



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CdTe/NAFION[®]
LÍQUIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Tesis

Que Para obtener el Grado Académico de:

**MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)
ENERGÍA-SOLAR FOTOVOLTAICA**

Presenta:

FÍS. ROGER CASTILLO PALOMERA

**Dir. Tesis: Dr. Xavier Mathew
(CIE-UNAM)**



Centro de Investigación
en Energía

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián

Secretario: Dr. Mathew Xavier

Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin

1^{er} Suplente: Dr. González Rodríguez José Gonzalo

2^{do} Suplente: Dr. Toledo Antonio José Antonio

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación de Energía-UNAM, Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE TESIS:

FIRMA

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma México** y al **Centro de Investigación en Energía**, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de tesis.

Al **Dr. Xavier Mathew**, por su apoyo y disposición en la realización de este trabajo.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado: **Dr. Sebastián Pathiyamatom Joseph**, **Dra. Hailin Zhao Hu**, **Dr. Gonzalo González Rodríguez**, **Dr. José Antonio Toledo Antonio**, por el tiempo que dedicaron a este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

Agradezco al **CONACYT** Num. 47587 y 60762, a **PAPIIT-UNAM-IN** Num.113707 por el apoyo económico brindado a través de sus proyectos.

A la **Dra. Nini Rose Mathew** por el apoyo brindado en la finalización de este proyecto.

A **M.C. Gildardo Casarrubias Segura**, **M.C. José Campos Álvarez**, **M.C. María Luisa Ramon García** y al **Ing. Oscar Gómez Daza** por los diferentes apoyos técnicos prestados en la realización de este trabajo.

Una mención especial a **Martha Hernández Uribe**, porque sin ella éste trabajo no hubiera sido posible.

A todos mis compañeros del Centro de Investigación en Energía.

INDICE

Introducción

- Conceptos Generales

Semiconductores

Sistemas fotoelectroquímicos

- Electrodeposición, resultados y técnicas de caracterización de películas de CdTe.

Introducción

La técnica del electrodeposición

Tratamiento térmico

Tratamiento químico

Técnicas de caracterizaciones estructurales, morfológicas y superficiales

Resultados experimentales

- Técnicas y resultados de la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.

Introducción

Interfase electrodo-electrolito

Potencial de banda plana

La ecuación de Tafel

Preparación de electrodos

Estudio del material en diferentes pH's

Mediciones de I-V

Variación del Voc con el pH

Calculo de V_{fb}

Posicionamiento de bandas

Modificación de la superficie

Resultados de la extrapolación de las pendientes de Tafel

- Estudios en Nafion líquido.

Introducción.

Antecedentes del Nafion.

Estudios fotoelectroquímicos.

REFERENCIAS

Conclusiones Generales

Resumen.

En el Capítulo I de este trabajo se da una pequeña introducción de los conceptos principales de lo que son los semiconductores en una manera resumida, esto para comprender como interactúa el semiconductor con una celda electroquímica. También se trata un poco mas a fondo los detalles de operación de las celdas fotoelectroquímicas, tocando los temas como corrosión e interfaces entre semiconductor y el electrolito. El primer paso fue la obtención de la película de CdTe, eso se trata en el Capítulo II en donde la técnica usada para la obtención del material semiconductor fue la técnica de elctrodepósito, se detalla desde el tratamiento del sustrato hasta las condiciones del baño químico. Obteniendo una película tipo-n con la cual con un tratamiento térmico es posible convertirla en tipo-p, ya que esta es un poco más resistente. Se trata en este capítulo también las técnicas de caracterización físicas usadas, como XRD, AUGER, SEM, etc. La parte electroquímica y estudios de caracterización usados con el semiconductor y el electrolito en la PEC (Celda fotoelectroquímica), son tratados en el Cap. III, en donde se calcula el potencial de banda plana, mediciones de I-V, V_{fb} , etc. Cabe mencionar que en esta parte se trabajó, no con Nafion, si no con diferentes pH, esto con el fin de observar la reacción del semiconductor y estabilizarlo de algún tipo de corrosión, como son los metales tales como el Pt. Una vez observadas las reacciones del CdTe en diferentes medios se procede a sumergirlo en el material a estudiar, el cual fue Nafion líquido, realizándole las pruebas electroquímicas pertinentes, voltametrías lineales y cíclicas entre otras para observar nuestro sistema.

INTRODUCCIÓN.

En nuestros tiempos el incremento de la población y la industrialización en el mundo requiere de una producción masiva de energía sustentable y altamente eficiente, esto sin aumentar los efectos ambientales adversos, lo cual frecuentemente presenta un conflicto entre energía y medio ambiente. El efecto invernadero, lluvias ácidas aumento de la temperatura global, etc. son algunos síntomas debido al incremento de los gases de emisión, tales como SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , etc. Uno de los sectores que contribuye significativamente al deterioro del medio ambiente son los medios de transporte. Aproximadamente el 50% de los contaminantes son emitidos por vehículos de combustión interna, el otro 50% es debido a calderas y hornos industriales. Los convertidores catalíticos han reducido la emisión del óxido de Nitrógeno y del monóxido de carbono de los automóviles. De igual manera se han desarrollado plantas generadoras de electricidad más eficientes que producen menos CO_2 . Sin embargo, la calidad del aire en muchas zonas urbanas en el mundo sigue constituyendo una amenaza para la salud.

La continua reducción de las reservas de combustibles fósiles y el incremento dramático de la contaminación a nivel mundial son dos de los grandes problemas al que nos enfrentamos actualmente. Una de las soluciones viables a estos problemas es la energía solar, ya que es una fuente de energía limpia y abundante. Sin embargo, no tiene la misma facilidad de disponibilidad y de transportación que un combustible, además de que es un recurso energético intermitente, disponible en días soleados, pero no durante la noche o en días nublados. Por estas razones, es necesario contar con un medio para el almacenamiento y transportación de la energía solar. El hidrógeno es

uno de los mejores sistemas de almacenamiento disponibles para la energía solar en el futuro, previsible por las siguientes razones: en primer lugar, es abundante, puede ser extraído sin ninguna limitación de los mares, ríos y lagos, también posee la más alta eficiencia de conversión como combustible y es anticontaminante.

Una fuente alternativa de energía de casi nula repercusión en el medio ambiente la constituyen las llamadas *celdas de combustibles*. Para su operación se emplea el Hidrógeno y una mezcla entre aire-oxígeno, para que de esta manera se promueva la formación de agua y la liberación de energía eléctrica de esta reacción. La eficiencia de conversión de estos dispositivos es muy elevada, llegando a alcanzar hasta 60-70%, permitiéndole una conversión mayor de energía que las fuentes convencionales. Además de que este proceso se realiza de manera limpia y silenciosa. Las celdas de combustible representan una fuente sustentable de energía, que producirá para el próximo siglo una alta eficiencia en la conversión de energía química a eléctrica y una elevada posibilidad de cogeneración de electricidad.

En los últimos años se ha despertado un gran interés en el campo de la fotoelectroquímica, ya que con su empleo es posible la transformación de la energía solar en energía química. De la transformación de energía solar, es posible realizar la producción de hidrógeno en forma directa [1], para lo cual se utilizan dispositivos denominados celdas fotoelectroquímicas. Dichas celdas están constituidas generalmente por electrodos preparados con materiales semiconductores, los cuales son sumergidos en una solución electrolítica iluminados a través de una fuente como bien podría ser

la solar [2]

La producción de hidrógeno mediante la descomposición de agua utilizando la energía solar, ha venido siendo el principal objetivo de Científicos e Ingenieros desde los inicios de los 70's cuando Fujishima y Honda [2] reportaron la producción de hidrógeno y oxígeno por medio de una celda fotoelectroquímica iluminada con luz cercana a la ultravioleta. Desde entonces, la producción de hidrógeno se ha realizado por medio de los siguientes sistemas: *fotoquímicos* (la energía del sol es absorbida por moléculas aisladas en solución), *sistemas semiconductores* (la energía del sol es absorbida por un semiconductor, ya sea como una partícula suspendida en un líquido o como una unidad macroscópica en una celda fotovoltaica o en una celda electroquímica), *sistemas fotobiológicos* (la energía del sol es absorbida por un cloroplasto o un alga), *sistemas híbridos* (una combinación de los tres anteriores) y *sistemas termoquímicos*.

Según la Asociación Americana de Hidrógeno la demanda de Hidrógeno creció entre 1970 y 1987 a una razón aproximada de 5.5%. Existe un gran aumento en la demanda de este combustible en programas de desarrollo de diferentes naciones como en Estados Unidos y Japón (Mitsugi C. et. al. 1998), debido a cambios en regulación ambiental. Sin embargo, los costos de obtención todavía son elevados. Al igual que la electricidad, se trata de un portador de energía secundario, que ha de ser producido a costa de un gasto energético equivalente.

Se han hecho estudios relativamente económicos de la viabilidad de dos procesos, la conversión fotoelectroquímica directa

(PEC) de la luz solar y la producción de hidrógeno por electrólisis utilizando electricidad fotovoltaica. Las celdas PEC es una alternativa de la electrólisis de los sistemas fotovoltaicos (PV); combinando un semiconductor y un electrocatalizador dentro de un dispositivo monolítico. Los materiales, tales como GaInP₂, GaAs, Si, SiC, Cu(In, Ga)Se₂, CdTe, son de los pocos prometedores para la formación de multicapas para la conversión solar en sistemas PEC[3].

Para la conversión de la luz del sol en energía eléctrica en una celda solar intervienen los procesos: de absorción de la luz en un material semiconductor, la generación y separación de las cargas libres positivas y negativas en diferentes regiones de la celda solar, separación que genera un voltaje en la celda y, por ultimo, la transferencia de tales cargas separadas a través de las terminales eléctricas hacia su empleo exterior bajo la forma de corriente eléctrica

La idea de este trabajo es observar una posible aplicación del semiconductor *CdTe* usado como fotoelectrodo en sistema PEC. Se presenta un sistema PEC basado en CdTe y Nafión líquido, esta es una idea para una tecnología a desarrollar a futuro, un dispositivo donde un semiconductor sea usado para producir hidrógeno a partir de fotoelectrolisis de agua y consumido en el mismo sistema para generar electricidad. El polímero usado es Nafión líquido que es muy conocido en el desarrollo de celdas de combustible tipo PEM.

CAPÍTULO I

CONCEPTOS GENERALES

1.1 Semiconductores.

Por sus propiedades electrofísicas, tal como su resistividad, todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: *metales, semiconductores y dieléctricos*. La resistividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material para oponerse a una corriente, así en los metales, esta magnitud oscila entre 10^{-8} y 10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$, en los semiconductores esta entre 10^{-4} y 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$, por último las sustancias de resistividad mayor que 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$ corresponden al grupo de los dieléctricos. La resistividad eléctrica (o sea el inverso de la conductividad) de los semiconductores también es dependiente de la presión y de la frecuencia de la radiación electromagnética, así como de la pureza y la perfección de sus estructuras cristalinas. Por ejemplo, la resistividad del sulfuro de cadmio (CdS) disminuye 13 órdenes de magnitud (10^{13} veces menos su valor original) cuando se le añade tan sólo el 0.01% de una impureza [5]. Los materiales con brecha de energía menores a 3.5 eV son clasificados como semiconductores y los que presentan brechas superiores a 4 eV son aislantes, esta clasificación es arbitraria, porque incluso para una brecha de energía $E_g > 1$ eV la conductividad eléctrica intrínseca es tan baja que se necesitaría una impurificación especial para la creación de una conducción adicional, es así como se forman los semiconductores tipo *p* o *n* dependiendo si se añaden átomos donadores o aceptores.

1.1.1 Niveles de energía en semiconductores.

A fin de precisar nuestra definición de *semiconductor* recordemos que a temperatura ambiente la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de $K_B T \cong 0.026 \text{ eV}$ que es la llamada *energía de ionización* suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda “saltar” a la banda de conducción. Sin embargo, a temperatura nula ningún electrón podrá ocupar la banda superior ya que sus electrones estarán prioritariamente confinados a la banda de valencia, comúnmente llamado estado basal del sistema. Por lo tanto, los semiconductores a $T = 0 \text{ K}$ son aisladores. Esto nos permite definir los semiconductores como *aislantes de banda prohibida angosta* [9].

La Figura 1.1 muestra esquemáticamente las diferencias existentes entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.

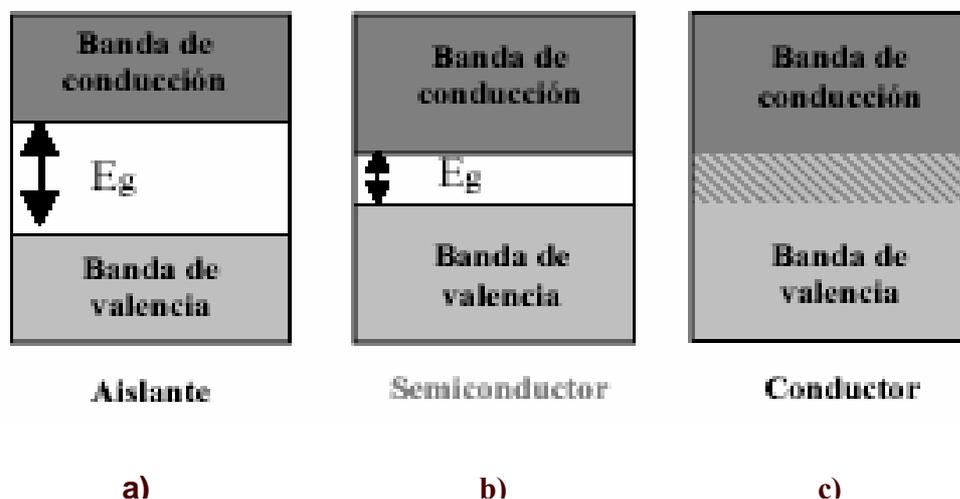


Figura 1.1 Diagrama de bandas de energía para las diferentes clases de sólidos (a) Aislante, (b) Semiconductor y (c) Conductor.

En un cm^3 de cualquier semiconductor pueden existir una gran cantidad de electrones, aun cuando estos posean alta pureza y cristalinidad casi perfecta. Es por ello que es necesario conocer el comportamiento de los fenómenos electrónicos por medio de algún modelo estadístico.

Es importante conocer la dependencia de algunos parámetros en los semiconductores tales como la concentración de portadores de carga la cual tiene una fuerte dependencia con la temperatura, la conductividad eléctrica que depende de la concentración de portadores de cargas y también de la temperatura. Existe un modelo estadístico que hasta la fecha es el que mejor describe el comportamiento de los electrones, este modelo es el de *Fermi-Dirac*, llamado así en honor de los investigadores que lo desarrollaron: E. Fermi y P. A. M. Dirac.

Lo anterior lo podemos analizar a partir de la forma en que los electrones se distribuyen en los niveles de energías permitidos, esto puede ser descrito mediante una sencilla ecuación:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{KT}}} \quad (1.1)$$

Esta función nos da la probabilidad de que un electrón ocupe un estado de energía E , donde $F(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, E es la energía del estado permitido, E_f , es el nivel de energía de Fermi, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta (dada en Kelvin). El nivel de energía de Fermi es por definición la energía a la cual la probabilidad de que un estado sea

llenado por un electrón es exactamente 0.5, o bien es la energía más alta que un electrón puede alcanzar a 0 K [11]. Para semiconductores intrínsecos, se tiene que la energía de Fermi es $E_f = E_g/2$. En semiconductores extrínsecos el nivel de Fermi está movido hacia el nivel donador o aceptor dependiendo de las impurezas agregadas, la localización exacta del E_f en estos materiales depende del nivel de impurificación o concentración y de la temperatura absoluta.

A una temperatura fija y si el semiconductor es tipo n, el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de conducción y para el caso de un tipo p, este se localiza por arriba de la banda de valencia.

La densidad de estados efectiva para la banda de conducción está dada por la ecuación:

$$N_c = 2 \left[\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (1.2)$$

y para la banda de valencia

$$N_v = 2 \left[\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (1.3)$$

donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas de electrones y huecos, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y h es la constante de Planck.

La disposición hecha para N_c y N_v representa pasar del esquema de bandas al de niveles de energía [18], mostrado en la figura siguiente:

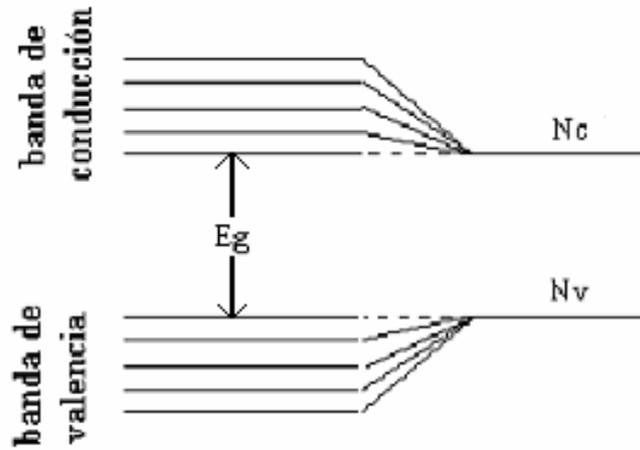


Figura 1.2 Esquema de niveles de energía para la densidad de estados en la banda de valencia y de conducción.

La concentración de electrones en la banda de conducción (n) está dada por la ecuación:

$$n = N_C e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad (1.4)$$

y la de huecos en la banda de valencia (p):

$$p = N_V e^{\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (1.5)$$

En el equilibrio térmico la concentración de electrones y huecos es la misma por lo que $n = p$ y haciendo el producto de estos dos valores se obtiene la ecuación:

$$n \cdot p = N_C N_V e^{\frac{E_V - E_C}{k_B T}} = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_i^2 \quad (1.6)$$

el valor de n_i^2 es constante a temperatura constante y en el caso de un semiconductor intrínseco $n=p=n_i$ y $E_f = E_g/2$, entonces de las ecuaciones 1.4 y 1.5 se obtiene el nivel de fermi:

$$E_F^i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (1.7)$$

La posición relativa del nivel de Fermi depende de la concentración de electrones y de huecos, esto se puede controlar agregando impurezas. Para obtener un semiconductor tipo n es necesario aumentar la densidad de partículas donadoras en la banda de conducción, así el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, el valor de la energía de Fermi E_F^n se obtiene mediante la ecuación:

$$E_F^n = E_C - k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (1.8)$$

donde N_D es la concentración de donadores.

En un semiconductor tipo p se requiere que aumente la densidad de partículasceptoras y el nivel de Fermi se desplaza hacia el nivel superior de la banda de valencia, así que el nivel de Fermi E_F^p , está dado por:

$$E_F^p = E_V - k_B T \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \quad (1.9)$$

aquí N_A es la concentración de aceptores. En la figura siguiente se ilustran los niveles de Fermi para los dos tipos de conductividad.

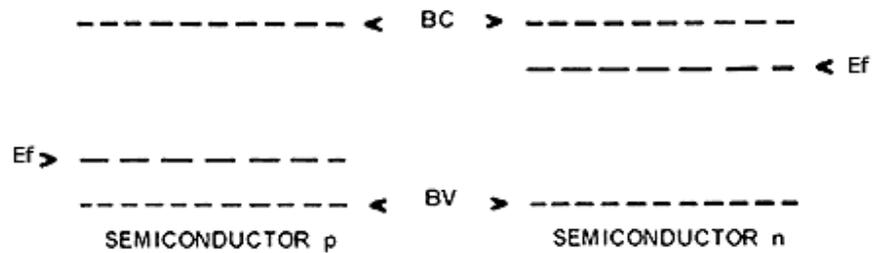


Figura 1.3 Tipo de conductividad de los semiconductores según la teoría de bandas.

De lo anterior podemos decir que un semiconductor *tipo n* tiene más electrones que huecos y en un semiconductor *tipo p* hay más huecos que electrones. Como ejemplos típicos de semiconductores intrínsecos tenemos al Silicio y al Germanio y como extrínsecos están el Cds, ZnS, entre otros.

1.2 Sistemas fotoelectroquímicos.

Una celda fotoelectroquímica (PEC) es similar a la celda electroquímica convencional. Por lo menos hay dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica conductora de iones, cuando uno de los electrodos es un material fotosensible la celda se denomina *fotoelectroquímica*. Al iluminarse el electrodo semiconductor si la energía de los fotones es suficiente para generar pares electrón hueco, surge la posibilidad de observar reacciones fotoelectroquímicas. Los portadores de cargas fotogenerados son electrones y huecos capaces de provocar reacciones de reducción y oxidación. Una manera de clasificar las celdas fotoelectroquímicas es de acuerdo al cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de las reacciones que se llevan a cabo en la interfase *s-c/electrolito*:

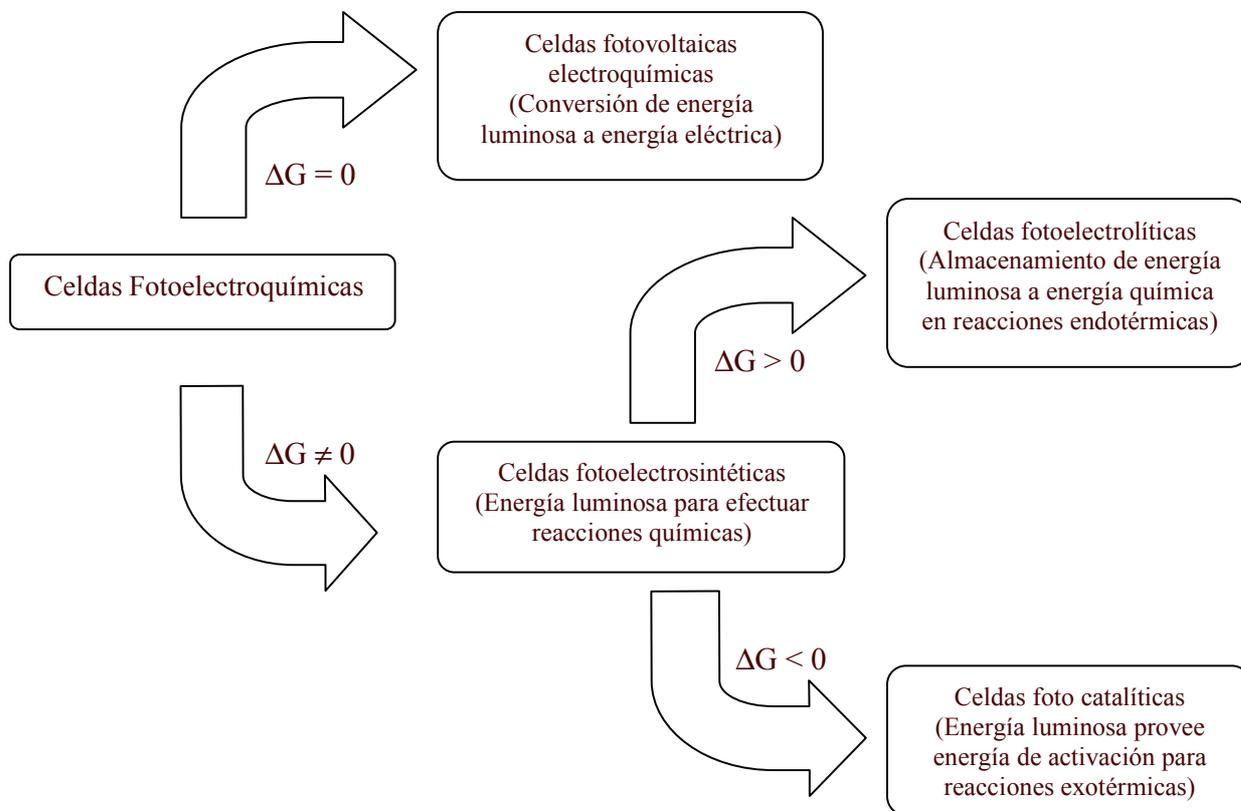


Figura.1.4. Diagrama de los diferentes tipos de celdas fotoelectroquímicas según su energía de Gibbs.

Una opción importante para la producción de hidrógeno, usando las energías renovables es a partir del agua, por la conversión de energía solar, a través de sistemas fotovoltaicos. En 1839, Becquerel observó fotoefectos en los electrodos de las celdas fotoelectroquímicas, al ser estas iluminadas con una fuente de luz.

La desintegración fotoelectroquímica del agua, representa una alternativa de la electrólisis por sistemas fotovoltaicos (FV), combinando un semiconductor con electrocatalizador o una celda fotovoltaica (tipo tandem), dentro de un dispositivo monolítico simple.

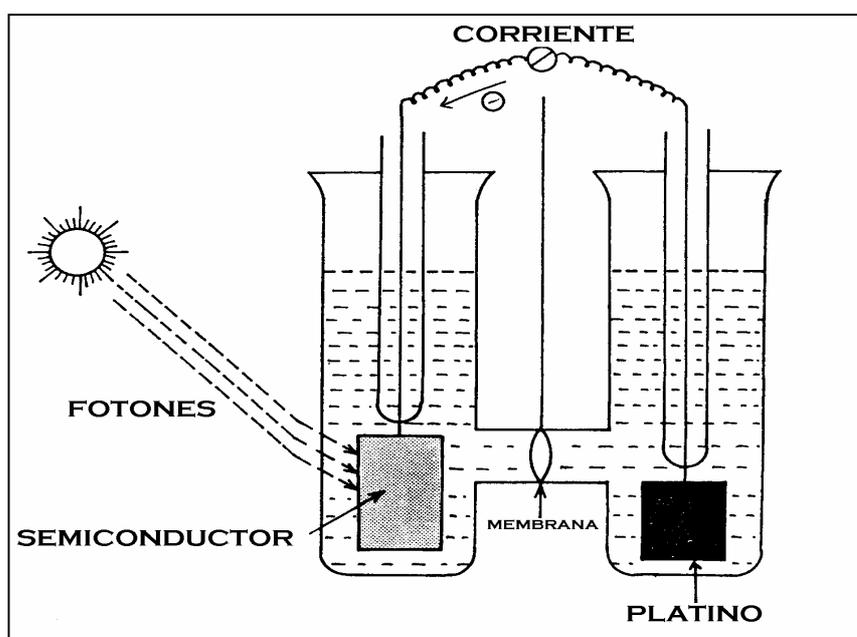


Figura 1.5. Celda fotoelectroquímica para desintegración de agua utilizando un semiconductor como fotoánodo.

La investigación al respecto está enfocada a desarrollar un sistema estable, efectivo en costo, que tiene como base al semiconductor que coleccionará energía solar y electroizará agua en un paso, para producir hidrógeno, con la luz solar como la única energía incidente. Este sistema elimina la necesidad de un electrolizador, interconexiones y la instalación eléctrica. Además reduce el procesamiento del semiconductor, debido a los contactos de la superficie. Se han estudiado dos configuraciones: los sistemas de brecha simple, y los sistemas de multiuniones. Los valores de eficiencia de los sistemas de multiuniones es de 42% mientras que los sistemas de los uniones

simples tienen un máximo límite del orden de 32% [13]. Los sistemas prácticos pueden alcanzar 20% y 10% de eficiencias para sistemas de brecha de banda múltiples y simples, respectivamente. La función de un sistema solar-PEC para los dispositivos de conversión de hidrógeno, se muestra en la figura arriba mostrada [14].

La eficiencia y las características del voltaje de salida de la celda fotoelectroquímica dependen (entre otros factores) del doblamiento de banda bajo la superficie del semiconductor y de la brecha de banda con relación al espectro de energía solar. La brecha de banda ideal se encuentra entre 1.1 y 1.4 eV. Para electrodos de CdTe con una brecha de banda de ~ 1.4 eV, V_{\max} de 0.7 V se han obtenido eficiencias del 5% [16]. En este caso los fotoánodos de CdTe descomponen la superficie del líquido, según la reacción



La superficie del CdTe pronto se ve cubierta con Te conforme la celda está en operación, esto puede mitigarse añadiendo un par redox de Te/Te^{2-} a la solución [15]. Fue reportado que Ellis, Kaiser y Wrighton del Massachusetts Institute of Technology desarrollaron una celda con electrodos estables incluyendo CdS y CdSe, alcanzando eficiencias de hasta 15% [16].

1.2.1 Principios de operación de una celda fotoelectroquímica.

En la figura 1.6 se muestra el principio operacional de la PEC usando un semiconductor tipo p como fotoelectrodo y un contreelectrodo metálico e inerte inmerso en un electrolito. Se muestran varias cantidades energéticas estas se establecen en la interfase

semiconductor/electrolito y electrolito/metal, estas cantidades energéticas son: las bandas energéticas del semiconductor (E_v , E_c) y el nivel de Fermi (E_F) tanto para el semiconductor como para el metal, en el electrolito los potenciales de los pares redox son $E(H^+ /H_2O)$ y $E(O_2 /H_2O)$. Los niveles de las bandas energéticas fueron presentados en comparación con los pares redox del electrolito.

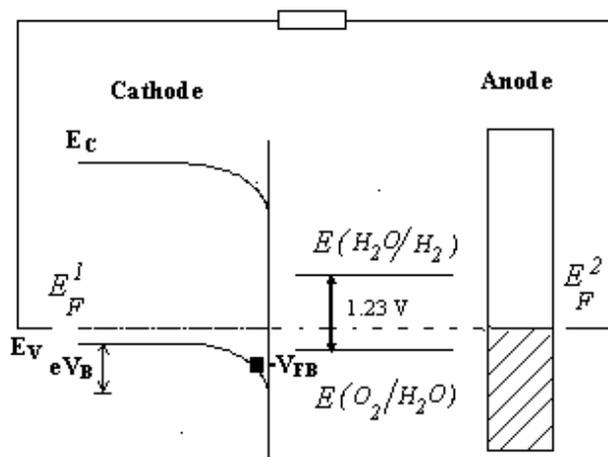


Figura 1.6. Principios de operación de una celda fotoelectroquímica con un material tipo p .

Cuando un par redox está reaccionando tanto en el fotoánodo como en el cátodo metálico, no existe un almacenamiento de energía química, pero existe una corriente que fluye en el circuito externo, este tipo de celdas son llamadas celdas electroquímicas fotovoltaicas.

1.2.2 Niveles de bandas de energía en una PEC

Si se considera al nivel de Fermi como el potencial electroquímico del material, es posible, mediante algunas consideraciones, establecer un nivel de Fermi para las diferentes especies iónicas. Esta posibilidad es el corazón de la fotoelectroquímica, ya que permite incorporar el semiconductor al campo de la electroquímica, donde ya no se maneja

el cero de potencial en el vacío (escala absoluta) sino un cero relativo asociado a la reacción del electrodo de referencia de hidrógeno usado como una escala de referencia [5]

1.2.3 Interfase semiconductor/electrolito

La fenomenología de la interfase s/c-electrolito representa una área muy interesante e importante de la ciencia y la tecnología. Esta rama de la ciencia es muy interdisciplinaria, envuelve principios de físico química (electroquímica, fotoelectroquímica, transferencia de carga interfacial y la ciencia de superficie) y la física de s/c (estructura de bandas electrónicas transporte de cargas en estado sólido, efectos optoelectrónicos y ciencia de materiales).

Un electrolito es una solución que puede ser acuosa o no acuosa, conteniendo especies disociadas en forma de cationes o aniones. La unión semiconductor electrolito es, en condiciones ideales, similar a la unión semiconductor/metal también conocida como barrera Schottky. La formación de una barrera de este tipo en unión semiconductor/electrolito es debida a las diferencias de funciones de trabajo (la posición del nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito) antes de que el contacto se haga.

La unión semiconductor-electrolito suele generar una región de carga espacial *empobrecida* de portadores mayoritarios. Esto significa que, en un material *tipo n*, los portadores cercanos a la interfase resultan ser los huecos, mientras que para el *tipo p* son los electrones. Al formarse los pares electrón-hueco en un semiconductor tipo n, el doblamiento de las bandas ocasiona que los electrones se alejen de las especies en solución, lo cual impide reacciones de reducción. Por otra parte, los huecos cercanos a la interfase pueden reaccionar con las especies iónicas y generar así procesos de oxidación.

De aquí puede concluirse que un semiconductor tipo *n*, que en condiciones de oscuridad actúa prioritariamente como cátodo, bajo una iluminación adecuada favorecerá procesos de oxidación, o sea, actuará como fotoánodo. Por las mismas razones, un semiconductor tipo *p* actuará como fotocátodo, ya que serán los huecos los que se alejen de la interfase, mientras que los electrones quedarán disponibles para reacciones de reducción [5].

1.2.4 Doblamiento de bandas en una PEC

Una celda fotoelectroquímica es análoga a una celda solar tipo MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) [15], solo reemplazando el aislante por una solución líquida (electrolito), en la cual una polaridad de la fotocorriente que se separa en el semiconductor pasa a través del electrolito y se recombina con la carga de polaridad opuesta que completan el circuito a través de una carga externa. El diagrama de bandas de energía de una celda hipotética se muestra en la figura 1.6 Podemos apreciar un semiconductor tipo *n*, el electrolito y el metal antes del contacto (a), se muestran estos elementos en contacto (b) y la forma en que se doblan las bandas para dar un sistema al equilibrio.

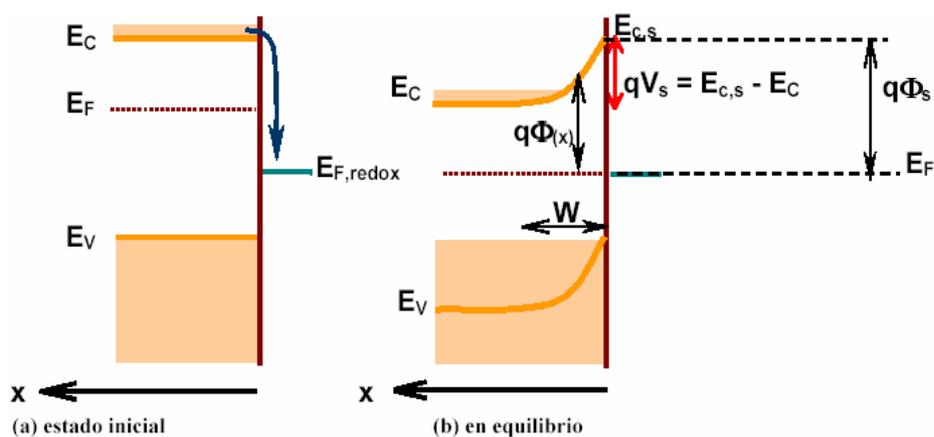


Figura 1.7 Doblamiento de bandas en una celda fotoelectroquímica (a) Antes del contacto y (b) Después del contacto. El material semiconductor es tipo *n*.

Cuando un electrodo semiconductor entra en contacto con una solución electrolítica se lleva a cabo un equilibrio termodinámico y de cargas, formando así una región llamada región de carga espacial (W), las bandas de energía se doblan hacia arriba o hacia abajo según sea el tipo de conductividad n o p respectivamente. En una unión de este tipo es el electrolito el que impone su nivel de Fermi, esto se debe a las concentraciones que normalmente se utilizan (0.001M hasta 1M), así, aún para la solución más diluida se tienen unos 10^{20} iones por cm^3 .

El espesor de la región de carga espacial es de alrededor de $1-10^3$ nm, dependiendo de la densidad de carga y la constante dieléctrica del semiconductor [18].

La energía requerida para la generación de portadores de cargas depende de la pureza del material. En semiconductores muy puros, el fotón absorbido es capaz de generar un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, lo cual se conoce como par electrón-hueco, el cual tiene energías superiores a la brecha de bandas.

Al formarse los pares electrón-hueco en un semiconductor tipo n , el doblamiento de las bandas ocasiona que los electrones se alejen de las especies en solución, lo cual impide reacciones de reducción. Por otra parte, los huecos cercanos a la interfase pueden reaccionar con las especies iónicas y generar así procesos de oxidación.

1.2.5 Fotocorrosión.

En las celdas fotoelectroquímicas se están investigando diversas opciones que incrementen la eficiencia de conversión, eviten la fotocorrosión y disminuyan los costos de operación. Para una buena operación de una PEC es necesario optimizar algunos parámetros en la celda, los cuales se enuncian a continuación:

- Buena estabilidad química.
- Adecuado Potencial de banda plana.
- Brecha de banda óptima.
- Alta eficiencia cuántica.

Uno de los mayores problemas que presentan las PEC -es sin duda- la selección adecuada de los electrodos semiconductores, que son los encargados de absorber la luz visible, dichos electrodos son termodinámicamente inestables debido a las reacciones redox llevadas a cabo dentro de la celda por los pares electrón-hueco fotogenerados.

Para evitar la corrosión del fotoelectrodo es posible la modificación del material en contacto con el electrolito ya que es allí donde se lleva a cabo la mayor parte de las reacciones de óxido-reducción que intervienen en este tipo de sistemas.

Modificación: La estructura superficial de los electrodos puede alterarse en forma controlada. Esto se logra mediante la absorción de diferentes materiales que quedan fuertemente unidos al sustrato. De esta manera, se cambia la naturaleza química del electrodo, se aumenta el área de contacto con la solución electrolítica o se evita la corrosión y fotocorrosión del material.

Sensibilización: El empleo de sustancias, ya sean disueltas en el electrolito o unidas superficialmente al electrodo, contribuye a incrementar el intervalo de radiación luminosa absorbida. Esta técnica se conoce como "sensibilización por tintes" y se utiliza principalmente con materiales semiconductores cuya banda prohibida de energía es demasiado grande (mayor de 2.5 eV)

Dispersión: La obtención de partículas semiconductoras de tamaño muy pequeño permite la preparación de dispersiones.

Ya que cada partícula puede contener una región metalizada, se tiene un sistema equivalente a miles de pequeñas celdas fotoelectroquímicas, donde cátodo y ánodo se encuentran en la misma partícula.

Empleo de catalizadores: La reacción de descomposición del agua, termodinámicamente es muy lenta, así que es necesario añadir algunos catalizadores para agilizar esta reacción, tales como Pt, Pd, Ru, entre otros, así mismo dichos materiales protegen al semiconductor de la fotocorrosión.

En el esquema de la figura 1.8 se aprecian las posibles rutas que pueden tomarse en la interfase semiconductor-electrolito, bajo condiciones de iluminación. Al incidir el haz luminoso sobre la superficie del semiconductor y al tener a nivel superficial electrones, este es excitado y se genera entonces con el movimiento del electrón un hueco (par electrón/hueco). Aquí se pueden tener tres vías posibles:

- El electrón reacciona con el CdTe para formar las especies Cd^{2+} y Te^0 , el Cd^{2+} puede a su vez reaccionar con el SO_4^{2-} de la disociación electrolítica, y formar el CdSO_4 , de esta forma tendríamos dos compuestos alternos en el semiconductor, Te y CdSO_4 .
- Otra es que se formen las especies Cd^0 y Te^{2+} al interaccionar con los huecos generados, lo que ocasionaría la aparición de Cd en el semiconductor y adicionalmente se tendría la aparición de óxido de telurio (TeO_2).

- La tercera, sería la ruta ideal, es decir, la formación de H_2 mediante la reacción del ión H^+ que es proveído por la disociación del ácido, con la banda de conducción del semiconductor.

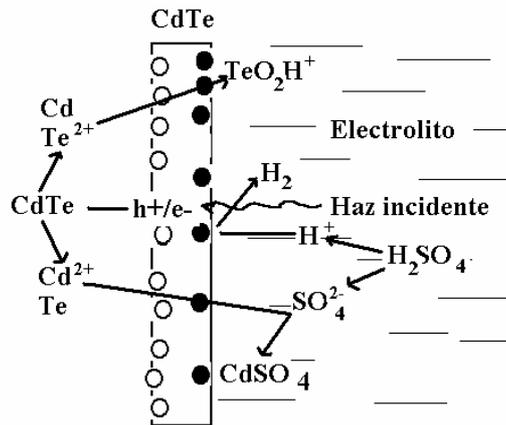


Fig. 1.8 Esquema de las rutas de reacción del $p\text{-CdTe}$ bajo iluminación y H_2SO_4 como electrolito.

En el semiconductor $p\text{-CdTe}$, pueden ocurrir algunas de las siguientes reacciones:

- Reacciones de reducción de Cd^{2+}



- Reacciones de oxidación de Te^{2-}



Al igual que para las reacciones de óxido-reducción, a estas reacciones se les puede asignar un valor de potencial estándar con los que podemos hacer una predicción de reacciones, en forma semejante a la utilizada en celdas electroquímicas convencionales.

1.2.6 Posición de Bandas con respecto a los pares Redox.

Cuando un semiconductor absorbe fotones, los electrones son excitados a la banda de conducción y los huecos son generados en la banda de valencia. Estos electrones y huecos son usados para la reacción de reducción y oxidación, respectivamente. El nivel de energía del fondo de la banda de conducción puede ser considerado para medir la fuerza de reducción de los electrones fotoexcitados, así mismo las bandas superiores de la banda de valencia es una medida de la fuerza de oxidación de los huecos [18]. La posibilidad de que se lleven a cabo este tipo de reacciones depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a los pares redox disueltos en la solución. Las transferencias de electrones deben tener lugar hacia niveles de menor energía, y la de huecos hacia niveles de mayor energía. En las siguientes ilustraciones se muestran las diferentes posibilidades que se pueden presentar en una PEC.

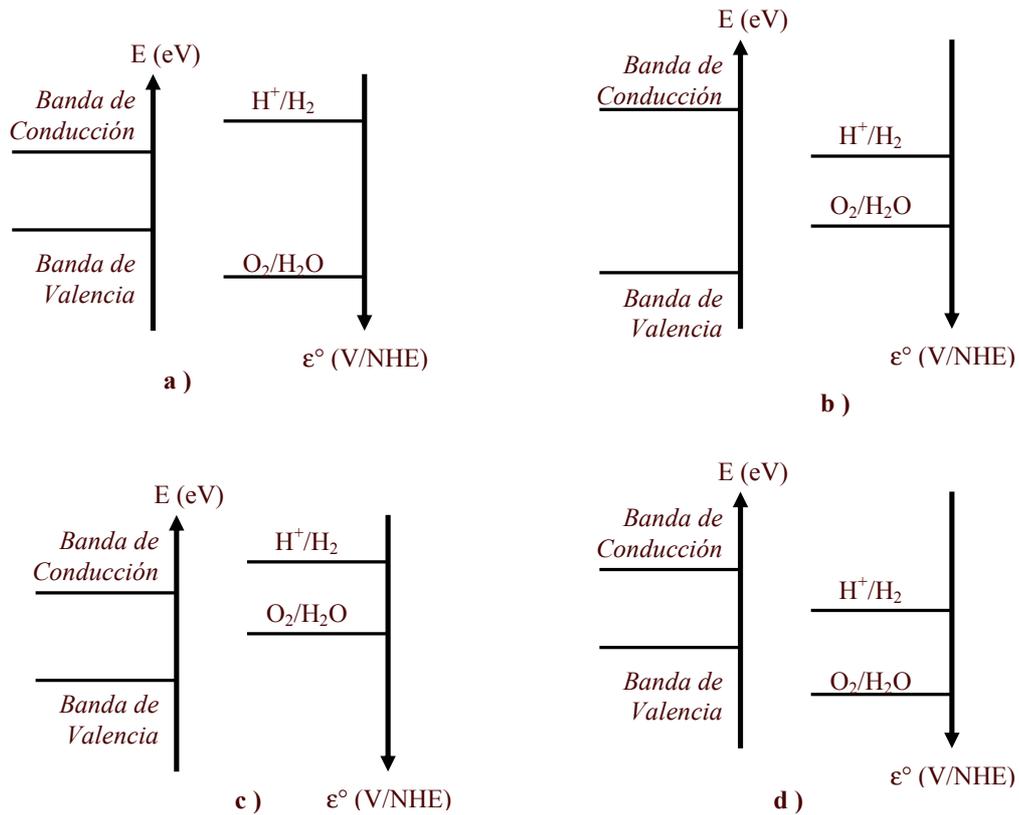


Figura 1.9 Diagramas de niveles de energía que indican las posiciones de las bandas con respecto al par redox a) Inestable anódica y catódicamente, b) Estable en ambos casos, c) Estable anódicamente, d) Estable catódicamente.

En los materiales del tipo *a)* no es posible la oxidación ni la reducción de los pares redox en la solución debido a que no hay suficiente potencial. Los semiconductores que caen en los tipos *b)* son los que se utilizan para una descomposición de agua completa tales como SrTiO_3 , TiO_2 y CdS , ya que las reacciones de oxidación y de reducción son termodinámicamente factibles. En el caso de los tipo *c)* el nivel de la banda de valencia se encuentra por debajo del potencial del $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, así que el poder de oxidación es suficientemente fuerte para oxidar el agua pero no para reducirla, ejemplos: WO_3 , Fe_2O_3 , MoS_2 y Bi_2O_3 . Y por ultimo los del caso *d)* donde solo son factibles los procesos de reducción de agua y así evolucionar H_2 , esto se logra aplicando un potencial externo, dentro de ellos tenemos al CdTe , CdSe y Si .

C A P Í T U L O I I

ELECTRODEPÓSITO, RESULTADOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe.

2.1 Introducción.

En este capítulo se discutirán las técnicas de obtención del material semiconductor (por electrodeposición), así como las técnicas de caracterización de éste. Una manera de obtener semiconductores, es en forma de películas delgadas. Las películas delgadas a su vez, pueden obtenerse por diversos métodos de preparación, encontrando dos grupos principales; los métodos químicos (baño químico, electrodeposición, anodización, deposición química de vapor) y los métodos físicos (evaporación térmica, sputtering, crecimiento epitaxial), entre otras, la técnica que se utilizó en este trabajo fue por electrodeposición la cual se describe a continuación.

2.2 La técnica del electrodeposición.

El electrodeposición está definido como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo mediante el proceso llamado *electrólisis*, que es el cambio químico inducido por el paso de corriente a través de un electrolito. En esta técnica, un electrolito es un medio conductor en la cual el flujo de corriente está acompañado por el movimiento de materia. Históricamente, el descubrimiento del electrodeposición puede ser atribuido a Michael Faraday por sus famosas leyes de la electrólisis [1]

La primera aplicación del principio de electrólisis para el depósito de películas metálicas es tema de controversia [2] pero probablemente se llevó a cabo en 1838. La preparación de películas delgadas semiconductoras por la técnica de electrodeposición tienen algunas ventajas por encima de las otras técnicas de depósito físicas y químicas: esta es una técnica sencilla y económica, y pueden prepararse semiconductores con poco y sin desperdicio de material. Debido a la purificación, que frecuentemente es un resultado del electrodeposición, no se requiere partir de materiales muy puros, como sería el caso de otros métodos. Las propiedades de los semiconductores como conductividad tipo n o p, variación del ancho de bandas, control de la estequiometría, impurificación, etc., pueden controlarse con una razonable precisión, al igual que parámetros como densidad de corriente y tiempo de depósito.

El electrodeposición ofrece las siguientes características para la preparación de las películas delgadas semiconductoras:

1. Es un proceso isotérmico, principalmente controlado por parámetros eléctricos tales como el potencial del electrodo y la densidad de corriente, los cuales pueden ajustarse fácilmente para controlar el espesor de la película, morfología, composición, etc.
2. Usualmente tiene bajas temperaturas de operación.
3. Es particularmente apropiado para la fabricación de celdas solares de heterounión, ya que puede depositarse una película tipo n sobre un substrato con una película tipo p, simplemente cambiando el electrolito.

4. Es especialmente atractivo en términos de costo, es una técnica directa, y se puede obtener a nivel industrial.
5. Es posible un crecimiento uniforme sobre áreas grandes, así como en superficies que presenten una superficie irregular.

2.2.1 Instrumentación utilizada para el depósito de películas de CdTe.

Para lograr un depósito de películas de CdTe fue necesario contar principalmente con el siguiente equipo:

- Potenciostato/Galvanostato PGP201, Radiometer-Copenhagen.
- Computadora para adquisición de datos.
- Celda electroquímica.
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética, marca Corning.

En la celda electroquímica se utilizó un electrodo de trabajo de lámina de Molibdeno (2 X 5 cm), un contra electrodo de alambre de Platino, de un diámetro aproximado de 0.1 mm y un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄ (MSE). El sistema utilizado se ilustra mejor en la siguiente figura:

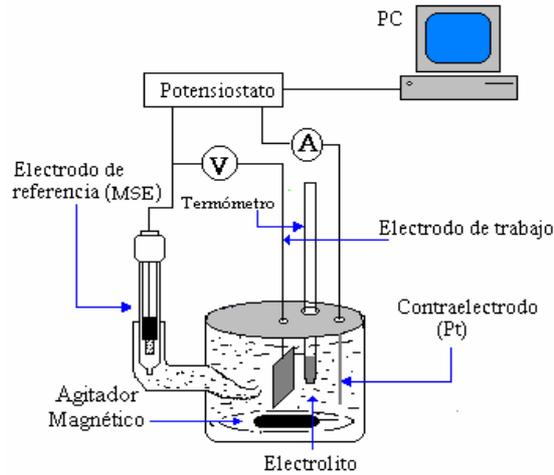


Fig 2.1 Sistema utilizado para el electrodeposición de películas de CdTe.

2.2.2 Preparación del electrolito.

Como en todo experimento, los materiales utilizados para el desarrollo experimental son lavados con detergente y secados meticulosamente, para posteriormente proceder a la preparación de las cantidades de los compuestos a utilizar.

La solución que se utilizó en el depósito de las películas estaba compuesta por 1M de CdSO_4 (Sulfato de Cadmio) y 100-200 μM TeO_2 (Dióxido de Telurio) adicionado a la solución. Cuando se tiene la solución CdSO_4 se le hace pasar dos veces por filtros para una purificación del sistema, una vez hecho lo anterior se procede a hacerle una electropurificación por 24 hrs, esta consiste en electrodepositar en una lámina de acero inoxidable muy delgada en un intervalo de potencial positivo mayor que el potencial de depósito del cadmio. Cuando la solución ha sido purificada se ajusta el pH a 2.0, se eleva la temperatura a 80 °C y se le adiciona una cantidad de TeO_2 necesaria para mantener en la solución una

razón de 100 a 200 ppm. (2 a 3 mg). Los compuestos aquí utilizados fueron de los laboratorios Alfa Aesar Johnson Matthey Company (CdSO_4) y Spectrum Chemical MFG. Corp. (TeO_2).

2.2.3 Elección y tratamiento del sustrato.

Es de esperarse que al tener diferentes sustratos se van a obtener diferentes características físicas y químicas de nuestro material, es por ello que se debe elegir el sustrato de acuerdo a las propiedades que se deseen obtener. Para la obtención de una buena película es necesario que el sustrato cubra con algunas características como son, una buena *maleabilidad*, buenas propiedades *mecánicas*, cuando el sustrato actúa como electrodo de trabajo en el electrodeposición debe poseer una buena *conductividad eléctrica*, por lo regular en el electrodeposición las películas obtenidas se someten a tratamientos térmicos a alta temperatura es por ello que debe poseer buena *conductividad térmica*, el costo juega un papel importante en la mayoría de las aplicaciones así que el material a elegir debe de ser de fácil adquisición.

Una vez elegido el sustrato a utilizar es necesario una buena limpieza del mismo para eliminar todas las posibles impurezas que puedan existir, para el tratamiento del sustrato se siguieron los siguientes pasos:

- ❖ Se lava el sustrato con agua y jabón.
- ❖ Se enjuaga con agua desionizada.
- ❖ Se coloca en acetona por 5 mín.
- ❖ Enjuagar nuevamente con agua desionizada.

- ❖ Colocar en H_2SO_4 (0.1M) a unos $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 mín.
- ❖ Enjuagar nuevamente.

Este tratamiento es muy importante antes del electrodepósito ya que si existen contaminantes en la solución puede afectar las propiedades de la película tales como la adhesión, morfología e incluso las propiedades electrónicas y ópticas.

Existen otras variables que pueden afectar el electrodepósito tales como:

- pH.
- Potenciostato.
- Densidad de corriente.
- Temperatura.
- Agitación.
- Composición del baño.

Dichos parámetros deben ser tratados con especial cuidado para una óptima obtención de nuestras películas.

2.2.4 Mecanismo de electrodepósito.

Según estudios realizados [3] las condiciones óptimas de depósito son, concentraciones de TeO_2 entre 80 y 200 ppm y de CdSO_4 normalmente $> 0.1\text{ M}$, el pH entre 2 y 3 y la temperatura de 80 a $90\text{ }^\circ\text{C}$. El depósito de CdTe puede ocurrir de dos maneras: el ión de Cd^{2+} puede reaccionar con H_2Te producido durante la reducción de HTeO_2^+ dando lugar al CdTe , o de la otra forma el Telurio depositado en el electrodo de trabajo puede reaccionar Cd^{2+}

para dar CdTe, en ambos casos el depósito ocurre vía seis electrones.

Reducción de Telurio:



El Te depositado reacciona con iones Cd^{2+} presentes en la solución, dando lugar a:



Así el proceso de deposición de CdTe se lleva a cabo vía seis electrones. El hecho de que la densidad de corriente durante la deposición sea proporcional a la concentración de HTeO_2^+ se debe a la baja solubilidad del TeO_2 , así como a la baja concentración de HTeO_2^+ esto hace que la cinética de deposición sea controlada por la cantidad de HTeO_2^+ existentes en la solución.

Generalmente, las películas semiconductoras obtenidas por este método son de conductividad *tipo n* con una concentración de portadores entre 10^{15} - 10^{17}cm^{-3} y una brecha de energía superior a la brecha de energía del CdTe monocristalino. Para nuestro estudio requerimos de películas *tipo p*, para lograr un cambio en la conductividad es necesario un tratamiento térmico postdepósito.

2.2.5 Determinación del potencial de depósito.

Como ya se mencionó anteriormente, es necesario conocer el potencial de depósito del Cd, ya que es variable con respecto al sustrato que se utilice, en nuestro sistema se utilizó Molibdeno, la voltamperometría lineal nos permite conocer un rango de potencial

y corriente para una determinada solución en donde la reducción de las especies contenidas en la misma es factible, la interpolación de la gráfica ($I=0$) con el eje horizontal del voltaje nos va a dar información del potencial de depósito del Cd y por consiguiente la del Telurio ya que es mas baja que la del cadmio.

2.3 Tratamiento Térmico en aire.

Las diferentes propiedades de las películas delgadas son susceptibles de modificarse por medio de tratamientos postdeposito, el tratamiento térmico mejora la cristalinidad del material al aumentar el tamaño de grano y reducir el número de fronteras de granos, también cambia la conductividad del material. Se ha observado que el CdTe, comienza a cambiar a partir de los 350°C durante un tiempo aproximado de 20 mín. Para corroborar que efectivamente el material ha cambiado se puede utilizar el método de *punta caliente*, *Capacitancia-Voltaje* o *métodos electroquímicos*.

El método de punta caliente tiene algunas desventajas ya que el equipo utilizado en el experimento (voltímetro) pueden o no ser muy sensibles y como nuestro material es muy resistivo ($\sim 10^4 \Omega\text{cm}^{-2}$) no nos fue posible observar cambios significativos en el voltímetro, por lo que se utilizó un método electroquímico, el cual consistía de una celda fotoelectroquímica aunado a un chopper, este sistema tiene la finalidad de mostrarnos la respuesta tanto en luz como en oscuridad de nuestro material y analizando nuestra gráfica obtenida podemos determinar si es tipo *p* o *n*. Esto se debe principalmente a la polarización de la interfase de acoplamiento entre el semiconductor y el electrolito[5]

2.4 Tratamiento Químico.

Cuando la película ha sido sometida al tratamiento térmico antes mencionado, se pueden formar en la superficie del material capas de óxido, que podrían afectar el desempeño del material. Para corregir esto, es necesario hacer un ataque químico a la superficie del material. Este tratamiento se llevó a cabo en 1 % Bromuro en Metanol (Br_2 : CH_3OH). Las películas se sumergen en la solución durante unos segundos y posteriormente se lavan con agua abundante, dejándose reposar en agua desionizada. Esto nos ayuda también a la disolución uniforme de los materiales para eliminar las superficies rugosas. Además de que remueve las capas de CdO , producidas en el tratamiento térmico.

2.5 Técnicas de caracterizaciones estructurales, morfológicas y superficiales.

Las técnicas de caracterización son necesarias para conocer las propiedades que poseen los materiales preparados para el desarrollo de los dispositivos, actualmente se disponen de grandes técnicas analíticas que permiten la determinación de aspectos físicos y químicos de la materia para estudiar su comportamiento y caracterizar cualitativa y cuantitativamente su composición. Se pueden realizar estudios microscópicos, análisis de sustancias, comportamiento térmico, composición cristalina, análisis de elementos, determinación de estructuras moleculares, etc., algunas de las técnicas más utilizadas en la caracterización de películas se resumen en el siguiente diagrama.

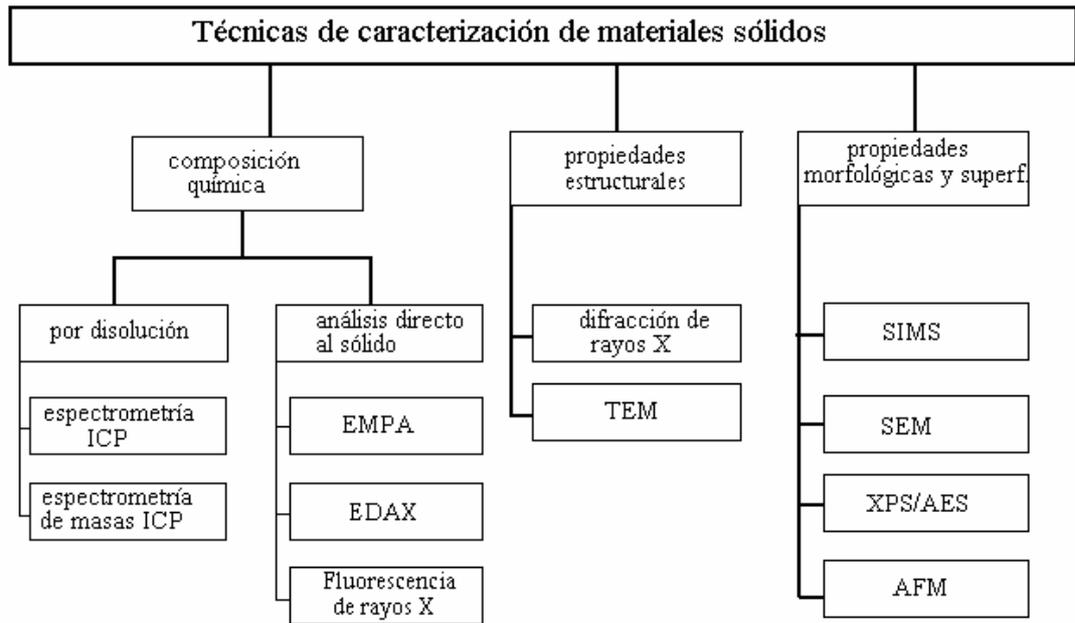


Figura 2.2. Diagrama de las diferentes técnicas de caracterización de materiales sólidos.

Cada una de las técnicas tiene una particular fuerza y debilidad, y frecuentemente más de un método que puede ser utilizado sin ambigüedad. La diferencia entre las diferentes técnicas incluye sensibilidad, elemental o información molecular, resolución espacial en las direcciones x , y , y z destructividad, efectos de matriz, rapidez, capacidad imaginaria y costo.

Debido al grado de especialización de estas técnicas, en este capítulo solo se describirán muy brevemente los principios básicos, la instrumentación y el área de mayor aplicación. Los especialistas que usan algunos de estos métodos se familiarizan con los detalles, los no especialistas usualmente no están interesados en los detalles. Pero pueden estar interesados en una panorámica general, en el límite de detención, del tamaño de la muestra requerida y cosas por el estilo.

2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 *nm*) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización cuasi tridimensional. Esta técnica es usada para estudiar las características morfológicas y topográficas de la superficie de la muestra o capas muy cercanas a esta. El microscopio electrónico de barrido (SEM-en inglés) consiste de un cañón de electrones, un sistema de lentes, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). La energía del electrón es típicamente 10-30 KeV para la mayoría de las muestras, pero para las muestras aisladas la energía puede ser cientos de veces menos eV.

El principio de operación de este aparato, está relacionado con la densidad de electrones producidos por emisión termoiónica en un filamento (generalmente de Tungsteno o Hexaboruro de Lantano) que actúa como cañón de electrones, dichos electrones pasan a través de una lente condensadora utilizada para producir un fino rayo de electrones (haz), el cual es dirigido a una lente objetivo y a un campo eléctrico generado por dos bobinas, para posteriormente impactarse con la superficie del material que se esté analizando[6].

2.5.2 Espectroscopía Auger

La espectroscopía de electrones Auger (AES por sus siglas en inglés) está basado en el efecto Auger, descubierto por Auger en 1925 [7]. Esta técnica ha llegado a ser un poderoso método para la caracterización superficial de los materiales en lo que respecta a su composición química. Todos los elementos excepto el Hidrógeno y el Helio pueden ser detectados con una sensibilidad de hasta 0.1% de monocapa atómica. La interpretación de los datos es simplificada con una gran cantidad de bases de datos disponibles en la literatura para la identificación de especies elementales [8-9]. Los espectros de los elementos individuales no interfieren con ningún otro y los estados químicos ligados son obtenidos por energía de transición Auger.

Todas estas técnicas analíticas están basadas en principios similares. Como fuente de excitación se usa un haz de electrones, aunque también se puede usar iones o rayos X con energías entre 1000 y 5000 eV. La medición se hace a través de la colección y análisis por energía de los electrones que surgen de la muestra como resultado de la excitación. Entre los electrones colectados, están los que provienen de la transición atómica Auger, la cual ocurre a ciertas energías características para cada elemento. Las distribuciones no conocidas pueden ser mapeadas en un plano x-y y frecuentemente solo en el espesor.

2.5.3 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es una buena técnica de análisis como aplicación para el estudio de algunos materiales. Esta técnica nos

puede dar información acerca de la estructura, localización y esparcimiento entre los átomos que forman el material, entre otros parámetros. No fue sino hasta 1913 que, W.L. Bragg formuló las condiciones geométricas que deben ser satisfechas para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos, según lo indica la figura siguiente.

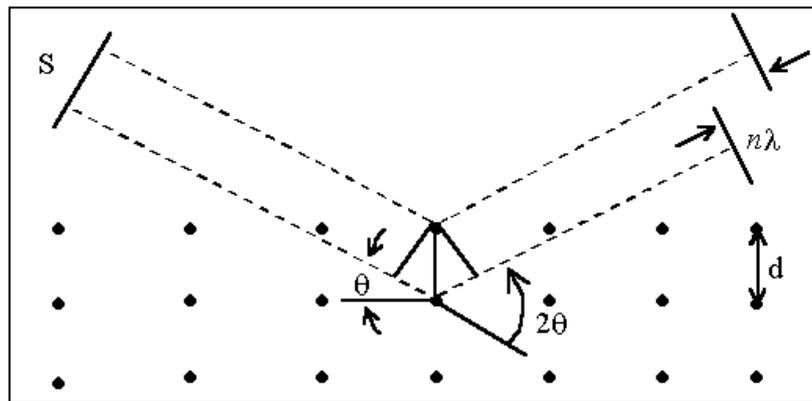


Figura 2.3. Interacción de los rayos x con los átomos.

La condición de Bragg establece que para una reflexión especular los ángulos de incidencia y de reflexión deben de ser iguales, y además que esta reflexión es eficiente solo cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para la longitud de onda y para la distancia entre planos paralelos [10].

La energía fotónica que incide sobre la muestra, necesaria para lograr la difracción se relaciona con la longitud de onda de los rayos X incidentes, de acuerdo con la ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{eV_0} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia del haz, h es la constante de

Planck, e es la carga del electrón y V_0 el potencial entre el cátodo y el ánodo del tubo de rayos X (en Volts), además λ debe ser menor que la distancia entre los planos del cristal para que pueda llevarse a cabo la condición de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

donde d es la distancia entre planos del cristal, n es un número entero, θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente.

En efecto, los átomos de un cristal se comportan como una red de difracción, y se puede determinar sus distancias relativas y los ángulos que forman entre ellos a partir de un estudio de máximos de interferencia que se presentan en la pantalla, además para cada estructura cristalina que se analice existirá un único patrón de interferencia, análogo a una huella dactilar.

2.5.4 Microprueba Electrónica (EPMA).

En esta técnica la superficie es analizada con un fino haz de electrones de alta energía que causa la excitación de electrones desde orbitales más bajos, creando huecos. Estos huecos son llenados con electrones desde orbitales más altos, liberando energía en forma de rayos X. Debido a que la energía de orbitales está bien definida, los rayos X emitidos también poseen energías bien definidas y longitudes de onda característicos de los elementos analizados.

Para conocer la composición de las películas se realizó un análisis de microprueba electrónica. Dicho análisis se llevó a cabo en el Instituto de investigación en Materiales (IIM-UNAM).

2.5.5 Microscopía de Fuerza Atómica.

La Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Se trata de una aguja minúscula (apenas de unos 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza entre los átomos del material y la aguja.

La ventaja que presenta la microscopia de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra [11]. Permite a los investigadores observar y manipular características a nivel molecular y atómico.

2.5.6 Determinación de la Brecha de energía E_g .

Una de las características más importantes dentro de la caracterización de un material semiconductor es la determinación de su brecha de energía. Para ello se puede utilizar la técnica de reflectancia y transmitancia, la técnica consiste en hacer incidir un haz luminoso de intensidad I_0 sobre la muestra y medir la intensidad de luz transmitida en función de la longitud de onda, las cuales se relacionan mediante la ecuación.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = T \quad (2.6)$$

donde I es la intensidad de la luz transmitida, α es el coeficiente de absorción óptica, d es el espesor de la película y T es la transmitancia. La energía de cada fotón incidente la podemos conocer mediante la ecuación cuántica:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV \quad (2.7)$$

Así a partir de estos espectros se obtiene el coeficiente de absorción mediante la siguiente relación:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.8)$$

donde R es el valor de reflectancia en función del barrido de energías del espectro de haz incidente. Para determinar la brecha de banda de energía de un semiconductor de banda directa haremos uso de la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.9)$$

$$(\alpha(h\nu))^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

Donde h es la constante de Planck; ν es la frecuencia; A es una constante que depende de la masa efectiva del electrón y del índice de refracción y E_g , es la brecha de energía.

Si hacemos $y = (\alpha(h\nu))^2$, $x = A^2h\nu$ y $b = A^2E_g$, la ecuación 2.10 toma la forma siguiente:

$$y = mx - b \quad (2.11)$$

donde $m = A^2$.

De la ecuación anterior podemos graficar $y = y(x)$ y obtener el intercepto con el eje x que nos dará la información acerca del E_g .

2.6 Análisis y discusión de resultados.

En esta parte del trabajo se analizarán todos los resultados obtenidos del electrodepósito y de las técnicas de caracterización de las películas.

2.6.1 Determinación del potencial de depósito.

El potencial de depósito se puede obtener extrapolando a $I = 0$, lo cual para nuestra solución nos da un potencial de ~ -702 mV, según se muestra en la figura 2.3.

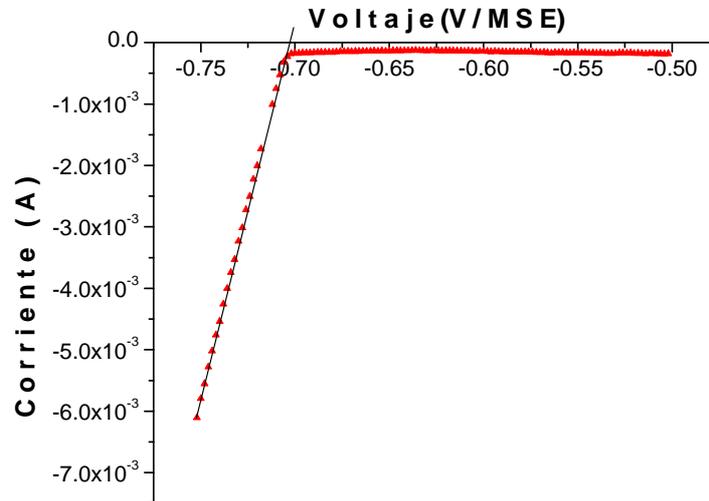


Figura 2.3. Voltamperometría lineal para determinar el potencial de depósito del Cadmio.

Sabemos que el potencial de depósito del Telurio es menor que el potencial de depósito del Cadmio (más positivo) por lo anterior se escoge un potencial menor al encontrado, esto nos indica que el potencial para depositar CdTe debe estar en un rango de -650 mV hasta -720 mV aproximadamente, todos estos potenciales referidos al

electrodo de Hg/Hg₂SO₄. La solución en la cual se hizo esta Voltamperometría contenía muy poco Telurio (solo algunas partes por millón) y una gran cantidad de Sulfato de Cadmio, por ello se dice que se obtiene solo el potencial de depósito del Cadmio. La temperatura óptima de la solución fue de 80 °C a un pH de 2.0 [3].

Una vez hecho lo anterior se procede con el depósito de las películas de CdTe. Se usaron láminas de Molibdeno de 2 X 5 cm, las cuales fueron tratadas previamente, para una limpieza óptima de la superficie, según los pasos descritos anteriormente.

Para lograr el depósito de CdTe se monitorea la corriente de la celda con función del tiempo, es decir una *cronoamperometría*, el tiempo de depósito puede variar dependiendo del espesor de la película que se requiera, cabe mencionar que en sustratos de Molibdeno el depósito es más rápido que en otros sustratos como acero inoxidable, nosotros usamos un tiempo de alrededor de entre 4 y 6 horas y un potencial de depósito de $V \cong -680\text{mV}$. La figura 2.4 nos presenta una curva experimental del depósito de CdTe sobre sustratos de Mo. Durante el experimento es necesario adicionar entre 2.0 a 3.0 miligramos de TeO₂, esto para mantener estable la concentración de Telurio.

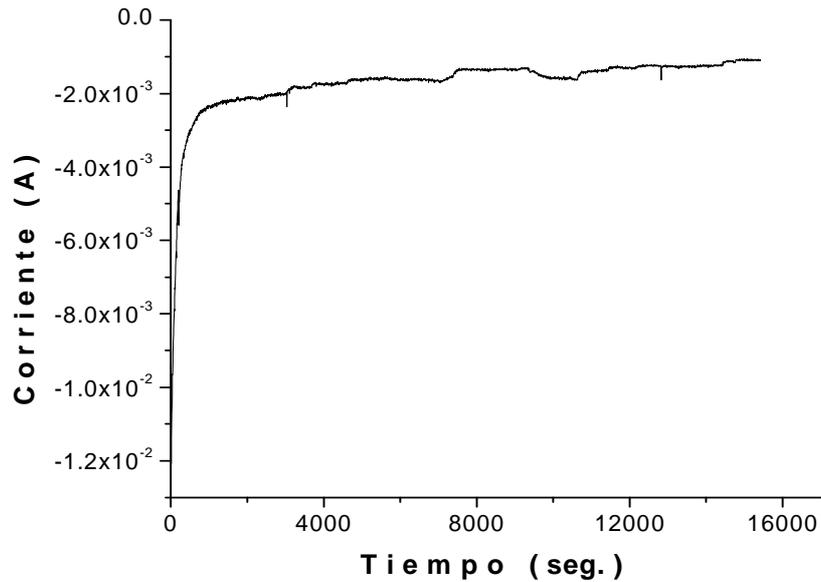


Figura 2.4. Cronoamperometría obtenida para el depósito del CdTe.

Podemos observar que en la primera fase del depósito, la corriente es más alta y decae rápidamente hasta llegar a estabilizarse en un cierto tiempo. Después del decaimiento inicial, el depósito es controlado por la difusión del Telurio [4] Esto se puede deber a que en la fase inicial, cuando la nucleación y la formación de monocapas no se da en su totalidad, la corriente es alta ya que se tiene la interacción entre el sustrato y los iones en solución, sin embargo cuando se comienzan a formar cúmulos y por lo tanto monocapas del material, la razón de reacción depende de la disponibilidad de iones de telurios libres. Cuando el experimento ha finalizado se sustrae la muestra y se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente.

2.6.2 Tratamiento Térmico.

El tratamiento térmico o recocido se llevó a cabo a diferentes valores de temperatura por un tiempo aproximado de entre 20-30 mín. en atmósfera de aire

La figura 2.5 nos muestra la fotocorriente producida por la exposición a la luz del CdTe, la fuente de luz utilizada fue de Halógeno (Tecnolite @ 130 V, 75 W) a una distancia de 10 cm de la celda lo cual nos da una potencia aproximada de 100 mW/m² en el electrodo. La lámpara fue caracterizada con una termopila (Dexter Research Center) 2M-HS.

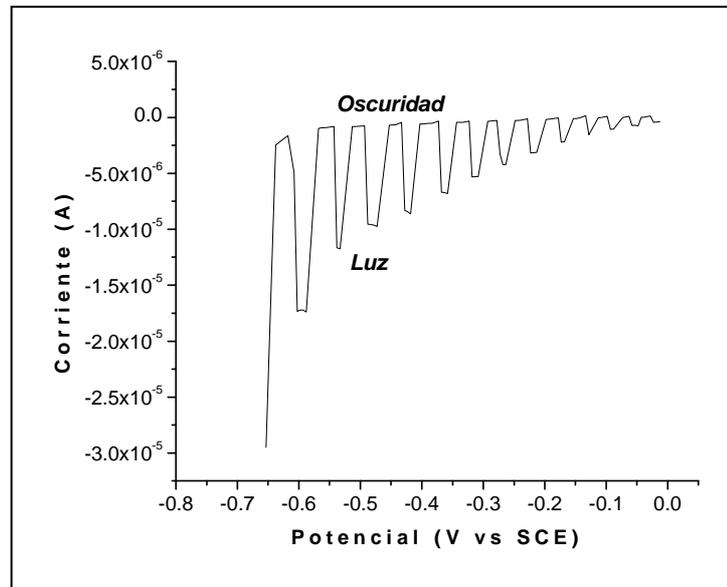


Figura 2.5. Estudio de tipo de conductividad de las películas tratadas térmicamente.

Durante el tratamiento postdeposición ocurre la conversión del tipo de conductividad, el crecimiento de granos y la recristalización. El tratamiento postdeposición afecta también las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas.

2.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para conocer la morfología de la película de *CdTe* se hicieron pruebas de SEM, la cual se muestra en la micrografía siguiente.

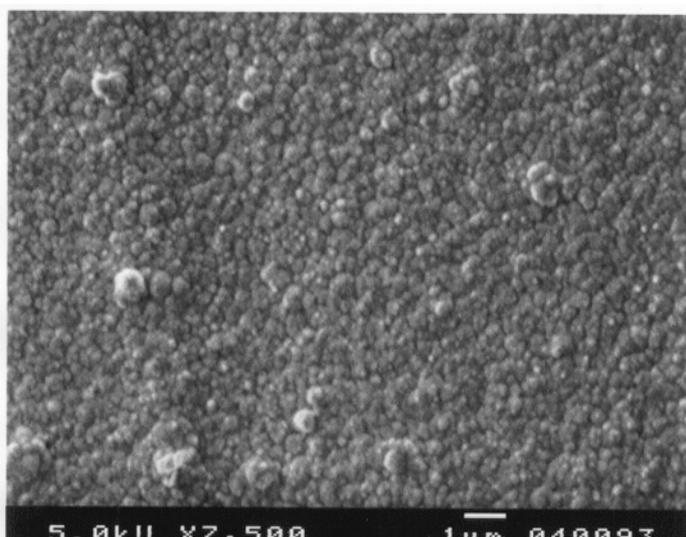


Figura 2.6. SEM de la película de CdTe electrodepositada y con tratamiento térmico en atmósfera de aire a 350°C durante 20 minutos.

Podemos observar la homogeneidad de las películas a lo largo de la superficie compuesta de pequeños granos policristalinos de CdTe, con un tamaño aproximado de 1µm.

2.6.4 Espectroscopía Auger

Los resultados de la Microscopía Electrónica Auger muestran que las concentraciones de Cd y Te de las películas de CdTe son aproximadamente estequiométricas. Pero al tratar las películas con CdCl₂ durante 5 min. y posteriormente térmicamente a 350 °C durante 25 min. las concentraciones de Cd y Te cambian,

obteniendo una mayor cantidad de Te, por lo cual la película presenta una conductividad tipo p.

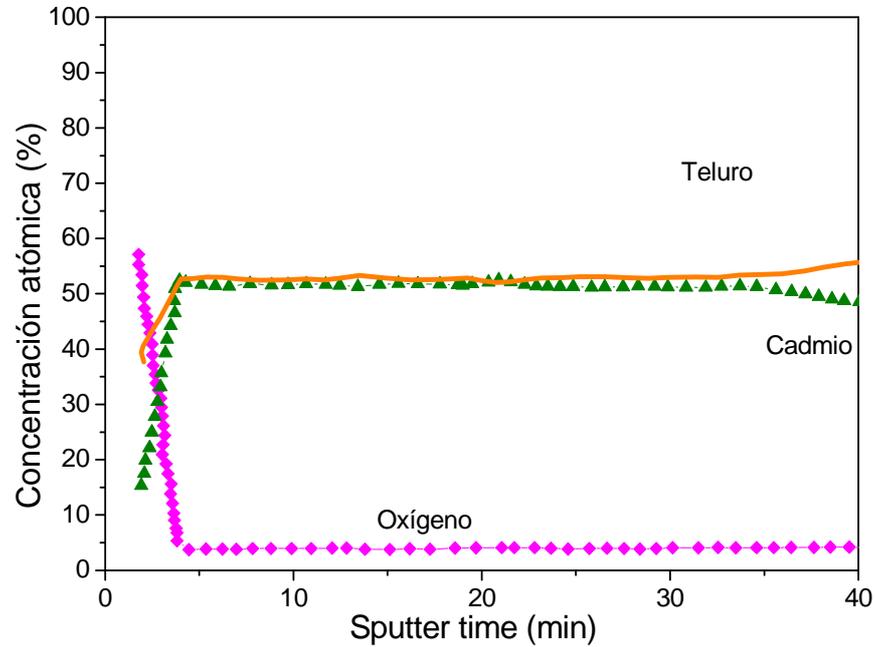


Figura 2.7. Microscopía electrónica Auger realizada a la película de CdTe con tratamiento en CdCl_2 durante 5 min. y posteriormente tratamiento térmico a 350°C durante 25 min.

Básicamente esta técnica va quitando capas de la muestra y midiendo la concentración atómica del material en cuestión.

En resumen el efecto del CdCl_2 es de ayudar a una rápida recristalización del material y con esto a un cambio de conductividad.

2.6.5 Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica se presentan en el siguiente difractograma.

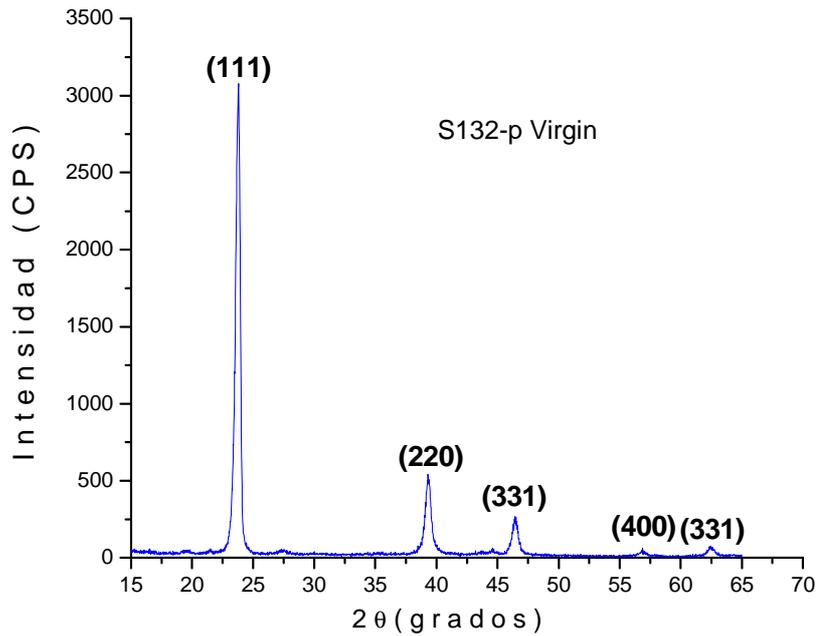


Figura 2.8. Difractograma de Rayos X realizada a una película de CdTe horneada a 400 °C por 30 min. en atmósfera de aire.

Las películas de CdTe horneada a 400 °C por 30 min. (para garantizar una conductividad tipo *p*) en atmósfera de aire, se observan picos bien definidos en los planos (111), (220) y (311) lo cual es señal de que la película presenta una buena cristalinidad, presentan además una orientación preferencial hacia el plano (111). Se observó también que de los 400 °C en adelante, estos planos tienden a decrecer notablemente.

2.6.6 Microprueba Electrónica.

Para conocer la composición de las películas se realizó un análisis de microprueba electrónica En estos análisis se ha

encontrado que la razón Cd/Te oscila entre 0.85 y 1.064, dependiendo del voltaje aplicado.

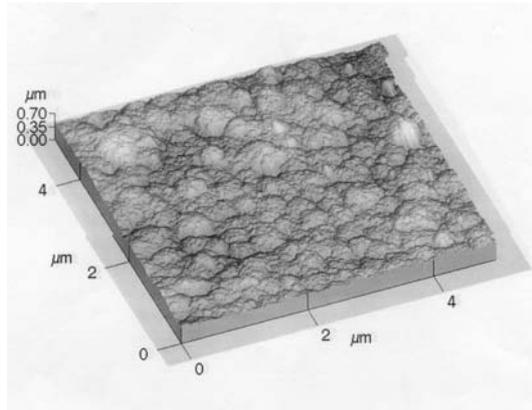
Muestra	Potencial de Depósito (mV)	Porcentaje Atómico de Cd (%)	Porcentaje Atómico de Te (%)	Cd / Te
1	-1050	45.79	54.21	0.8446
2	-1055	46.95	53.05	0.8850
3	-1060	47.14	52.86	0.8917
4	-1070	51.57	48.43	1.0648

Tabla 2.1. Composición química porcentual para el CdTe electrodepositado a diferentes potenciales

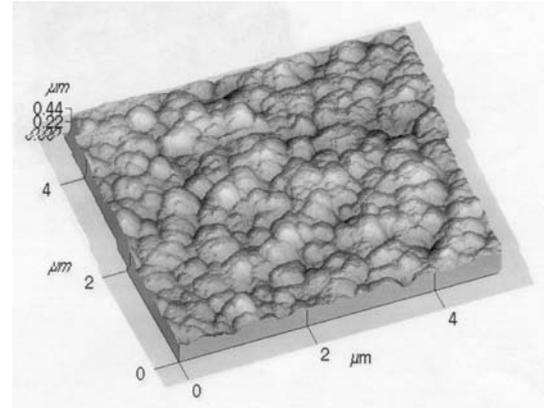
Puede observarse también que la concentración de Cd aumenta a medida que el potencial se hace más negativo. La razón Cd/Te nos muestra que las películas presentan una relación en concentraciones casi estequiométrica.

2.6.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Los resultados obtenidos por esta prueba se muestran a continuación.



a)



b)

Figura 2.9 Imagen AFM de a) una película sin ningún tratamiento térmico b) una película electrodepositada con un recocido térmico a 350°C en aire durante 25 minutos.

La figura 2.9a presenta una película sin ningún tipo de tratamiento, la superficie es rugosa y presenta cúmulos de granos de diversos tamaños. En la figura 2.9b observamos de la imagen un crecimiento en los granos, debido al efecto recrystalizante, esto corresponde a la muestra con recocido térmico.

2.6.8 Determinación de la Brecha de energía E_g .

Los espectros de reflectancia y de transmitancia obtenidos de las muestras se muestran en la figura 2.10. La absorbancia de la película de CdTe, se puede calcular partiendo de la curva obtenida al graficar la transmitancia en función de la longitud de onda. La fig. 2.10, muestra la curva de transmitancia obtenida con ayuda del espectrofotómetro SHIMADZU, UV-3101 PC. En esta figura podemos observar que la transmitancia del material utilizado, es

muy alta para valores de λ que van desde 800 a 3000 nm, por lo cual el coeficiente de absorción en esos valores será menor.

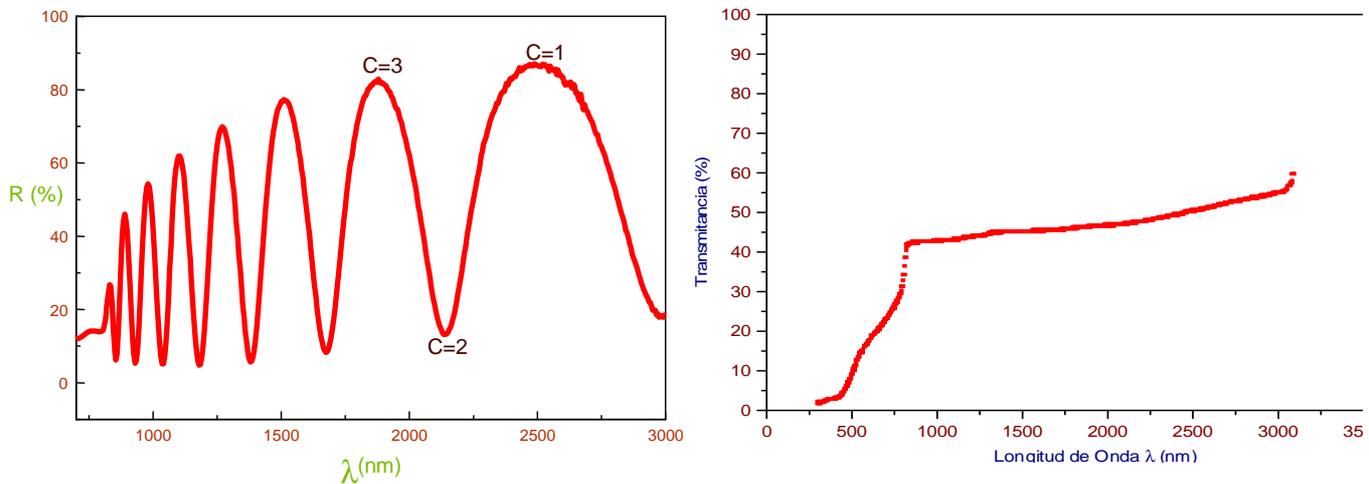


Figura 2.10 Espectro de reflectancia y transmitancia respectivamente para el CdTe.

El cálculo del coeficiente de absorción se determina a partir de la ecuación (2.10), de la cual observamos que dicho coeficiente es función de la longitud de onda λ , es decir, podemos obtener una curva del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda. Como se observa en la fig. 2.10, el valor máximo del coeficiente de absorción se alcanza en λ igual a 300 nm. A partir de ese valor el coeficiente de absorción empieza a disminuir rápidamente hasta llegar a un punto donde sus variaciones son muy pequeñas.

El cálculo de la brecha de banda se realiza a través del análisis de la curva obtenida al graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$. La fig. 2.11 muestra esta curva obtenida a través de la ecuación (2.11). De esta gráfica se toma la parte lineal donde el coeficiente de absorción aumenta rápidamente al aumentar la energía de los fotones

incidentes en la película de CdTe. Luego se extrapola esta recta hasta cortar el eje de energía, es decir cuando $(\alpha h\nu)^2 = 0$. El punto de intersección cuando $\alpha=0$, nos da la brecha de banda de energía E_g de la película en cuestión.

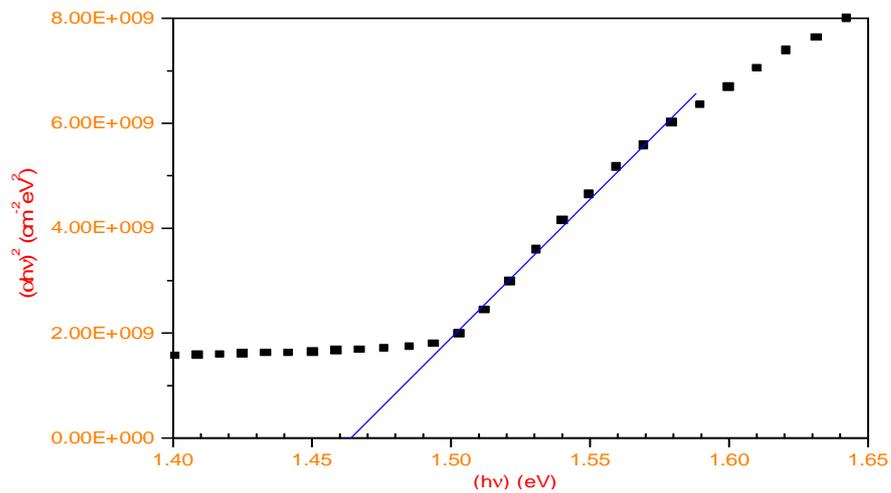


Fig. 2.11. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$.

El cálculo de la brecha de banda de energía para la película delgada de CdTe nos dio un valor de 1.465 eV, el cual está acorde con la teoría.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS Y RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUIMICA.

3.1. Introducción.

El objetivo de un experimento electroquímico es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) acerca del sistema químico desde la observación de la excitación y respuesta de las funciones y del conocimiento de los modelos apropiados para el sistema.

Para un mejor conocimiento del comportamiento fotoelectroquímico de nuestro material se hicieron pruebas en varias soluciones con diferentes valores de pH en el rango de 0-14, en este capítulo se muestran los análisis de los resultados obtenidos en las diferentes soluciones electrolíticas.

3.2. La Interfase electrodo-electrolito.

La formación de una interfase o frontera se genera cuando se encuentran dos medios de diferente estructura química al estar en contacto. Los contactos que podemos encontrar en un sistema fotoelectroquímico con el semiconductor funcionando como fotoelectrodo de trabajo son: metal- semiconductor y semiconductor- electrolito. Dado que la electrocatálisis depende de la estructura de la doble capa electroquímica, es conveniente describir en que consiste esta modelo [1].

En la física del estado sólido, una condición importante para el estado de equilibrio es que la posición del nivel de Fermi sea igual en las dos fases. Recordemos que la energía de Fermi es la

energía cinética de los electrones en los estados ocupados más altos, y el nivel de Fermi se refiere a la energía total de estos electrones respecto a una escala de referencia [1].

3.2.1. El modelo de Helmholtz.

El modelo más simple de una interfase es el de la *doble capa eléctrica*, que consiste en una capa de carga positiva en la superficie del electrodo y una capa de carga negativa próxima a ella en la solución o viceversa. La expresión más sencilla es la de suponer que los iones solvatados se extienden por la superficie del electrodo y se mantienen separados de él solamente por sus esferas de hidratación, este modelo se le conoce como el modelo de Helmholtz. Las capas adsorbidas de las moléculas de agua intervienen entre la superficie metálica y los cationes hidratados en la solución, a esta capa se le conoce como plano externo de Helmholtz (OHP), tal como lo muestra la figura 3.1. Los cationes son separados del electrodo por su propia esfera de hidratación así como de las capas de agua adsorbidas. Aún cuando el electrodo este cargado negativamente hay aniones específicamente adsorbidos [2]. Estos tienden a perder sus esferas de hidratación y consecuentemente a estar cercanamente en contacto con el electrodo. Al plano que pasa a través de estos aniones adsorbidos se le llama plano interior de Helmholtz (IHP). Este modelo ignora el efecto de interrupción de la agitación térmica que tiende a romper y dispersar la pared rígida de carga y hacerla difusa.

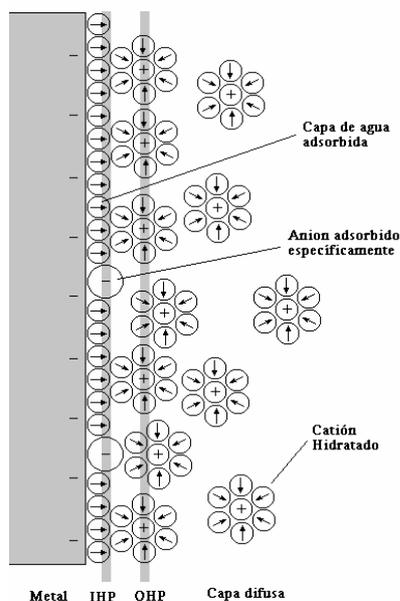


Figura 3.1. Aproximación de Helmholtz de la interfaz electrodo/electrolito.

3.2.2. El modelo de Gouy Chapman.

El efecto de agitación térmica se tiene en cuenta en el modelo de *Gouy-Chapman* de la doble capa difusa mediante un cálculo semejante al modelo de Debye-Hückel de la atmósfera iónica de un ión, pero en el que el único ión central se reemplaza por un electrodo plano infinito.

Ni el modelo de *Helmholtz* ni el de *Gouy-Chapman* son una representación muy buena de la estructura de la doble capa. El primero exagera la rigidez de la disolución local; el segundo empobrece su estructura.

Los dos distintos modelos fueron finalmente combinados en un nuevo modelo realizado por *Stern* en 1924, quien aceptó que la interfaz electrodo/electrolito se encuentra electrificada e involucra la capa fija de Helmholtz y la difusa de Gouy-Chapman, en el que los iones próximos a los electrodos están restringidos a un plano

de Helmholtz rígido, mientras que fuera de este plano los iones se dispersan como en el modelo de Gouy-Chapman [3].

3.3 Potencial de banda plana.

El potencial de banda plana (V_{fb}) del semiconductor, puede a su vez calcularse a partir de la fotocorriente generada a través del método de potencial, de donde la densidad de fotocorriente (J_l) puede ser expresada mediante la siguiente relación [4]:

$$J_l^2 = \frac{2q\epsilon\epsilon_0\Phi^2\alpha^2}{N_A}(V - V_{fb}) \quad (3.1)$$

donde V es el potencial aplicado con respecto al electrodo de referencia, Φ es el flujo del fotón, α es el coeficiente de absorción, N_A es la concentración de aceptores, ϵ es la constante dieléctrica y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Se asume que $L \ll W_{sc} \ll \alpha^{-1}$, donde L es la longitud de difusión, W_{sc} es el ancho del espacio de carga y α es el coeficiente de absorción óptica del material en la región de interés.

Si consideramos que el potencial de banda plana lo obtenemos cuando el flujo de densidad de corriente es cero, y tomando el segundo término como una constante, podemos asumir que $V = V_{fb}$. Al encontrar los puntos de intercepción para J_l^2 igual a cero con el potencial V , podemos encontrar los valores para V_{fb} .

3.4 La ecuación de Tafel

Cuando un semiconductor se encuentra en un medio acuoso hay una serie de reacciones electroquímicas que se producen estas reacciones dependen tanto del material como de la solución. Esto

implica que hay un intercambio de electrones en el sistema semiconductor-solución pudiendo tanto disolverse parte del semiconductor, depositarse iones presentes en la solución en la superficie del material, liberarse gases, etc.

Estas posibles reacciones que pueden producirse dependen de la energía libre del sistema, de manera tal que estas reacciones se producirán buscando minimizar esta energía. Supongamos que tenemos la siguiente reacción:



donde O son las especies oxidadas, R las reducidas y ne^- el número de electrones que intervienen en la reacción, k_f y k_b son constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás respectivamente, las cuales relacionan la velocidad de la reacción con las concentraciones y además mantienen una dependencia con el potencial E de la celda, la velocidad de esta reacción es proporcional a las concentraciones de las especies $C_O(x,t)$ y $C_R(x,t)$ participantes en la reacción, así que[2]:

$$v_f = k_f C_O(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (3.3)$$

$$v_b = k_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (3.4)$$

Con i_c la corriente catódica, i_a la corriente anódica y A el área activa, ya que cuando se trata de reacciones en la superficie del electrodo, $x = 0$. Si la reacción se lleva a cabo hacia delante (reducción) aparece una corriente anódica i_a positiva, y hacia atrás (oxidación) aparece una corriente catódica i_c negativa, así que la corriente global de la reacción está dada por [3]:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_o(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad (3.5)$$

Así mismo las constantes de velocidad de reacción k_f y k_b pueden ser expresadas por las ecuaciones [11]:

$$k_f = k^0 e^{(-\alpha_c n f E)} \quad (3.6)$$

$$k_b = k^0 e^{(\alpha_a n f E)} \quad (3.7)$$

donde, k^0 es la constante de velocidad estándar, $f = F/RT$, α_c y α_a son los coeficientes de transferencia catódica y anódica respectivamente, estos coeficientes surgen debido a que solo una fracción de la energía que se suministra al sistema disminuye la energía de activación, su valor oscila entre 0 y 1, a menudo adquiere el valor de 0.5.

Además la suma de estas dos fracciones de energía tiene que ser igual al 100 %, en otras palabras,

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad (3.8)$$

Ahora expresaremos todas las corrientes por unidad de área en función de la densidad de corriente $I = i / A$. Un término muy utilizado en electroquímica es el sobrepotencial $\eta = E - E_{eq}$, el cual representa el desplazamiento del potencial aplicado con respecto al potencial de equilibrio.

En el equilibrio la corriente neta circulando es cero, por lo tanto no hay cambios químicos en la celda. Aun así, en los electrodos se tienen densidades de corrientes anódicas y catódicas de igual magnitud pero de signo opuesto, a esta magnitud se le denomina *densidad de corriente de intercambio*, estas densidades de corrientes pueden expresarse mediante el mismo término [2].

$$I_0 = -I_c = I_a \quad (3.9)$$

La densidad corriente de intercambio es un parámetro característico del proceso de transferencia de electrones, refleja las propiedades cinéticas de los sistemas de interfaces correspondientes y, por lo tanto, varía de una reacción a otra y de un material a otro. Básicamente nos representa la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio [9].

La densidad de corriente I expresada en términos de las ecuaciones descritas con anterioridad y considerando que en el equilibrio $\eta = 0$, se obtiene:

$$I = I_0 \left(e^{-\alpha_c n f \eta} - e^{\alpha_a n f \eta} \right) \quad (3.10)$$

Esta es la llamada ecuación de *Butler-Volmer*, la cual es fundamental para el estudio de la cinética electroquímica en el que la transferencia de electrones es el que controla la reacción de interés, nos muestra la manera en la cual varía la densidad de corriente con la densidad de corriente de intercambio I_0 , el sobrepotencial η y el coeficiente de transferencia de carga α . Considerando sobrepotenciales anódicos ($\eta > 60\text{mV}$), la corriente anódica es mayor que la catódica, y de igual forma para $\eta < 60\text{mV}$, esto nos conduce a las ecuaciones.

$$\text{Log}I = \text{Log}I_0 + \frac{\alpha_a n F}{2.3RT} \eta \quad (3.11)$$

$$\text{Log}|-I| = \text{Log}I_0 - \frac{\alpha_c n F}{2.3RT} \eta \quad (3.12)$$

Las cuales se les conoce como ecuaciones de *Tafel* anódica y catódica, respectivamente [11], dichas ecuaciones se pueden representar en la siguiente gráfica:

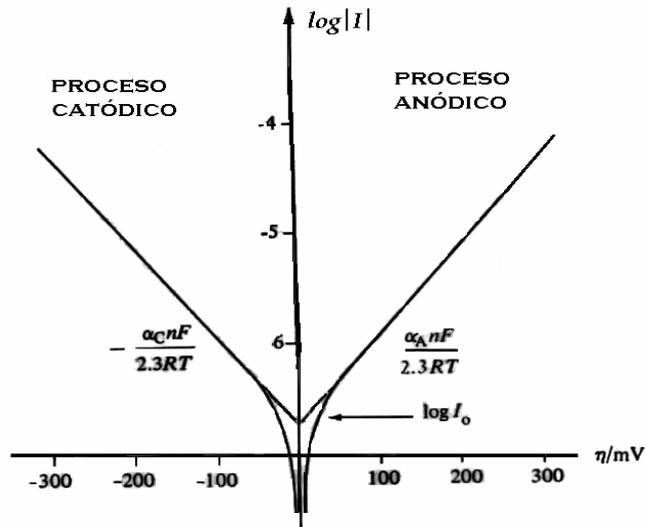


Figura.3.2 Representación gráfica de la ecuación de Tafel anódica y catódica.

Estas ecuaciones se pueden describir como:

$$\eta = a + b \text{Log} I \quad (3.13)$$

donde a es un parámetro relacionado con I_0 y b es uno de los parámetros indicativos del mecanismo de reacción llamado *pendiente de Tafel*, la cual toma el valor de:

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \quad (3.14)$$

3.5 Preparación de los electrodos.

Una vez depositadas las películas y hecho el tratamiento térmico y químico correspondiente las muestras de $p\text{-CdTe}$ sobre sustrato metálico, fueron cortadas en áreas pequeñas (entre 0.5 y 0.8 cm^2 aprox.), después se elimina el CdTe de una de las dos caras, para hacer un contacto entre el sustrato y un alambre conductor (en nuestro caso cobre) con pintura de plata, hecho esto se procede a cubrir el dispositivo con una resina epóxica (Plastiacer 5 min.

marca Devcon, Cat. R5-45) dejando descubierta solo una pequeña área del material para su posterior estudio, tal y como lo muestra la figura 3.3.

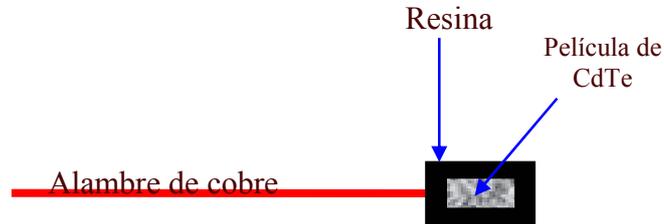


Figura 3.3. Representación del dispositivo utilizado como fotoelectrodo en la celda.

Los dispositivos fueron usados sin alguna modificación en la superficie y caracterizados en electrolitos con diferentes valores de pH, en el rango de 2 a 14.

3.6. Estudio del material en diferentes pH's.

Los estudios del comportamiento del material en diferentes pH se hacen básicamente para observar el comportamiento en diferentes medios y así tener una noción en cual es más estable nuestro sistema, se puede tener información del comportamiento del Voc y del Vfb en luz y en oscuridad así como la evolución de Hidrógeno. Se ha observado que el Vfb en una interfase sc/elctrolito está controlado por la carga en la capa de Helmholtz en donde un cambio de carga en esta capa afecta las medidas del Vfb. Los cambios observados en el Vfb con respecto al pH de la solución son debidos al cambio en los iones H^+ y OH^- absorbidos sobre la superficie del semiconductor o debido a la disolución del material [5].

Se hizo un análisis experimental del comportamiento de las

muestras (I-V) en diferentes pH, en el rango de 2 a 14. La estabilidad del p-CdTe con respecto al pH de la solución se estudió mediante repetidas mediciones en luz y en oscuridad, con una estabilización entre ellas de 5 min., se grafica el V_{oc} contra el número de medición y se obtiene la figura abajo mostrada. El potencial a circuito abierto (V_{oc}) en luz y en oscuridad fue medido contra el electrodo de calomel saturado (SCE).

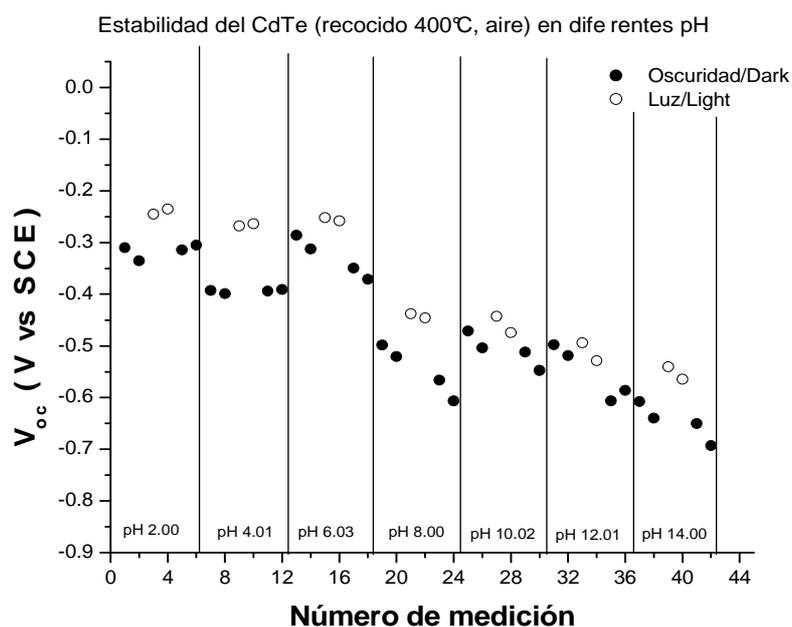


Figura 3.4. Voc a diferentes pH, para p-CdTe en oscuridad y luz.

De la gráfica anterior se puede observar que donde se presenta la mayor estabilidad del material es $\text{pH} = 4.01$, ya que el Voc se mantiene estable antes y después de cada medición en luz y oscuridad.

Para observar el cambio que sufre el Voc antes y después de una medición se hizo un análisis en los diferentes pH, los resultados se muestran a continuación.

pH	V_{oc}^{osc1} antes de luz	V_{oc}^{osc2} después de luz	$ \Delta V_{oc}^{osc} $
2	-0.33529	-0.30469	0.0306
4.01	-0.3987	-0.3909	0.0078
6.03	-0.31232	-0.37069	0.05837
8	-0.52052	-0.60669	0.08617
10.02	-0.5036	-0.54728	0.04368
12.01	-0.51881	-0.58616	0.06735
14	-0.63952	-0.69315	0.05363

Tabla 3.1. Variación del Voc para antes y después de cada medición.

En la tabla 3.1 anterior se muestra el cambio del Voc en oscuridad antes de ser iluminado y después de iluminación, podemos observar que pH = 4.01 el cambio en el Voc es muy pequeño lo cual indica que en este medio el material no esta sufriendo daños considerables es decir su degradación es mínima.

3.7. Mediciones de I-V.

Una ves que se ha observado en cual medio es mas estable el material se procedió a hacer una medida de I-V, la figura siguiente es un estudio de la corriente catódica medida para un dispositivo en un electrolito con pH = 4.01 en oscuridad y bajo iluminación, con una fuente de 100 mW/cm², el equivalente a un sol.

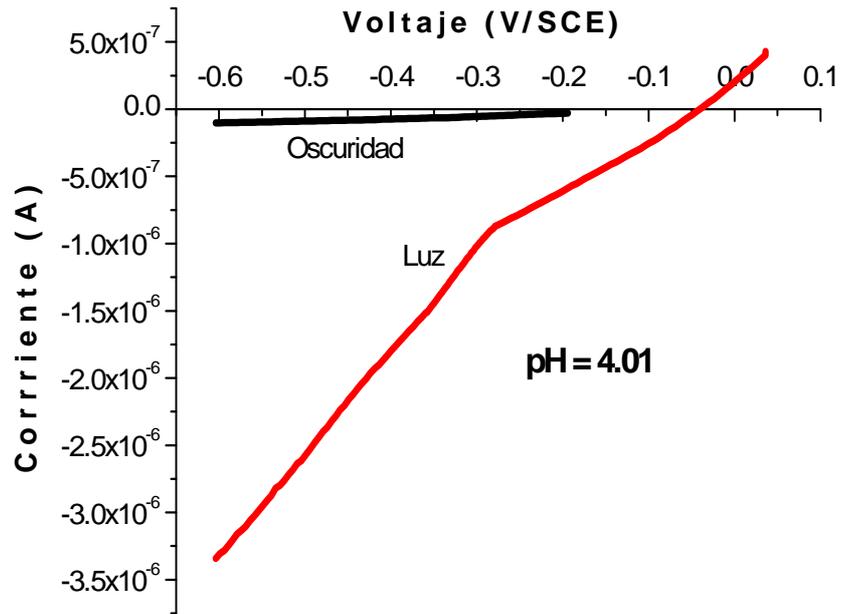


Figura 3.5. Gráfico de I-V en una solución con pH = 4.01 y sin ninguna modificación en la superficie del p-CdTe.

Podemos observar la corriente catódica para un dispositivo preparado, en una solución de pH = 4.01, en oscuridad y bajo 100 mW/cm^2 de iluminación. Se observa que el CdTe tiene buena fotorrespuesta, ya que aumenta la fotocorriente y el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) considerablemente. Teóricamente la evolución de hidrógeno comenzaría en cuanto la curva se ha despegado del voltaje, entre mas rápido despega la curva mas rápida es la producción de hidrógeno, en este caso para iluminación la evolución de H_2 comienza alrededor de -58 mV/SCE . La corriente catódica en oscuridad es muy pobre, es por ello que existe poca evolución de hidrógeno en oscuridad, sin embargo, cuando el fotoelectrodo es sometido a iluminación la fotocorriente aumenta considerablemente, incrementándose así la producción de H_2 , además se tiene una buena estabilidad del V_{oc} y un mayor aumento del mismo a potenciales mas positivos.

3.8. Variación del V_{oc} con el pH.

La influencia del pH de la solución sobre el potencial a circuito abierto, bajo iluminación, también se estudió, los resultados se muestran en la figura de abajo, podemos observar la dependencia lineal que guardan estos parámetros.

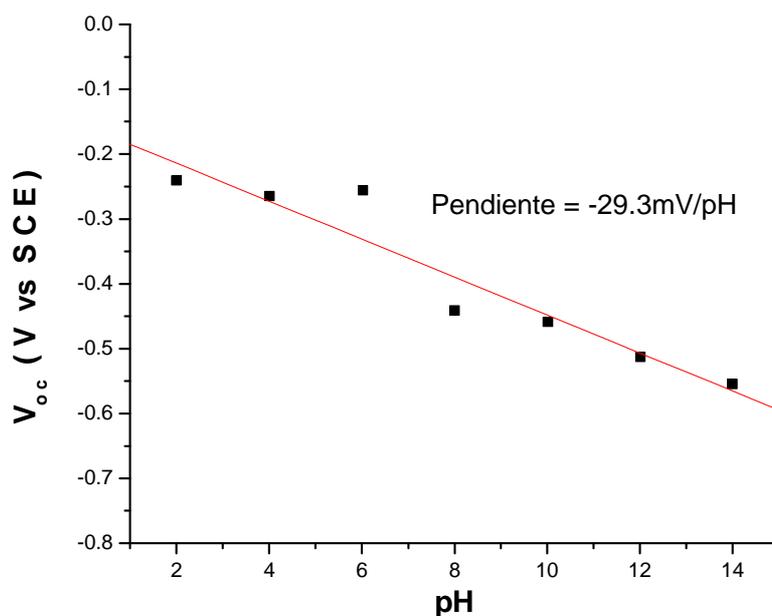


Figura 3.6. Dependencia del V_{oc} vs pH

Del gráfico anterior se puede observar que la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a bajos valores de sobrepotenciales y de pH's.

Si las interacciones entre el CdTe y la solución fueran completamente insensibles al pH la pendiente de la recta sería de alrededor de cero, sin embargo como este no es el caso, tenemos una pendiente de -29.3 mV/pH . Si nuestro sistema es muy sensible a los cambios de pH, este valor debería estar alrededor de los -60 mV/pH .

3.9. Cálculos del potencial de banda plana.

El método usado para calcular el potencial de Banda plana es el descrito anteriormente usando la ecuación 3.1, obteniéndose los siguientes resultados para los diferentes valores de Ph

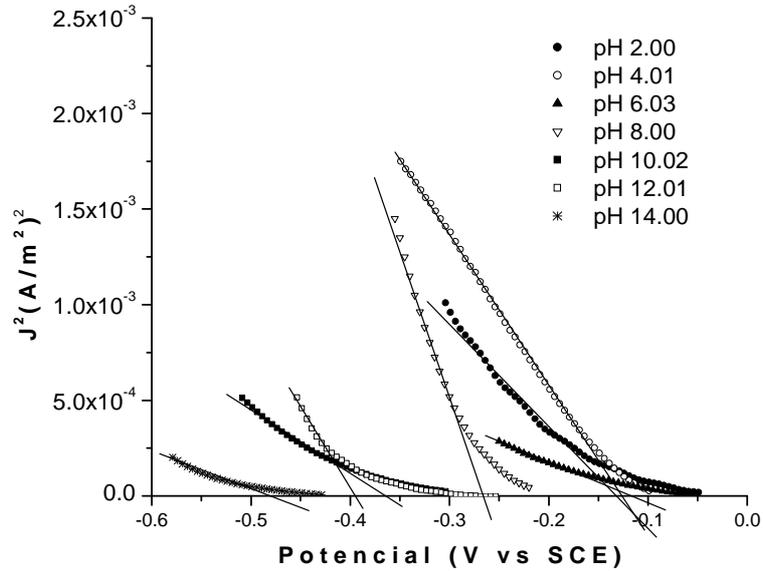


Figura 3.7. Dependencia de J_i^2 vs. V/SCE para conocer el potencial de banda plana del semiconductor.

De la gráfica anterior, se pueden conocer los valores del potencial de banda plana (V_{fb}) del semiconductor. Estos valores se resumen en la siguiente tabla.

pH	V_{fb} (V vs. S C E)
2	-0.132
4.01	-0.127
6.03	-0.121
8	-0.265
10.2	-0.366
12.01	-0.395
14	-0.478

Tabla 3.2 Potenciales de banda plana para el *p*-CdTe a diversos pH en luz.

Los cambios observados en el potencial de banda plana con respecto al pH de la solución son debidos a los cambios de las especies absorbidas H^+ y OH^- en la superficie del semiconductor o debido a la disolución del material [5].

En el caso de $n-CdTe$, fue reportado que el cambio en el V_{fb} es debido a los efectos cinéticos de la superficie [6]. La presencia de iones negativos (pH elevado) cambia el potencial de banda plana a potenciales mas negativos y la presencia de iones positivos (bajos pH) lo cambian a valores más positivos. Los valores obtenidos experimentalmente se adaptan a una línea recta la cual se muestra en la figura 3.8, aquí se observa la dependencia del potencial de banda plana con el pH de la solución.

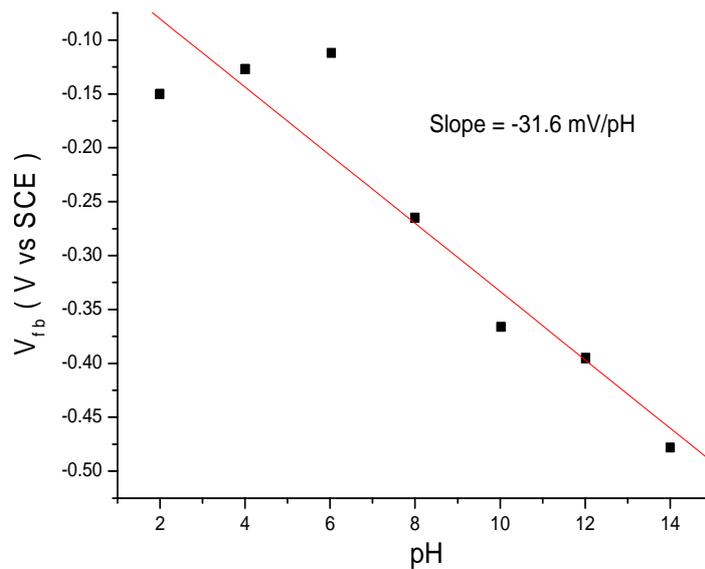


Figura.3.8. Dependencia del V_{fb} vs pH.

El cambio que se observa en el potencial de banda plana está controlado por la región de cargas en la capa de Helmholtz y es por ello que cualquier cambio en esta región afecta las mediciones del potencial de banda plana.

En la siguiente gráfica se presenta el V_{fb} para un pH del electrolito de 4.01.

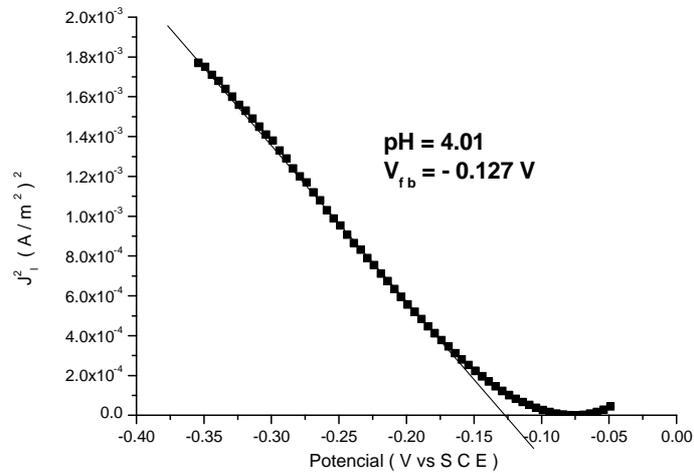


Figura 3.9 gráfico de la densidad de fotocorriente en luz contra el potencial, para determinar el V_{fb} de una muestra de CdTe no tratada en un pH de 4.

Cuando se utiliza un semiconductor *tipo p*, su potencial de banda plana debe cumplir la condición $V_{fb} > E^\circ(H_2O/O_2)$, en caso contrario la energía de los portadores mayoritarios será escasa para la reacción parcial en el electrodo metálico[7]. El potencial de banda plana encontrado fue de $-0.127 V/SCE$ utilizando la ecuación (3.1).

3.10. Posicionamiento de Bandas.

La determinación del V_{fb} y la concentración de portadores nos ayudan a fijar las posiciones de la banda de valencia y de conducción, este posicionamiento nos da información sobre la viabilidad termodinámica de la reacción de descomposición del agua. Se logra sustituyendo el potencial de banda plana (V_{fb}) y la concentración de portadores ($N_A \approx 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) en la ecuación (3.1) para determinar el borde de la banda de valencia.

$$E_v = V_{fb} + kT \ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) \quad (3.15)$$

El valor de N_V se puede obtener de la ecuación 1.3 del capítulo I y considerando $m_h^* = 0.12m_e$, el valor estimado fue de $N_V = 1.0432 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Sustituyendo este valor en la ecuación antes mencionada podemos obtener el valor de $E_v = 0.1136 \text{ V/SCE}$. Por otra parte el valor de la brecha de energías prohibidas se calculó anteriormente ($E_g = 1.465 \text{ eV}$) de las medidas ópticas. Después de que se fija el E_v , solo es necesario agregar el E_g para obtener el otro nivel de banda E_c . El diagrama correspondiente a este sistema se muestra en la figura de abajo.

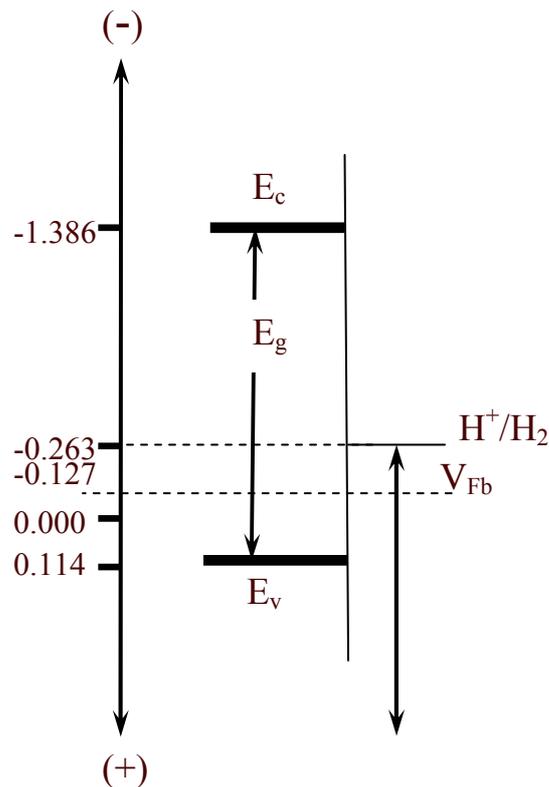


Figura 3.10 Posicionamiento de bandas en un pH de 4.

En un sistema semiconductor/electrolito, la posición de los potenciales redox es muy importante para determinar la posibilidad de la evolución de hidrógeno y de oxígeno. Se puede observar que el material cae dentro de los tipos que son de estabilidad catódica en los cuales se lleva a cabo una reducción de agua (evolución de hidrógeno), pero la oxidación de agua también debe ocurrir, así que es necesario aplicar un potencial externo para llevarla a cabo. Al aplicar un potencial externo tal que E_F se mueva más cerca del $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$, entonces se hace más factible la reducción de los H^+ . Si se llega a dar el caso de que E_F sea más negativo que $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$, entonces la reducción de H_2 es termodinámicamente posible en oscuridad e iluminación y la luz sirve únicamente para fotogenerar cargas [8] .

3.11. Modificación de la superficie.

De la gráfica 3.4, observamos que las lecturas hechas a las mediciones I-V con el fotoelectrodo de trabajo de p-CdTe, presentan inestabilidad al realizarse la secuencia de corridas oscuridad, luz y oscuridad. Es posible mejorar la estabilidad de los semiconductores con la deposición de nanopartículas de metales nobles, como el oro, el platino, el Rutenio, entre otros.

El sistema experimental usado para el depósito de Pt sobre la superficie de CdTe es un sistema de tres electrodos, similar a la usada para los estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos.

El electrolito usado consta de una solución acuosa de K_2PtCl_6 y 0.5 M de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4). Se ajusta el pH de la solución en un rango de 6.8 a 7 y se aplica una diferencia de potencial de -0.7 V con respecto al electrodo de referencia (SCE) en intervalos de

tiempos fijos, 10 s, 20 s, 30 s, etc, para encontrar el mejor tiempo de depósito. En este periodo la superficie de CdTe se ilumina con una lámpara de Tungsteno operando a una potencia de 100 W/cm². Antes de depositar el platino, fue necesario tratar a las muestras con un baño de bromo-metanol, para quitar impurezas superficiales y asegurar una mejor adherencia del platino a la superficie del semiconductor.

Posteriormente, se realizaron mediciones I-V para analizar la estabilidad de las muestras tanto en condiciones de iluminación como de oscuridad, a un pH de 4.01, elegido a partir de las consideraciones hechas en la sección anterior, pues en este rango se presentaba la mejor evolución de hidrógeno con un potencial más pequeño, obteniéndose las siguientes graficas.

El mejor comportamiento se encontró para la muestra con tiempo de depósito de Pt de 30 segundos, y se hicieron las comparaciones entre las mediciones I-V de una muestra virgen, es decir, sin modificación superficial; con respecto a la muestra que fue elegida. Los resultados se presentan en las Fig. 3.11.

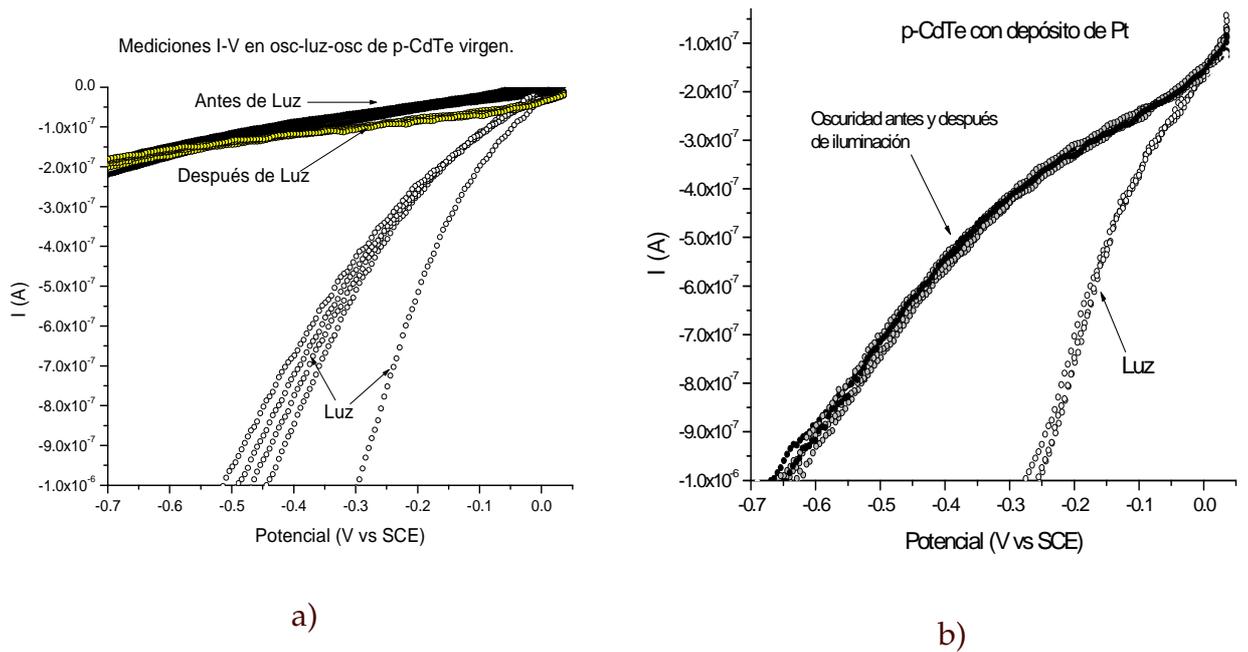


Figura 3.11 Comparación de estabilidad en una muestra virgen y otra con modificación superficial

En la gráfica se observa la inestabilidad en las lecturas que presentaba la muestra virgen, tanto para las condiciones de iluminación como de oscuridad. En la gráfica 3.11b observamos que para la muestra modificada con platino, la estabilidad en las lecturas era mayor, en condiciones de iluminación como de oscuridad.

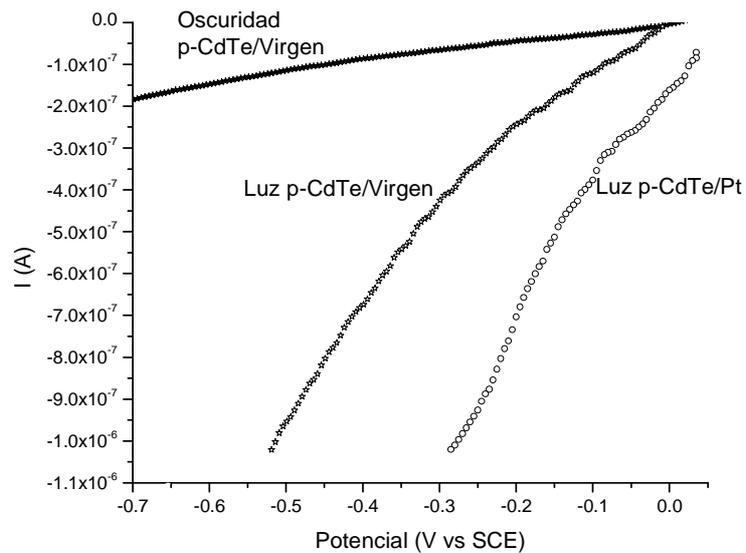


Figura 3.12 Curvas I-V para una muestra virgen de p-CdTe y otra modificada con Pt.

Otra de las ventajas obtenidas a partir de la modificación de la superficie del semiconductor, lo podemos apreciar en la Fig 3.12, de donde se observa que existe un claro desplazamiento de la fotocorriente catódica, bajo condiciones de iluminación.

3.12. Resultados de la extrapolación de las pendientes de Tafel.

Es importante conocer algunos parámetros cinéticos de lo que sucede en la interfase, para ello se utiliza un análisis de Tafel como el descrito en la sección pasada. Para los datos obtenidos en el estudio de estabilidad, fue calculada el área de las muestras y obtenida así la densidad de corriente ($I_0 = i / A$), de la ecuación de Tafel, se grafica $\log [I_0]$ vs. η y de la intercepción con el eje y es posible conocer la densidad de corriente de intercambio. Enseguida se muestran los resultados obtenidos de I_0 vs pH de la solución.

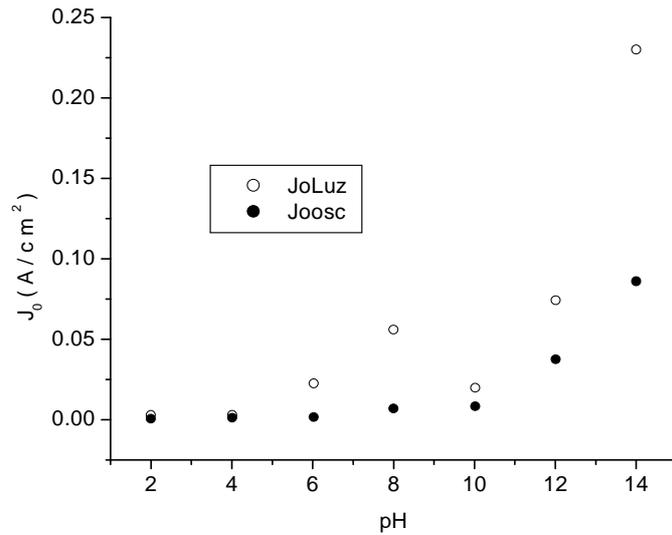


Figura 3.13. Dependencia de la densidad de corriente de intercambio vs. el pH de la solución.

La gráfica anterior muestra la densidad de corriente de intercambio en función del pH, de aquí es observable que la evolución de hidrógeno a pH ácido es más fácil de efectuarse, así como también es posible observar que en condiciones de oscuridad el semiconductor es menos sensible al pH. Los valores de I_0 se obtienen de las mediciones I-V del sistema fotoelectroquímico, al buscar el intercepto de la pendiente con el eje de la corriente dividida por el área del electrodo (densidad de corriente), cuando el potencial es cero.

Las reacciones que tienen valores bajos de I_0 , con respecto a una reacción electródica dada, estarán controladas en general, por el proceso de transferencia de cargas y las que poseen valores de I_0 altos estarán controlados por otros procesos. Las primeras suelen ser reacciones o procesos irreversibles y las últimas reversibles [9]

Otro parámetro importante es el coeficiente de transferencia de carga α , el cual se muestra en el gráfico siguiente:

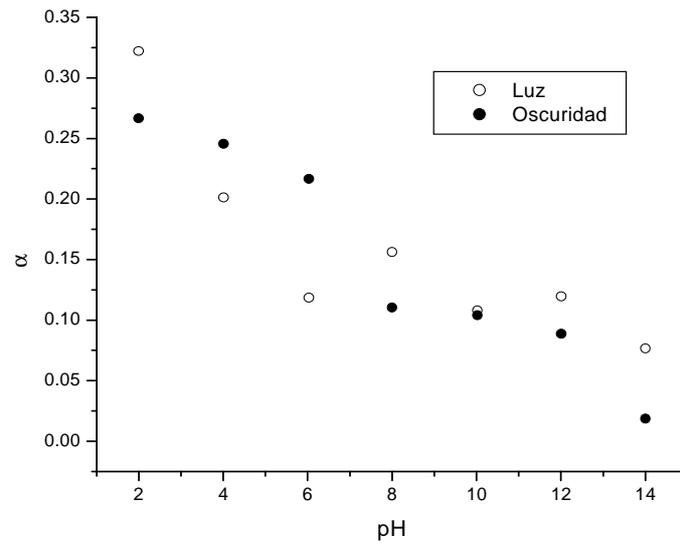


Figura. 3.14. Dependencia del coeficiente de transferencia de carga en función del pH de la solución.

Este parámetro nos da una idea de la fracción del potencial aplicado que se utiliza a fin de favorecer la reacción en un sentido determinado [10] a menudo toma valores de 0.4 y 0.6 y en general se le considera igual a 0.5.

CAPÍTULO IV

ESTUDIOS EN NAFION® LÍQUIDO

4.1 Introducción.

En este capítulo estudiaremos las características fotoelectroquímicas de la celda, para ello sustituiremos el electrolito anterior por Nafion®, esto se hizo con el fin de proponer un sistema que produzca y aproveche el hidrógeno en el mismo dispositivo como un sistema híbrido, básicamente en una celda de combustible tipo PEM para un futuro desarrollo ya que el Nafion® es una membrana intercambiadora de protones usada en la celda de combustible tipo PEM. Se estudiará la estabilidad del material en este medio, así como su capacidad de producción de hidrógeno, para lograr un mejor desempeño de nuestro material se tratará la superficie con catalizadores para con ello mejorar su estabilidad.

4.2 Antecedentes del Nafion®

El Nafion®, fue desarrollado por medio de la modificación de Teflon® (politetrafluoroetileno) hecha por el Dr. Walther Grot de la compañía DuPont en la década de los 60's. Fue el primer polímero sintético desarrollado con propiedades iónicas, y con él nació una nueva clase de polímeros llamados ionómeros. Estas propiedades iónicas del Nafion® se lograron al introducirles en su cadena un grupo de ácido sulfónico, un químico con fuertes propiedades iónicas [1]. El Nafion® combina las propiedades físicas y químicas del Teflon con un material con características iónicas, las cuales dan las siguientes propiedades:

- a) Tanto el Teflón como el Nafión® son extremadamente resistentes a ataques químicos. De acuerdo con DuPont solamente metales alcalinos (Sodio en particular) puede atacar al Nafión® directamente bajo condiciones normales de presión y temperatura.
- b) Ambos tienen relativamente alta temperatura de trabajo comparada con muchos otros polímeros.
- c) Al contrario del Teflón el Nafión® tiene alta conductividad iónica.
- d) El Nafión® es un catalizador super-ácido. El grupo sulfónico dentro de la cadena del Teflón funciona como un fuerte donador de protones.
- e) El Nafión® es muy selectivo y altamente permeable al agua. El grupo sulfónico en el Nafión tiene una muy alta cantidad de hidratación, para absorber eficazmente el agua. Los enlaces de este grupo sulfónico llevan al traslado rápido del agua a través del Nafión®.
- f) Bajo alta humidificación el Nafión® es un excelente conductor iónico pero en condiciones de baja humidificación y/o elevada temperatura posee una pobre conductividad iónica.

4.2.1 Propiedades de líquidos iónicos

El Nafión® también puede existir en la fase líquida, con la cual se trabajó en este proyecto, algunas propiedades de este tipo de líquidos son presentadas a continuación.

- ❖ Amplio rango de temperatura de operación -40°C a 300°C

- ❖ Despreciable presión de vapor.
- ❖ No inflamables.
- ❖ Alta concentración de iones
- ❖ Razonable conductividad iónica.
- ❖ Hidrofóbico o Hidrofílico.

4.2.2 Estructura Química.

El Nafión® es un co-polímero de perfluoro-3, 6-dioxa-4metil-7 octano-ácido sulfónico y Politrafluoroetileno (Teflón) [2]. En simples términos el Nafión® es una cadena de Teflón (Fluorocarbono) aunada al final con un grupo sulfónico (-SO₃H), tal y como lo muestra la estructura siguiente figura.

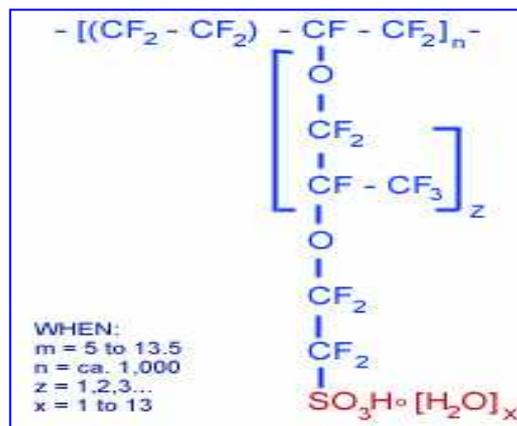


Figura 4.1 Estructura química para el Nafión®.

Con excepción del grupo sulfónico toda la demás cadena es un polímero de Fluorocarbonos mas comúnmente llamados fluoropolímeros, es extremadamente resistente a ataques químicos es decir resistente a la corrosión.

4.2.3 Aplicaciones.

Actualmente y debido a sus propiedades el Nafión® es usado en algunas aplicaciones tales como:

- Es usado como membranas intercambiadoras de iones, las cuales se ocupan para producir Cloro gaseoso e Hidróxido de Sodio por medio de electrólisis de agua salada.
- También es usado para el secado selectivo y la humidificación de gases. Por ejemplo humidificando o secando el gas para la anestesia, en los cuidados respiratorios.
- Como membrana intercambiadora de protones en celdas de combustibles.
- Se usa también como catalizador súper ácido en la producción de gases finos [2].

4.3 Estudios Fotoelectroquímicos.

En esta parte del trabajo se realizaron estudios del comportamiento del material semiconductor en una celda electroquímica con Nafión® como electrolito. Nafión® (Dupont) 5 w%, fue utilizado para las mediciones, con un pH alrededor de 2, obtenido experimentalmente con un pH-metro marca OAKTON. En todo este estudio fue usada la misma lámpara (Halógeno, Tecnolite), con una potencia de 100 mW/cm², y el mismo electrodo de referencia (SCE, calomel saturado), a menos que se especifique, estos elementos permanecerán constantes durante todo el desarrollo experimental.

4.3.1 Respuesta I-V.

Los fotoelectrodos fueron elaborados como se describió anteriormente, los dispositivos primeramente fueron usados sin alguna modificación en la superficie, en la gráfica se muestra una respuesta I-V en Nafión® en luz y en oscuridad.

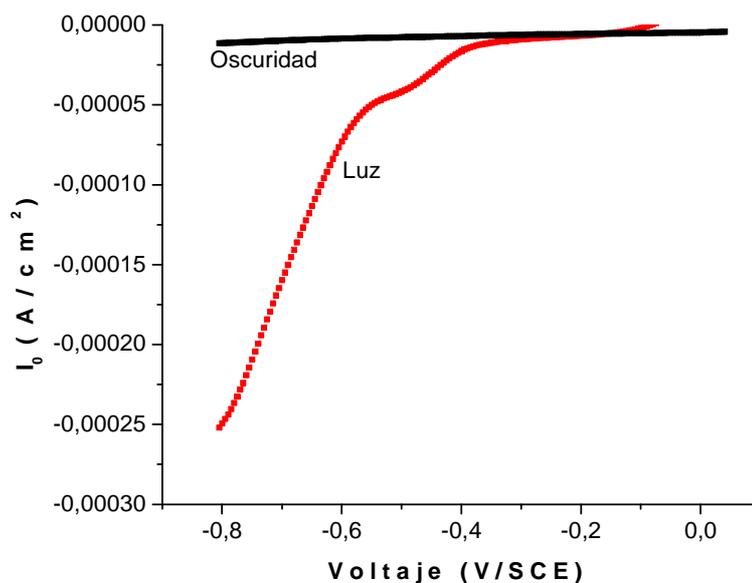


Figura 4.2 Respuesta I-V del CdTe en Nafion líquido en luz y en oscuridad.

Se puede observar que ha habido un aumento en la densidad de corriente en luz en la interfase CdTe/ Nafión® tal como se observó en las mediciones a diferentes pH del capítulo anterior y con ello una producción de hidrógeno.

4.3.2 Modificación de la superficie.

En el capítulo anterior observamos que las lecturas hechas a las mediciones I-V con el fotoelectrodo de trabajo de *p-CdTe*, presentan inestabilidad al realizarse la secuencia de corridas oscuridad, luz y oscuridad. Se demostró que es posible mejorar la

estabilidad de los semiconductores con el depósito de nanopartículas de metales nobles, como el Platino, Rutenio o Paladio y el objetivo es aplicar lo mismo para el sistema con CdTe/ Nafión® líquido.

Para nuestro caso, elegimos el depósito de Pt. El Pt se deposita por el método de fotoelectrodepósito, la cual es un electrodepósito asistido por luz. El sistema experimental usado para el depósito de Pt sobre la superficie de CdTe es un sistema de tres electrodos, similar a la usada para los estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos.

El electrolito usado consta de una solución acuosa de K_2PtCl_6 y 0.5 M de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4). Se ajusta el pH de la solución en un rango de 6.8 a 7 y se aplica una diferencia de potencial de -0.7 V con respecto al electrodo de referencia (SCE) en intervalos de tiempos fijos, esto se hace para encontrar el mejor tiempo de depósito. En este periodo la superficie de CdTe se ilumina con una lámpara de Tungsteno operando a una potencia de 100 W/cm². Antes de depositar el platino, fue necesario tratar a las muestras con un baño de bromo-metanol [7], para quitar impurezas superficiales y asegurar una mejor adherencia del platino a la superficie del semiconductor.

4.3.3 Estudios fotoelectroquímicos con Pt.

El experimento se llevó a cabo en Nafión® líquido, las mediciones se realizaron en oscuridad con una muestra virgen y otra tratada con Platino (fig 4.3), se selecciona la muestra virgen y se procede a medir en oscuridad, una vez terminada la medición se espera 5 min. y se mide en luz, se vuelve a esperar otros 5min y se mide de nuevo en oscuridad, lo mismo se hace con la muestra

tratada, esto con el fin de observar la estabilidad del material antes y después de ser tratada así como la existencia de corrosión, obteniéndose los siguientes resultados:

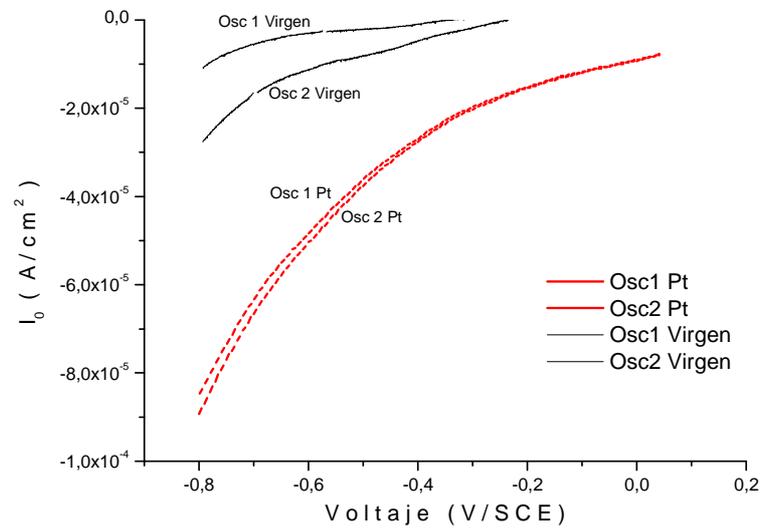


Fig 4.3 Comparación de una muestra tratada con Platino y una virgen ambas en condiciones de oscuridad en Nafión®.

De la gráfica anterior podemos observar que la estabilidad de la película ha mejorado considerablemente ya que después de medir en oscuridad la respuesta I-V para una muestra tratada se mantiene prácticamente en el mismo lugar e incrementando su V_{oc} a potenciales más positivos teóricamente la evolución de hidrógeno comenzaría con potenciales más bajos, aumenta también la densidad de corriente, no sucediendo así con la muestra sin tratamiento previo.

4.3.4 Voltametría cíclica en Nafion®.

En la figura 4.4 se comparan las voltamperometrías cíclicas obtenidas en oscuridad una antes de haber realizado pruebas de iluminación y otra después.

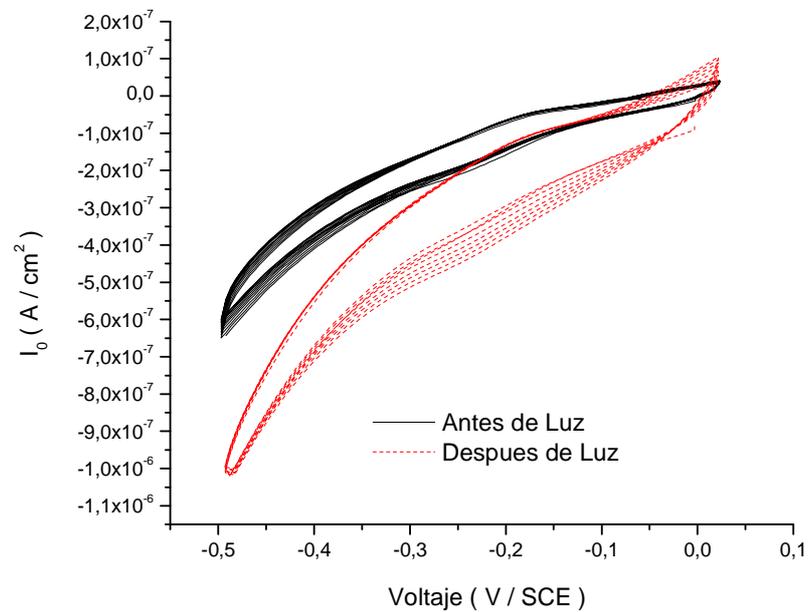


Figura 4.4 Voltamperometría cíclica de las muestras tratadas con Pt en Nafión® antes y después de una medición

Sus respuestas son parecidas, se observa un poco de corrosión después de iluminación y un aumento en la densidad de corriente, no se observan picos de oxidación ni de reducción, la evolución de hidrogeno comienza alrededor de los 56mV/SCE en ambos casos.

4.3.5 Voc contra tiempo.

Para observar la estabilidad del Voc se hicieron mediciones del cambio del V_{oc} conforme el tiempo avanza se realizó un monitoreo de este parámetro a lo largo de 13 hrs, donde se media el V_{oc} cada hora, los resultados se muestran en la siguiente gráfica.

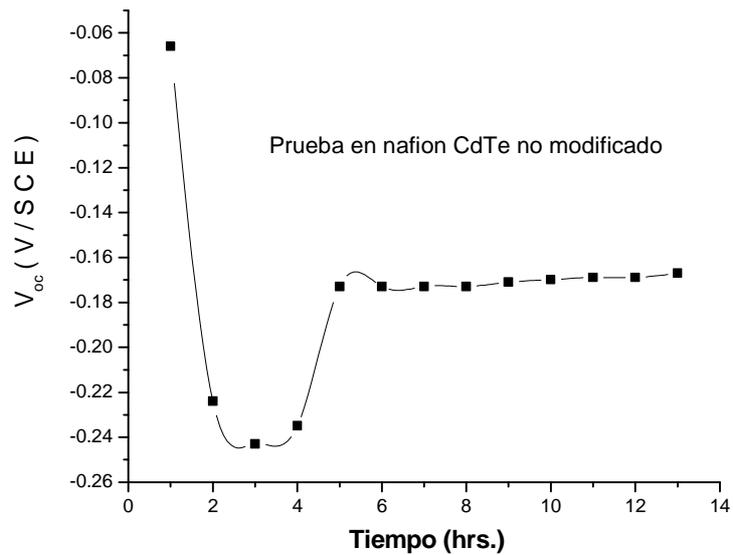


Figura 4.5 Dependencia del Voc de las muestras con respecto al tiempo.

Se puede ver que al comienzo de las mediciones el V_{oc} es muy inestable, alcanzando un mínimo y después aumentando un poco hasta que se estabiliza.

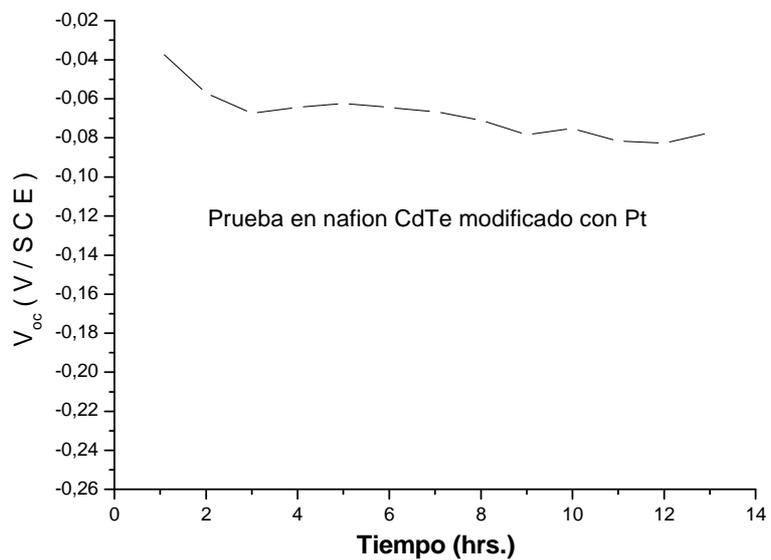


Figura 4.6 Dependencia del Voc de las muestras con respecto al tiempo.

En la figura 4.6 se observa como cambia la estabilidad del Voc cuando ya se ha modificado la superficie con Platino, se puede ver que los cambios no son tan bruscos como en la figura 4.5, el Voc se mantiene casi constante en todo el tiempo de la medición.

CONCLUSIONES GENERALES.

Las películas de CdTe fueron obtenidas por medio de la técnica del electrodeposición sobre sustratos metálicos, obteniendo una Brecha de energía de 1.46 eV usando un método óptico lo cual concuerda con la teoría y los resultados reportados.

El material obtenido por electrodeposición es tipo n, para la conversión a tipo p fue necesario un tratamiento térmico alrededor de 400°C lo cual se comprueba mediante una prueba de I-V con un chopper para observar los cambios en luz y oscuridad.

El tratamiento postdeposición promueve conversión del tipo de conductividad (de *n* a *p*) y una recristalización con un aumento de tamaño de grano.

Las mediciones de Rayos-X y SEM muestran que el material es cristalino con una orientación preferencial en el plano (111), así como una buena homogeneidad en la superficie de la película,

De la microprueba electrónica se observó que el material es casi estequiométrico.

Se hicieron pruebas en diferentes pH para observar el comportamiento del V_{oc} y del V_{fb} así como la corrosión del sistema, observándose que el medio mas estable para nuestro material fue en un pH de alrededor de 4.

La superficie de los dispositivos se mejoraron depositando Platino como catalizador, esto con el fin de aumentar la transferencia de carga y la estabilidad del material, el Platino fue

depositado por medio de un sistema de tres electrodos asistido con luz.

Los resultados obtenidos con el tratamiento superficial fueron favorables ya que aumentó la estabilidad y la fotocorriente y con ello la evolución de Hidrógeno se logra a sobrepotenciales menores.

Así mismo los resultados obtenidos en Nafión® como electrolito son similares a los obtenidos en un pH de 4.01, además una vez que se ha modificado la superficie con Pt, se observa también estabilidad tanto en el electrolito ácido como en el Nafión® líquido, así como un aumento a potenciales más positivos en el voltaje a circuito abierto. Esto indica que el Nafión® podría emplearse en el funcionamiento de un sistema híbrido en un sistema PEC.

REFERENCIAS DEL CAPITULO I

- 1) Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, Ed. J Wiley & Sons, 1980.
- 2) A., K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, **238** (1972) 238
- 3) J.C.C. Fan, B.Y. Tsaur, B.J. Palm, *Proceedings of the 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New York, IEEE, 1982, p. 692
- 4) V.P. Singh. Department of electrical and Computer Engineering, University of Texas at El Paso, IEEE, pag. 555-558, 2000.
- 5) Magdalena Rius de Riepen y Mauricio Castro-Acuña, *La química hacia la conquista del sol*, Ed. F.C.E., Colección Nacional, 2^a edición (La ciencia para todos) 1997.
- 6) S. A. Gamboa Sánchez, "Estructuras fotovoltaicas basada en CdTe y CuInSe₂ por electrodeposición", tesis de maestría, Temixco Mor., Marzo de 1998
- 7) J. McKelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, Edit. Limusa, México 1983.
- 8) Andrea Carlos Hernández, *Depósito electroquímico y caracterización de películas delgadas de CdTe y CuInSe₂ para aplicaciones en celdas solares y celdas fotoelectroquímicas*, tesis de Maestría, Temixco, Morelos, Febrero de 1996.)
- 9) Jorge Pinochet I. y Guido Tarrach, *Los semiconductores y sus*

aplicaciones, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago
Diciembre del 2001.

10) P.K. Nair y L.E. Sansores, Notas del curso de actualización en
Energía Solar, Laboratorio de Energía Solar, Temixco Mor, Mexico, 1988.

11) M.E. Calixto Rodríguez, Desarrollo de películas semiconductoras de
CuInSe₂ por codepósito y selenización de la aleación de CuIn por CVTG,
tesis de Maestría, Temixco Morelos, Mayo de 1996.

12) Bockris, John O'M, Electroquímica moderna, Edit. Reverte,
Barcelona, 1978-1980.

13) J.R. Bolton, S.J. Strickler, J.S. Connolly, Nature **316** (1985) 495

14) J.M. Olson, S.R. Kurtz, A.E. Kibbler, P. Faine, Appl. Phys.Letter., **56**
(1990) 623.

15) Joseph A. Merrigan, Sunlight to Electricity, segunda edición, the
MIT Press Cambridge, Massachusetts, London England, 1982.

16) M. S. Wrighton, Technology Review (Mayo 1977): 30.

17) Dr. Osvaldo Vigil Galán y Dr. Andrés Martel Arbelo, Física de
Semiconductores, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de
Física y Matemática, México, D. F. 2000.

18) Michael Grätzel, Energy Resource through Photochemistry and
Catalysis, 332-358, New York, 1983.

REFERENCIAS DEL CAPITULO II

- 1) R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra *Handbook of semiconductor electrodeposition*, Ed. Dekker, New York, 1996.
- 2) K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, London, Sydney, Toronto, Mexico, Panama, 1969
- 3) William J. Danaher and Lawrence E. Lyons, *The kinetics of the electrodeposition of Cadmium Telluride*. Australian Journal of Chemistry, **1984**, 37, 689.
- 4) A. E. Rakhshani, *Electrodeposited CdTe optical properties*, Journal of Applied Physics, Vol 81, ISSUE: 12, PBD: Jun 1997.
- 5) J. HERRERO, J. ORTEGA, *Electrodeposition of Cu-In alloys for preparing CuInS₂ thin films*, Solar Energy Materials, Vol 20, No. 1-2, pp 53-65, North Holland, 1990.
- 6) M. J. Yacamán, J. R. Gasga, *Microscopía electrónica*, ed. F.C.E., México 1995.
- 7) P. Auger, *On the Compound Photoelectric Effect*, (in French), J. Phys. Radium 6, pp.205-208, June 1925.
- 8) L.E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G. E. Riach, and R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron spectroscopy*, Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, 1976.

9) G.E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*, Plenum Press, New York, 1979.

10) J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y semiconductores*, Ed. Limusa, México, 1993.

11) <http://www.csic.es/ott/rdcsic/rdcsicesp.htm>

12) S. Saha, U. Pal, A.K. Chaudhuri, V.V. Rao, H.D. Banerjee, *Phys. Stat. Sol. A* 114 (1989) 721

REFERENCIAS DEL CAPITULO III

1) J.D. McGervey., *Introducción a la Física Moderna*, Ed. Trillas México 1995.

2) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1980.

3) O. Solorza-Feria, *Introducción a la electroquímica*, Departamento de química CINVESTAV-IPN, México D.F.

4) Ki Hyun Yoon, Dong Kyun Seo, Yong Soo Cho and Dong Heon Kang, *J. Appl. Phys.*, 84, 3954 (1998).

5) D. Lincot and J. Vedel, *J. Electroanal. Chem.*, 220, 179 (1987).

6) E. Gileadi., *Electrode Kinetics*, Ed. VCH USA, 1993.

7) Nini Rose Mathews, "Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de a-SiC para la producción de Hidrógeno", Tesis de doctorado, CIE-UNAM, Mexico D.F., 2004.

8) Rocio Valderrama, "Preparación y caracterización fotoelectroquímica del $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ para la producción de H_2 ", Tesis de Maestría, CIE-UNAM, 2003.

9) Roberto Hernández C., Cúmulos carbonílicos de metales de transición: síntesis y estudio electrocatalítico de la reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5M., Tesis de doctorado, CINVESTAV-IPN Depto de Química, , México D.F., 2000.

10) E. M. Arce-Estrada y O. Solorza-Feria, *Introducción a la electroquímica II*, Acta mexicana de ciencia y tecnología, Vol VI, Nums. 21-24, Noviembre 1989.

REFERENCIAS DEL CAPITULO IV

1) Butler, G. B.; O'Driscoll, K. F.; Wilkes, G. L. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1994, C34 (3), 325-373.

2) Nafion® is a registered trademark of E.I. DuPont de Nemours & Co.

3) Myamlin VA, Pleskov YuV. Electrochemistry of semiconductors. New York, 1967.

4) Nadjo L. J Electroanal Chem 1980; 108: 29-47.

- 5) Tryk DA. Et al. *Electrochem Acta* 2000; 45:2363-76.
- 6) White HS, Ricco AJ, Wrighton MS. *J Phys Chem* 1983; 87: 5140-50.
- 7) I. M. Botina, L. M. Tukhkonen, G. V. Patsekina, A. V. Shchukarev and G. M. Gusinskii, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 890-894.