionalmente, nanopartículas de TiO₂ son usadas como foto-ánodos en celdas solares sensibilizadas (Wang y Guo, 2015) y también como el semiconductor principal en sensores UV del tipo Metal-Semiconductor-Metal (Kong et al., 2009).

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas y estructurales de nanoestructuras de TiO₂ soportadas sobre sustratos de vidrio y crecidas por el método de deposición por baño químico. A partir de medidas de difracción de rayos X en configuración de Bragg-Bretano se pudo establecer la presencia de las fases rutilo y brookita en dependencia con la variación de los parámetros de síntesis. Un análisis por espectroscopía UV-Vis-NIR (transmitancia y reflectancia), permitió la observación de una alta absorción correspondiente a la región ultravioleta, ratificando su potencial en la aplicación de este material tanto en sensores como dispositivos fotovoltaicos.

MATERIALES Y METODOS

Las películas delgadas de TiO₂ fueron fabricadas mediante el método de CBD, usando como sustrato el vidrio portaobjeto del tipo soda lime. Los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza basado en una solución sulfocrómica por 24 h y posteriormente lavados en diferentes etapas con agua desionizada alternando periodos de ultrasonido. Las muestras fueron sintetizadas mezclando 76 mL de agua destilada y 4 mL de Tricloruro de Titanio (TiCl₃) (concentración de [TiCl₃] = 5% vol/vol) en un beaker de vidrio con agitación constante a 100 rpm usando un agitador magnético; el valor de pH fue variado entre 1.3 y 1.5 por adición del compuesto NH₄OH. Los tiempos de reacción durante el proceso de síntesis variaron entre 4 y 10.5 h. Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de síntesis están dadas por:



Los parámetros de síntesis usados para la fabricación de las películas fueron obtenidos a partir de un estudio previo experimental teniendo en cuenta que lo reportado en la literatura indica que a valores de pH inferiores a 1.0 es improbable que se formen precipitados de TiO₂ en la solución, y son necesarios tiempos prolongados de depósito para la obtención de las películas delgadas (Mayadabi et al., 2014; More et al., 2008). Se estableció una agitación de 100 rpm permanente de la solución para evitar la decantación del TiO₂ en el fondo del beaker, debido a que una frecuencia mayor impedía el depósito del dióxido de Titanio en el sustrato por la elevada energía cinética de las partículas en la solución. No se realizó ningún proceso térmico o recocido post-síntesis sobre las muestras para mejorar su cristalinidad, el secado se realizó en condiciones ambientales.

Como se observa en las reacciones (ver Ec. (1) y (2)), en primer lugar el hidróxido de amonio se mezcla con el TiCl₃ para producir los compuestos hidróxido de titanio y cloruro de amonio, posteriormente el hidróxido se disocia para producir TiO₂ más agua, más hidrógeno molecular. En la Tabla 1 se reportan los parámetros de síntesis utilizados en la fabricación de las muestras. Las películas delgadas de TiO₂ fueron caracterizadas a través de patrones de difracción de rayos X utilizando el difractor Philips X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para el cotejo de los resultados fue el X'Pert HighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld y la simulación de las estructuras cristalinas complementado con el software Jmol.

Tabla 1: Parámetros de síntesis de las películas delgadas, con [TiCl₃] = 5% vol/vol y Frecuencia de agitación 100 rpm.

Muestra	Tiempo de deposición (h)	Temperatura del baño (K)	pH de la solución
1	10.5	353	1.5
2	4	353	1.5
3	8	353	1.5
4	8	333	1.5
5	8	343	1.5
6	8	363	1.5
7	8	353	1.3
8	8	353	>1.5

La caracterización óptica fue realizada a través de medidas de transmitancia espectral en función de la longitud de onda (λ), usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, variando λ entre los 300 nm y 2500 nm. Medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) fueron realizadas a través de un microscopio VEGA3 SB con una fuente termodinámica de tungsteno, un voltaje de aceleración de 4.89 kV, en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar). El sistema cuenta con un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de EDX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras de Titania variando el tiempo de reacción durante el proceso de síntesis del material. Adicionalmente en la figura se presentan las imágenes de SEM obtenidas para la morfología de la superficie cuando el tiempo de preparación del TiO₂ fue de 10.5 h y 4 h.

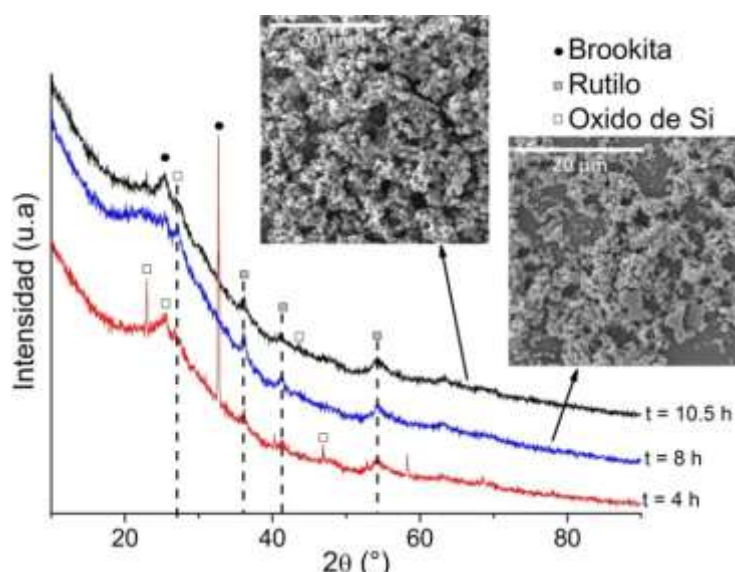


Fig. 1: Difractogramas comparativos de las muestras 1, 2 y 3, en dependencia del tiempo de depósito. Se muestran también las imágenes de SEM correspondientes a las muestras 1 y 3.

A partir de la Figura 1, se puede observar la presencia de las fases rutilo (PDF 96-900-7433) (cuadros sombreados) y brookita (PDF 96-900-4141) (círculos negros) en la cristalización de las muestras de TiO₂, evidenciándose un mayor contribución cristalina en la muestra crecida con el menor tiempo de síntesis (ver Figura 1). La fase presente de SiO₂ (PDF 96-901-2602) (cuadros abiertos, Figura 1) es asociada directamente al sustrato (vidrio tipo soda lime), adicionalmente, la obtención de un patrón de tipo descendiente se debe a la influencia en la naturaleza amorfa del sustrato. De la Figura 1 es posible concluir que aún sin realizar un tratamiento térmico después de la preparación se obtienen películas con una característica cristalina óptima. Las imágenes SEM (ver Figura 1) permiten observar un crecimiento superficial del TiO₂ caracterizado por una nucleación de los granos en conglomeraciones no homogéneas y siendo mucho mayor su presencia cuando el tiempo de síntesis aumenta de 4 a 10.5 horas. Los tiempos de síntesis favorecen fuertemente la formación de nanoestructuras en la superficie del material. En la Tabla 2 se reportan los valores porcentuales para la presencia de las fases rutilo y brookita obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de las muestras de titanía, de igual manera se presentan los porcentajes de la fase cristalina de SiO₂ presente en todas las muestras.

Tabla 2: Porcentajes de fases cristalinas y valores de brecha energética obtenidos a partir del refinamiento de los patrones XRD (por sus siglas en inglés) y medidas de transmitancia espectral, respectivamente.

Muestra	Fase			Brecha energética (eV)
	Brookita (%)	Rutilo (%)	Fase de SiO ₂ (%)	
1	52.0	8.0	40.0	2.72
2	22.0	6.0	72.0	2.79
3	0.0	41.0	59.0	2.64
4	6.1	19.2	74.7	2.12
5	62.0	19.0	19.0	2.81
6	72.0	0.0	28.0	2.56
7	0.0	40.0	60.0	2.92
8	48.0	18.0	34.0	2.83

En la Figura 2 se presentan los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las muestras de TiO₂ cuando se varía la temperatura de síntesis (Figura 2a) y el pH de la solución (Figura 2b). Igualmente se muestran las imágenes de SEM correspondientes a algunas de las variaciones anteriores.

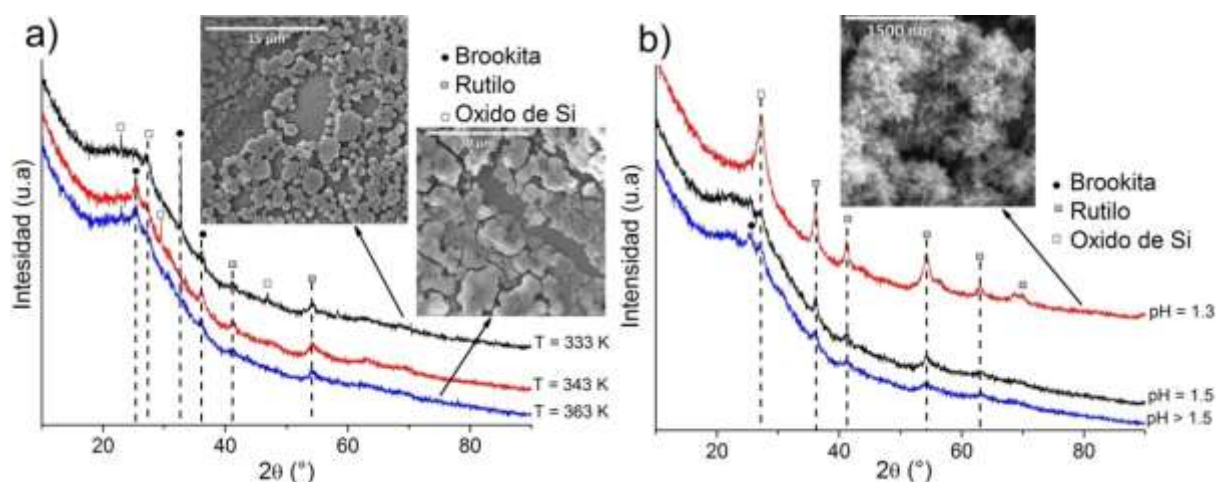


Fig. 2: Difractogramas comparativos de las muestras: a) 4, 5 y 6 (variando la T de síntesis) y b) 3, 7 y 8 (variando el pH de la solución). También se muestran las imágenes de SEM de algunas muestras.

Cuando se varía la temperatura de preparación del TiO₂, dejando los demás parámetros de síntesis constantes (ver Figura 2a), se puede observar que un aumento de T de 333 K a 363 K incide significativamente en una disminución de la presencia de fases propias del material y un desmejoramiento de la superficie caracterizado por la presencia de grietas y aglomerados; mientras que para una T = 333 K se observa la presencia de estructuras tipo micro esferas de diámetro promedio de 1 micra con una distribución homogénea sobre la superficie del compuesto.

Por otra parte, cuando se varía el parámetro correspondiente al pH, dejando los demás parámetros de síntesis sin cambios (ver Figura 2b), no se observan cambios significativos frente a la presencia de las fases rutilo y brookita, mientras que la morfología para un valor de pH = 1.3 es caracterizada por la formación de estructuras tipo nanoflores en toda la superficie cuyas dendritas que las conforman tienen un tamaño alrededor de 130.0 ± 12.5 nm. La característica de una solución más ácida (pH bajo) está relacionada con la formación de estas nanoestructuras en el material, lo anterior teniendo en cuenta la dependencia del método de preparación con el tipo de formación morfológica del TiO₂ (Galvis et al., 2009). Los métodos hidrotérmicos de depósito que emplean soluciones con precursores compuestos de Titanio son favorables para obtener estructuras tipo nanoflores; la alta acidez de las soluciones implica una mayor cantidad del precursor en la solución, obteniéndose un mayor depósito de TiO₂ en la superficie de los sustratos (Song et al., 2016).

En la Figura 3 se presentan los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda para las muestras de TiO₂ variando, a) el tiempo de reacción, y b) la temperatura de la solución. La Figura 3a) muestra comparativamente que los espectros de transmitancia de las películas de TiO₂ presentan una alta absorción para valores de λ menores de los 400 nm, correspondiente a la región del ultravioleta; mientras que un aumento de la transmitancia se evidencia para valores de λ por encima de los 500 nm, siendo más vertiginoso el crecimiento cuando el tiempo de síntesis es menor ($t = 8$ h). Lo anterior puede estar asociado a los procesos de nucleación durante la síntesis del material, específicamente con el espesor. En el caso de la variación de la temperatura de depósito (ver Figura 3b), se observa un valor de transmitancia mayor para valores bajos de T ($T = 333$ K).

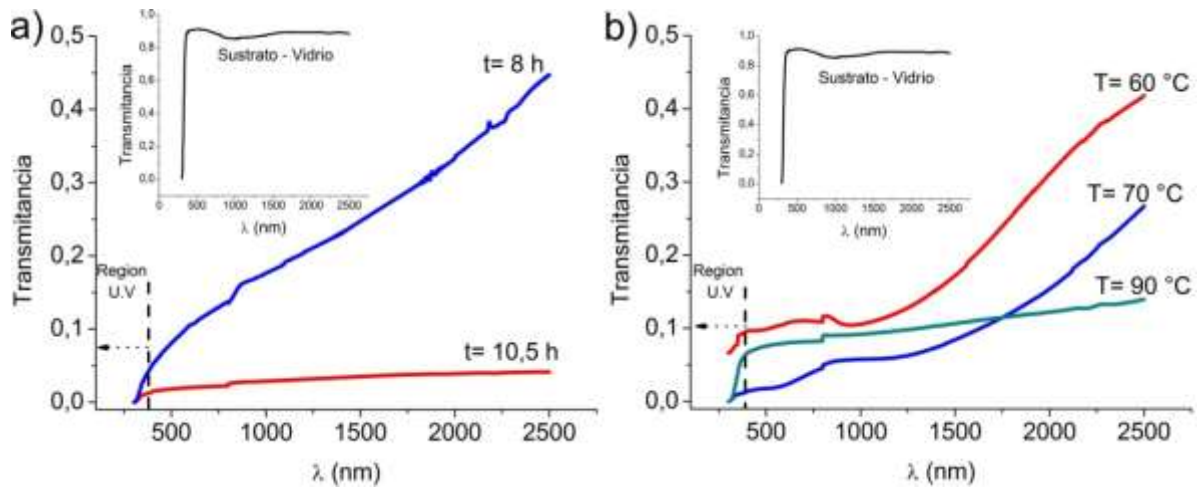


Fig. 3: Espectros de transmitancia comparativos de las muestras: a) 1 y 3 (variando el tiempo de reacción). b) 4, 5 y 6 (variando la T de síntesis). El recuadro de las gráficas muestra la transmitancia del sustrato empleado.

A partir de las medidas de transmitancia espectral y mediante los modelos de Beer (Ec. 3) para determinar el coeficiente de absorción (α) (Fox, 2007) y de Tauc (Ec. 4) para determinar la banda de energía prohibida (E_g) (Tauc, 1974), los valores de brecha energética de cada una de las muestras fueron obtenidos en correspondencia con sus fases características (Ver Tabla 2).

$$\alpha = \frac{A}{0,434 \cdot l} \tag{3}$$

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \tag{4}$$

En la Ec (3), A corresponde a la absorbancia de material, hallada como: $A = 1 - T - R$ (donde T y R son la transmitancia y reflectancia medidas, respectivamente) y l es el espesor de la película; a través de mediciones directas de SEM, se determinó que para todas las películas el espesor esta entre 800 y 900 nm. En la Ec. (4), $h\nu$ corresponde a la energía de los fotones incidentes, mientras que A y γ son constantes, el exponente γ depende del tipo de transición en el material y toma un valor de 2 para transiciones indirectas (caso del TiO₂). Así, graficando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de $(h\nu)$, es posible determinar E_g extrapolando las curvas de absorbancia hasta $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. La Figura 4 muestra las gráficas empleadas para hallar la brecha energética de las muestras 3 y 7, en el recuadro se presentan las reflectancias espectrales correspondientes a dichas muestras.

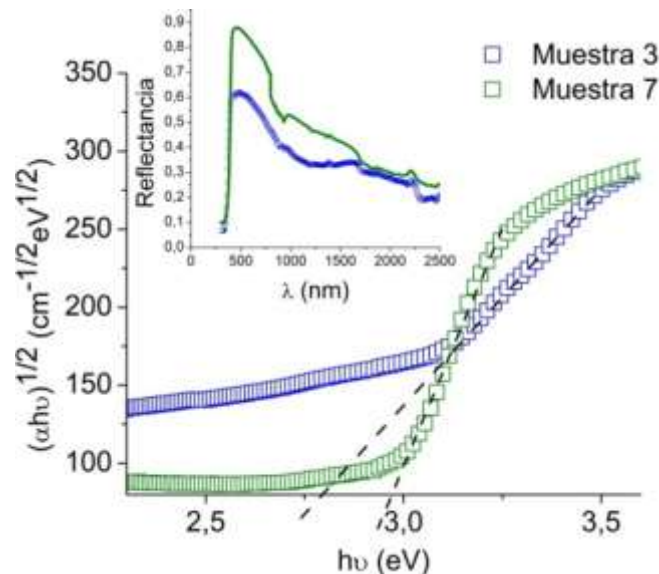


Fig. 4: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $(h\nu)$ Para las muestras 3 ($t = 8\text{ h}$, $T = 353\text{ K}$, $\text{pH} = 1.5$) y 7 ($t = 8\text{ h}$, $T = 353\text{ K}$, $\text{pH} = 1.3$). El recuadro de la figura presenta sus correspondientes reflectancias espectrales.

Los resultados de E_g para las películas delgadas se reportan en la Tabla 2; se puede observar claramente que estos valores se encuentran entre 2.12 y 2.92 eV. La variación respecto a los valores de E_g reportados para el TiO₂ (Selman y Hassan, 2013) puede ser asociada a los métodos de síntesis, los cuales afectan fuertemente las propiedades ópticas y estructurales de las películas, presentando en algunos casos la disminución de la brecha de energía del TiO₂ (Rajender y Giri, 2016); igualmente, se reporta que los reactivos empleados en la síntesis de las películas delgadas también influyen sus propiedades (Liu et al., 2016), obteniendo brechas de energía de hasta 2.71 eV en nanocristales de TiO₂ (Rajender et al., 2016).

Por otra parte, los bajos valores de reflectancia en la región del ultravioleta (ver Figura 4), junto con los resultados obtenidos a partir de las medidas de transmitancia (Figura 3), permiten afirmar que las películas fabricadas presentan procesos de absorción en la región UV, lo cual postula al TiO₂ como un material potencialmente importante e ideal para su implementación en dispositivos fotoelectrónicos tales como los sensores de radiación ultravioleta de tipo Metal-Semiconductor-Metal (Kong et al., 2009). En adición, la simplicidad del método de preparación de las películas y su bajo costo representan una ventaja respecto a otros métodos de preparación y por ende su grado de reproducibilidad es mayor.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por el método de baño químico. Se encontraron las fases rutilo y brookita como fases predominantes del material. Una estructura tipo nanoflores fue obtenida para películas de titanía tomando como parámetro un valor de pH = 1.3. Los valores de la banda de energía prohibida obtenidos para las muestras de TiO₂ están en concordancia con los valores reportados en la literatura para muestras depositadas por otros métodos de síntesis. Dichos resultados del gap postulan al material como un compuesto ideal en la fabricación de dispositivos fotoelectrónicos como los sensores UV.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia – DIB, Proyecto Quipú No. 201010020493.

REFERENCIAS

- Akimoto, M.; T. Toyoda; T. Okuno; S. Hayase y Q. Shen. *Effect of defects in TiO₂ nanotube thin film on the photovoltaic properties of quantum dot-sensitized solar cells*. Thin Solid Films, 590, 90-97 (2015)
- Bukauskas, V.; S. Kaciulis; A. Mezzi; A. Mironas; G. Niaura; M. Rudzikas; I. Simkiene y A. Setkus. *Effect of substrate temperature on the arrangement of ultra-thin TiO₂ films grown by a dc-magnetron sputtering deposition*. Thin Solid Films, 585, 5-12 (2015)
- Chen, X. y S. Mao. *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chemical Reviews, 107 (7), 2891-2959 (2007)
- Dai, J.; J. Yang; X. Wang; L. Zhang y Y. Li. *Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires*. Applied Surface Science, 349, 343-352 (2015)
- Dussan, A. y H. P. Quiroz. *Optical and Morphological Properties of TiO₂ Nanotubes for Sensor Application*. Advanced Materials Research, 1119, 121-125 (2015)
- Fox, M. 1.2 *Optical coefficients*, in Optical Properties of Solids by Oxford University Press, pp 3-4, New York, USA (2007)
- Galeano, L.; J. Navío; G.M. Restrepo y J.M. Marín. *Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis*. Información Tecnológica, 24(5), 81-92 (2013)
- Galvis, J.A.; H. Ramirez; J. Montes; L. Sanchez; J. Beltran; C. Barrero; A. Morales; J. Gómez; L. Tirado-Mejía y J. Osorio. *Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas de TiO₂ y Ti_{1-x}Fe_xO₂*. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 1 (3), 975-986 (2009)
- Huang, R.; Y. Jiang; R. Liou; C. Chen; Y. Chen y C. Tsai. *Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells by adding diatom frustules into TiO₂ working electrodes*. Applied Surface Science, 347, 64-73 (2015)

- Kitano, M.; K. Funatsu; M. Matsuoka; M. Ueshima y M. Anpo. *Preparation of Nitrogen-Substituted TiO₂ Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation*. J. Physical Chemistry B, 110, 25266-25272 (2006)
- Kong, X.; C. Liu; W. Dong; X. Zhang; C. Tao; A. Shen; J. Zhou; Y. Fei y S. Ruan. *Metal-semiconductor-metal TiO₂ ultraviolet detectors with Ni electrodes*. Applied Physics Letters, 94, 123502 (2009)
- Leyva-Porras, C.; A. Toxqui-Teran; O. Vega-Becerra; M. Miki-Yoshida; M. Rojas-Villalobos; M. García-Guaderrama y J. Aguilar-Martínez. *Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 647, 627-636 (2015)
- Li, X.; X. Li; J. Wang y S. Lin. *Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO₂ microspheres*. Sensors and actuators B: Chemical, 219, 158-163 (2015)
- Liu, Z.-M.; L. Peng y A.-W. Tang. *Fluoride-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with tunable shape and band gap via solvothermal approach*. Chinese Chemical Letters, Article in press (2016).
- Mayadabi, A.H., V.S. Waman, M.M. Kamble, S.S. Gosh, B.B. Gabhale, S.R. Rondiya, A.V. Rokade, S.S. Khadtare, V.G. Sathe, H.M. Pathan, S.W. Gosavi y S.R. Jadkar. *Evolution of Structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition*. Journal of Physics and Chemistry Solids, 75, 182-187 (2014)
- Mihailović, D.; Z. Šaponjić; M. Radoičić; S. Lazović; C. Baily; P. Jovančić; J. Nedeljković y M. Radetić. *Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles*. Cellulose, 18 (3), 811-825 (2011)
- Momeni, M.; Y. Ghayeb y M. Davarzadeh. *Single-step electrochemical anodization for synthesis of hierarchical WO₃-TiO₂ nanotube arrays on titanium foil as a good photoanode for water splitting with visible light*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 739, 149-155 (2015)
- More, A. M.; T. P. Gujar, J. L. Gunjekar, C. D. Lokhande y O.-S. Joo. *Growth of TiO₂ nanorods by chemical bath deposition method*. Applied Surface Science, 255 2682-2687 (2008)
- Moya, A.; A. Cherevan; S. Marchesan; P. Gebhardt; M. Prato; D. Eder y J. Vilatela. *Oxygen vacancies and interfaces enhancing photocatalytic hydrogen production in mesoporous CNT/TiO₂ hybrids*. Applied Catalysis B: Environmental, 179, 574-582 (2015)
- Rajender, A. y P.K. Giri. *Strain induced phase formation, microstructural evolution and band gap narrowing in strained TiO₂ nanocrystals grown by ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 676, 591-600 (2016)
- Selman, A. y Z. Hassan. *Influence of deposition temperature on the growth of rutile TiO₂ nanostructures by CBD method on seed layer prepared by RF magnetron sputtering*. Superlattices and Microstructures, 64,, 27-36 (2013)
- Song, Z.; H. Zhou; P. Tao; B. Wang; J. Mei; H. Wang; S. Wen; Z. Song y G. Fang. *The synthesis of TiO₂ nanoflowers and their application in electron field emission and self-powered ultraviolet photodetector*. Materials Letters, 180, 179-183 (2016)
- Tauc, J. (ed.) y B.G. Bagley (auth.). *4.4 Absorption edge*, in Amorphous and Liquid Semiconductors by Plenum Publishing Company Ltd., pp 171-178, London, England (1974)
- Wang, H. y Z. Guo. *Hierarchical TiO₂ submicron-sized spheres for enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells*. Materials Research Bulletin, 70, 928-934 (2015)
- Wang, H.; Y. Lia; X. Ba; L. Huang y Y. Yu. *TiO₂ thin films with rutile phase prepared by DC magnetron co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation*. Applied Surface Science, 345, 49-56 (2015)
- Xu, H.; G. Li; G. Zhu; K. Zhu y S. Jin. *Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO₂ heterojunction nanoflowers*. Catalysis Communications, 62, 52-56 (2015)
- Zhang, J.; Y. Rui; Y. Li; Q. Zhang y H. Wang. *Well-connected TiO₂ nanocrystals via solid-state reaction for dye-sensitized solar cells*. Electrochimica Acta, 176, 480-487 (2015)

