

N.º 118
25/1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL DISULFURO DE TUNGSTENO
COMO SEMICONDUCTOR POLICRISTALINO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

MARIA ANGELINA TORRES LEDESMA



MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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 SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE Prof. Miguel Saloma Terrazas
V O C A L Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña.
SECRETARIO Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía.
1er SUPLENTE Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa.
2do SUPLENTE Prof. Ana Isabel Carranco Pérez.



SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

División de estudios de posgrado, departamento de
Fisicoquímica, laboratorio 223. Facultad de Química. UNAM.

ASESOR DEL TEMA: Q. Aurora de los Angeles Ramos Mejía

SUPERVISOR TECNICO: Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

SUSTENTANTE: María Angelina Torres Ledesma

I N D I C E.

PAGINA

INTRODUCCION. 1

OBJETIVOS. 5

I.- TEORIA DE BANDAS

Definición de semiconductor 6

Modelo de bandas 7

Banda de valencia 8

Banda de conducción 8

Banda prohibida 8

Par- e^- hueco 10

Semiconductor extrínseco 12

Semiconductor intrínseco 12

Semiconductor tipo-n y tipo-p 12

Nivel de Fermi 14

Efecto de la temperatura en la conductividad 15

Aplicación de los semiconductores 17

II.- FOTOELECTROQUIMICA

Celda fotoelectroquímica 22

Celda electrolítica 22

Sistema semiconductor - electrolito 23

Escala absoluta 23

Región de carga espacial	24
Barrera de Schottky	25
Mecanismos de foto-oxidación	26
Mecanismos de foto-reducción	27
Doble capa en metales	31
Modelo de Helmholtz	31
Modelo de Stern	32
Doble capa en semiconductores	35
Banda plana	36
Velocidad de reacción	36
Ec. de Butler - Volmer	37
Estabilidad de los electrodos semiconductores	39
Una analogía para semiconductores amorfos	41
III.- METODOS DE ANALISIS	
Sinterizado	43
Monocristal	44
Policristal amorfo	45
Caracterización por Rayos X	46
Medidas electroquímicas	48
Métodos estacionarios	51
Métodos no estacionarios	52
Voltametría cíclica	54
IV.- PROPIEDADES DEL DISULFURO DE TUNGSTENO	
Disulfuro de tungsteno	59

V. - DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
VI. - RESULTADOS	67
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFIA	88

INTRODUCCION

El consumo mundial de energía que proviene de combustibles fósiles es aproximadamente 80%, el 20% restante proviene de los desperdicios vegetales y animales, el 1% restante viene del poder del agua (principalmente hidroeléctrica) y menores cantidades de energía nuclear, solar, geotérmica y vientos.

El 75% de la energía mundial la consumen los países ricos, los cuales representan el 30% de la población total (1).

La importancia de la energía en casi todas las actividades humanas ha originado graves problemas económicos, generando una inflación y retardando el crecimiento o reduciendo la producción.

Estos problemas han adquirido también dimensiones políticas, porque las mayores reservas mundiales de petróleo se hallan concentradas en una docena de países, muchos de ellos en regiones de tensión política, lo que suscita temores sobre la disponibilidad del combustible.

Ahora bien, se sabe perfectamente que el petróleo, el carbón, y los materiales radiactivos que se emplean como combustibles actualmente, son altamente contaminantes y que alteran drásticamente el ecosistema. En la actualidad se debe estar consciente de que el desarrollo será realmente benéfico, en la medida que no se ven afectada la vida en el planeta.

Una alternativa para producir suficiente energía es la proveniente del sol, ya que el sol derrama sobre nuestro planeta diez mil veces más energía de la que actualmente se necesita,

haciéndolo de muchas formas, desde la radiación solar, el viento y las olas hasta los árboles y plantas que al absorber los rayos solares por medio del pigmento verde llamado clorofila, son capaces de transformarla en energía química (fotosíntesis). Otras características importantes son: Se trata de una fuente inagotable que preserva el ambiente natural ya que no contamina.

El problema que el hombre siempre ha afrontado es el de convertir esos recursos casi ilimitados en trabajo mecánico o en otras formas útiles de energía.

Dado que México es un país que posee un gran potencial de captación de energía solar debido a su localización y a sus características geográficas, México puede y debe basar gran parte de su desarrollo futuro en el empleo de la energía solar, preservando así las fuentes de energía no renovables. De esta manera se obtendrán grandes beneficios socio-económicos al desarrollar nuevas tecnologías propias que permitan evitar la dependencia tecnológica del exterior. Internamente utilizando la energía solar en calefacción y refrigeración de casas se pueden reforzar los programas de vivienda digna, los programas de salud se verán beneficiados y al estar al alcance de todos y prácticamente en cualquier lugar favorecerá el desarrollo de los lugares inaccesibles. La conservación de alimentos es otro beneficio económico y social del uso de la energía solar.

Por otra parte, cuando se piensa en la obtención de energía eléctrica a partir de energía solar, la única alternativa en mente suele ser la celda en estado sólido de silicio, ya sea en su tradicional constitución monocristalina o en la más novedosa presentación amorfa. Con una eficiencia de conversión de energía

solar a electricidad de aproximadamente de 13 a 20% (2). Pero además existen otros sistemas poco conocidos llamados fotoelectroquímicos que están constituidos por uno o dos electrodos de material semiconductor.

Los semiconductores más eficientes son por lo general piezas monocristalinas, pero debido a su alto costo, resulta poco atractivo intentar su fabricación a nivel comercial. De aquí ha surgido el interés de realizar investigaciones para poder utilizar a los electrodos de material policristalino.

Con lo anterior, el presente trabajo está enfocado a el estudio de electrodos semiconductores de disulfuro de tungsteno como material policristalino, ya que además se tienen antecedentes de que se trata de un material que se ha utilizado en celdas fotoelectroquímicas pero como material monocristalino (como se verá mas adelante en el capítulo cuarto). El estudio consistió en que partiendo de la materia prima, se elaboraron diferentes pastillas para posteriormente sinterizarlas a cinco diferentes temperaturas y a dos diferentes tiempos cada una. Con estas diferentes pastillas se fabricaron electrodos con los que, a través del método de la voltametría cíclica, se hicieron diferentes barridos para observar si se sufre respuesta a la luz, ya sea en la zona de oxidación o en la de reducción, o en ambas zonas. Después que se terminaron todas estas pruebas, se concluye que el material a las condiciones de 500°C y 2 horas de sinterizado tiene mayor respuesta en la zona de reducción, y que se comporta por preferencia como semiconductor del tipo-p. A continuación se hará una breve reseña de lo que abarcará cada capítulo.

En el primer capítulo se hablará sobre la teoría de los semiconductores (tipos de semiconductores, teoría de bandas, banda prohibida, nivel de Fermi).

El segundo capítulo estará enfocado a lo que es la fotoelectroquímica (relación con la electroquímica, unión semiconductor-electrolito, teoría de la doble capa).

El tercer capítulo será sobre métodos de medición utilizados (rayos X (tamaño de partícula, diferencia entre un monocristal y un policristal), sinterizado, voltametría ciclica).

En el cuarto capítulo se expondrán las propiedades del WS_2 .

En el quinto capítulo se desarrollará la parte experimental.

Y el sexto y septimo serán de observaciones y conclusiones.

OBJETIVOS

Preparar electrodos de WS_2 a diferentes condiciones de sinterizado (temperatura y tiempo).

Conocer el comportamiento fotoelectroquímico del electrodo policristalino.

Si es un buen material semiconductor, determinar las condiciones óptimas del electrodo para un mejor aprovechamiento fotoelectroquímico.

CAPITULO PRIMERO

TEORIA DE BANDAS

SEMICONDUCTORES

Los sólidos se pueden clasificar como: metales, semiconductores o aislantes dependiendo de su conductividad. La característica fundamental de un semiconductor es la fuerte dependencia de su conductividad con la temperatura; es prácticamente aislante cerca del cero absoluto, pero a altas temperaturas tiene una conductividad electrónica mayor. La conductividad eléctrica es el movimiento de la carga eléctrica de un lugar a otro. Como la carga puede ser llevada por iones o por electrones, cuya movilidad variará en los distintos materiales, hay un "espectro" completo de conductividades, que varía desde los metales, altamente conductores, hasta materiales casi perfectos aislantes (Fig 1.1) [2].

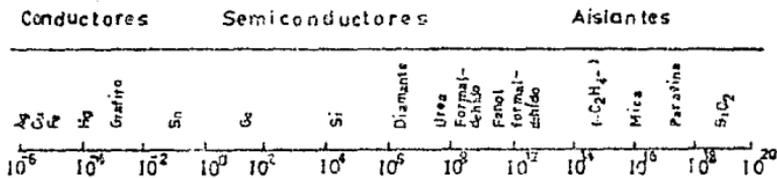


Fig 1.1 Resistividad ohm x cm (Escala logarítmica)

La conductividad específica se mide en $ohm^{-1} m^{-1}$ en el sistema MKS. Para un semiconductor los valores oscilan entre 10^3 y 10^{-9} $ohm^{-1} cm^{-1}$, en comparación con valores de 10^7 para los buenos

conductores y 10^{-17} para los buenos aislantes.

La resistividad eléctrica -o sea el inverso de la conductividad- de los semiconductores también depende 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 que su valor original) cuando se le añade tan sólo el 0.01% de una impureza. El Si y el Ge comprenden los dos semiconductores monoatómicos más importantes, pero existen muchos compuestos binarios útiles. Ellos pueden ser clasificados ampliamente de acuerdo a las combinaciones de diferentes grupos. De interés para la fotoelectroquímica son los semiconductores de los grupos III-V (Al, Ga, In + As, P, Sb), los grupos II-VI (Zn, Cd + O, S, Se, Te) y los grupos VI-VI (Mo, W + S, Se, Te). Muchos óxidos metálicos también se comportan como semiconductores; ejemplos típicos son TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , y Cu_2O . Se conocen también combinaciones ternarias pero son poco usadas (4).

Existe también un grupo de materiales orgánicos que exhiben propiedades semiconductoras como por ejemplo: el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipirrol y las ftalocianinas (5). Otros compuestos en la actualidad son los materiales amorfos debido a su bajo costo para construirlos en comparación con los materiales monocristalinos.

Para poder comprender los fenómenos que ocurren en los procesos de los dispositivos semiconductores, es necesario mencionar los fundamentos del modelo de bandas de energía.

Los sólidos están formados de un arreglo infinito de átomos

enlazados covalentemente. Cada átomo consta de niveles de energía. Si dos átomos A se enlazan, la teoría del orbital molecular dice que cada uno de los niveles atómicos se divide en dos niveles moleculares de energía. Al considerar un orden de 10^{23} átomos en un sólido, los niveles se agruparán formando bandas de energía. Dentro de cada banda la separación entre los niveles se considera como un continuo.

Ahora bien, cada banda de energía tiene un límite superior y uno inferior. Estas están separadas por una brecha libre de niveles de energía en donde los electrones pueden pasar del límite inferior al superior o viceversa, pero no pueden permanecer ahí.

En el lenguaje de la física del estado sólido, la banda de mayor energía y que se encuentra más ocupada de electrones es la banda de valencia (capa inferior denotada por B_V) y la banda de menor energía (capa superior) que se encuentra vacía o poco ocupada se llama banda de conducción denotada por B_C . Las bandas correspondientes a los niveles de energía de las capas inferiores son en general mucho más estrechas que la de las capas superiores, ya que en ellas los fenómenos de interacción son más marcados que en las superiores. Un parámetro extremadamente importante es la banda prohibida (E_g) definida como la separación entre los límites de las bandas de conducción y de valencia (Fig. 1.2). Se expresa usualmente en las unidades de energía de electrón volts (e.v.).

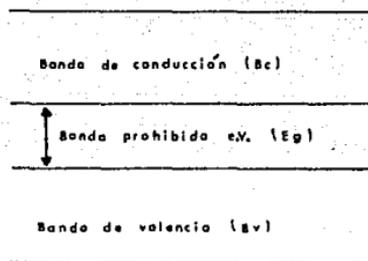


Fig. 1.2 Modelo de bandas para un semiconductor.

La banda prohibida distingue a los semiconductores de los aislantes. En general los sólidos con E_g entre 3.5 y 0.3 eV. son considerados como semiconductores, mientras que los aislantes tienen E_g mayores de 4 eV. lo que da lugar a que los electrones requieran energías excesivamente grandes para ser excitados a la banda de conducción. Si se pretende suministrar esta energía, primero ocurre la descomposición del material. Un ejemplo son los elementos del grupo IV, carbón (diamante), silicio, germanio, y α -estaño donde todos tienen la misma estructura cristalina y enlace similar (ambos factores afectan al E_g). El diamante tiene una banda prohibida de 5.4 eV. y es un excelente aislante pero es demasiado caro. El Si y el Ge tienen sus E_g de 1.1 y 0.7 respectivamente, ambos son usados como buenos semiconductores. El caso contrario es el de los metales, generalmente muy buenos conductores debido a que sus bandas de energía se encuentran traslapadas. El α Sn tiene una banda prohibida muy pequeña de 0.09

eV. y es considerado como un metal. Esta situación es la base del llamado enlace metálico, en el cual los electrones de valencia tienen gran libertad de traslación y constituyen de hecho una nube de carga.

Remover un electrón de la banda de valencia crea una posible vacante de carga llamada hueco. El hueco puede ser considerado como una entidad móvil porque al quedar en lugar del electrón, otro nuevo electrón de la banda de valencia cubrirá su lugar y así sucesivamente pareciendo que es el hueco el que realmente se mueve. Al proceso global se le conoce como la formación del par-electrón-hueco.

Así la corriente eléctrica puede ser transportada por cada electrón en la banda de conducción o por huecos en la banda de valencia, o por ambos tipos de carga transportada.

El movimiento de carga puede ser generado por tres diferentes mecanismos

1. - Excitación térmica

2. - Foto-excitación

3. - Por medio de impurezas químicas.

1. - Como la energía térmica promedio a temperatura ambiente es $0.026 \text{ eV.} \approx kT$, el mecanismo de excitación térmica solo funciona para semiconductores con banda prohibida pequeña ($E_g < 0.5 \text{ eV.}$).

2. - De manera similar un electrón puede ser promovido de la banda de valencia a la de conducción por la absorción de un fotón de luz. Una condición necesaria es que la energía del fotón exceda la energía de la banda prohibida ($h\nu > E_g$). Por lo tanto, la energía de la banda prohibida fija la condición para la absorción de fotones. La longitud de onda de la banda prohibida (E_g), se

define de acuerdo a la ec. 1.1.

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV.)} \quad (1.1)$$

Las longitudes de onda mas grandes que λ_g no son absorbidas por los semiconductores (resulta transparente a estas longitudes de onda). A longitudes mas pequeñas que λ_g , los fotones resultan ser absorbidos dentro de una distancia corta de la superficie del semiconductor, resultando una mínima respuesta. Una consideración para elegir un semiconductor útil sera el rango en el cual las longitudes de onda solares son absorbidas por los semiconductores. En la tabla 1.1 se dan algunos valores de λ_g y E_g para algunos semiconductores importantes en fotoelectroquímica.

TABLA 1.1 [4].

Semiconductor	Banda prohibida (eV)	λ_g (nm)
SnO ₂	3.5	352
ZnO	3.2	390
SrTiO ₃	3.2	390
TiO ₂	3.0	410
CdS	2.4	520
GaP	2.3	540
Fe ₂ O ₃	2.1	590
CdSe	1.7	730
CdTe	1.4	890
GaAs	1.4	890
InP	1.3	950
WS ₂ ^o	1.3	950
Si	1.1	1130

• Referencia [23].

Los cálculos teóricos de la distribución de las intensidades de las longitudes de onda de la luz solar en las celdas solares, permiten predecir que la máxima eficiencia de conversión de energía solar será obtenida por (4):

$$E_g = 1.5 \pm 0.5 \text{ eV } (600 \text{ nm} < \lambda_g < 1100 \text{ nm})$$

3.- El tercer mecanismo de generación de transporte de carga móvil es por medio de impurezas químicas. En este proceso se introducen nuevos niveles de energía en la banda prohibida. Estos nuevos niveles se producen por disturbios en la estequiometría del semiconductor o por sustituir un elemento ajeno en el retículo del mismo. El ejemplo típico es la introducción de los elementos de los grupos III ó V con los semiconductores del grupo IV. Existen dos tipos de impurezas:

a) Impurezas que donan electrones, que en el modelo de bandas se representa como un nivel (E_d) con energía ligeramente menor al nivel inferior de la banda de conducción. Este tipo de semiconductores se llaman extrínseco tipo-n, para indicar el exceso de portadores negativos generados por las impurezas donadoras (Fig. 1.3a).

b) Impurezas que aceptan electrones, que al igual que los donadores, se forma un nivel (E_a) pero con energía ligeramente mayor al nivel superior de la banda de valencia llamado extrínseco tipo-p (Fig. 1.3b).

En el caso de que se hable de materiales con estructura cristalina perfecta, se dice que es un semiconductor intrínseco (con el mismo número de electrones en la banda de conducción que de huecos en la banda de valencia) (Fig. 1.3c).

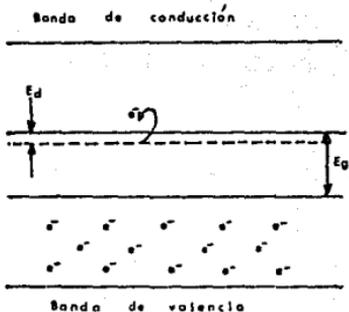


Fig. 1.3a Semiconductor extrínseco tipo-n.



Fig. 1.3b Semiconductor extrínseco tipo-p.

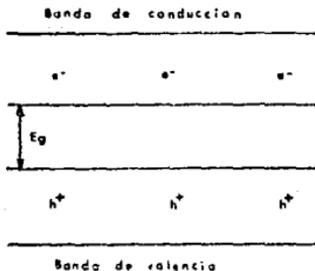


Fig. 1.3c Semiconductor intrínseco.

NIVEL DE FERMI

Un modelo estadístico para conocer la probabilidad de que un nivel de energía se encuentre ocupado o desocupado es el llamado de Fermi-Dirac, en honor a los investigadores que lo desarrollaron.

Esta probabilidad (F_i) de un nivel i , si se conoce la energía de este nivel (E_i) es:

$$F_i = \frac{1}{1 + \exp((E_i - E_f) / kT)}$$

donde E_f es la energía de Fermi del material.

k es la constante de Boltzmann.

T temperatura.

Esta energía de Fermi se define como la energía potencial química que en promedio poseen los electrones de un material.

Para el nivel de Fermi $E_i = E_f$, y de la ecuación se obtiene como resultado un valor de probabilidad igual a $1/2$.

En los metales arriba del nivel de Fermi la probabilidad de que este ocupado un nivel tiende a cero y los niveles están vacíos. Pero abajo del nivel de Fermi, los niveles se encuentran llenos.

En un semiconductor el nivel de Fermi se encuentra en la banda prohibida. Si es intrínseco, se encontraría entre la banda de conducción y la banda de valencia aproximadamente a la mitad. Si es extrínseco y del tipo-n, esta se desplazará hacia la banda de conducción. Este desplazamiento es debido a que la probabilidad de ocupar niveles de energía en la banda de conducción es más grande (hay más electrones en la banda de conducción). Del mismo modo en

los semiconductores del tipo-p, se tiene un desplazamiento de el nivel de Fermi hacia la banda de valencia.

Entre mas grande sea la impurificación, el desplazamiento del nivel de Fermi es mas marcado hacia la banda de conducción o hacia la banda de valencia según sea el caso. En este punto el semiconductor puede comportarse como un metal.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD.

La densidad de los portadores también es sensible a la temperatura ya que los electrones de conducción y los huecos se originan por excitación térmica. Con respecto a la variación de la densidad de los portadores con la temperatura en un semiconductor, tienen aplicación las siguientes aseveraciones cualitativas:

1) A temperaturas ordinarias, los electrones pueden ser excitados desde los niveles donadores a la banda de conducción, o desde la banda de valencia a los niveles aceptores, porque la energía requerida para realizar este proceso es relativamente pequeña. La excitación directa desde la banda de valencia a la de conducción es casi nula.

2) A medida que la temperatura asciende, los niveles donadores pueden quedar exhaustos o los niveles aceptores saturados, ya que estos niveles contienen generalmente menos estados que las bandas de conducción o de valencia. La concentración de los portadores se vuelve entonces insensitiva a la temperatura.

3) A temperaturas aun mas elevadas, los electrones son excitados desde la banda de valencia a la de conducción en cantidades apreciables, ya que ahora hay suficiente energía

los semiconductores del tipo-p, se tiene un desplazamiento de el nivel de Fermi hacia la banda de valencia.

Entre mas grande sea la impurificación, el desplazamiento del nivel de Fermi es mas marcado hacia la banda de conducción o hacia la banda de valencia según sea el caso. En este punto el semiconductor puede comportarse como un metal.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD.

La densidad de los portadores también es sensible a la temperatura ya que los electrones de conducción y los huecos se originan por excitación térmica. Con respecto a la variación de la densidad de los portadores con la temperatura en un semiconductor, tienen aplicación las siguientes aseveraciones cualitativas:

1) A temperaturas ordinarias, los electrones pueden ser excitados desde los niveles donadores a la banda de conducción, o desde la banda de valencia a los niveles aceptores, porque la energía requerida para realizar este proceso es relativamente pequeña. La excitación directa desde la banda de valencia a la de conducción es casi nula.

2) A medida que la temperatura asciende, los niveles donadores pueden quedar exhaustos o los niveles aceptores saturados, ya que estos niveles contienen generalmente menos estados que las bandas de conducción o de valencia. La concentración de los portadores se vuelve entonces insensitiva a la temperatura.

3) A temperaturas aun más elevadas, los electrones son excitados desde la banda de valencia a la de conducción en cantidades apreciables, ya que ahora hay suficiente energía

termica disponible. Las cantidades iguales de electrones y huecos que son liberados, exceden sustancialmente al número limitado de portadores extrínsecos. En consecuencia, la conducción se vuelve intrínseca.

La fig 1.4 indica cómo varían las concentraciones de portadores con la temperatura para un semiconductor extrínseco tipo-n. A bajas temperaturas tiene aplicación la aseveración 1 y los electrones de conducción son los portadores en mayoría. A temperaturas intermedias, en el así llamado intervalo de agotamiento, tiene aplicación la aseveración 2. A temperaturas elevadas, la conducción es de naturaleza intrínseca.

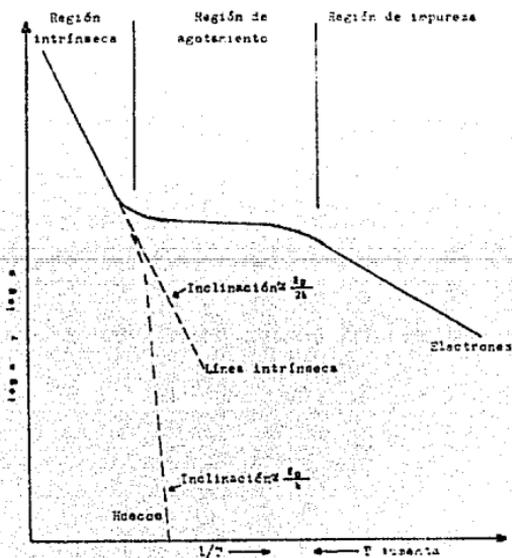


Fig 1.4 Concentración de portadores en función de la temperatura para un semiconductor tipo-n

Para materiales extrínsecos con base de germanio, el intervalo de energía para conducción intrínseca es de 0.72 e.V, y el límite superior para conducción extrínseca está alrededor de 100°C. Para materiales extrínsecos basados en silicio, el intervalo es de 1.1 e.V y la conducción extrínseca es posible hasta 200°C (8).

APLICACION DE LOS SEMICONDUCTORES.

Termistores. La conductividad de los semiconductores se incrementa con la temperatura. Conociendo la relación entre la conductividad y la temperatura, puede utilizarse un semiconductor para medir la temperatura. Los termistores tienen también otros usos, incluyendo su uso como alarma contra incendio. Cuando el termistor se calienta, pasa una corriente mayor a través del circuito y activa la alarma.

Transductores de presión. Las estructuras de bandas y la banda de energía son una función del espaciado de los átomos en el material. Cuando se aplica presión al semiconductor, los átomos son forzados a acercarse, la banda de energía disminuye y la conductividad se incrementa. Si se mide la conductividad, puede calcularse a la vez la presión que actúa en el material.

Rectificadores (dispositivos p-n). Los rectificadores convierten la corriente alterna en corriente directa y se producen uniendo un semiconductor tipo-n con uno tipo-p, formando una unión p-n. Los electrones se mueven hacia la unión tipo-n mientras que los huecos se mueven hacia la unión tipo-p. El desequilibrio eléctrico resultante crea un potencial de contacto a través de la

unión.

Transistores. Un transistor, que se utiliza para amplificar señales eléctricas, es un dispositivo de tipo emparedado con materiales semiconductores n-p-n, o bien p-n-p.

Celdas solares de estado sólido. Actualmente las celdas solares más usuales son las de silicio monocristalino, material semiconductor que es la base de las componentes electrónicas modernas y uno de los que se tiene de mayor dominio tecnológico. Las eficiencias de conversión a nivel de producción son del 13% en promedio y se han desarrollado prototipos de laboratorio que alcanzan la eficiencia límite teórica esperada para este material del 18% [7]. La eficiencia de conversión de energía de las celdas solares definida como la relación de la potencia eléctrica obtenida sobre la irradiación incidente se calcula por medio de la ec. siguiente:

$$\eta (\%) = \frac{(i_{\max} V_{\max})}{P} \frac{100}{A}$$

donde V_{\max} e i_{\max} son el voltaje y la corriente en el punto de máxima potencia. P es la potencia de radiación incidente (usualmente en mW/cm^2) y A el Área de captación. Esta eficiencia llega a ser del orden de 10 al 25 %, dependiendo del material semiconductor utilizado y de la estructura fotovoltaica empleada. La irradiación solar en la superficie de la tierra puede llegar a ser hasta de 1 Kw/m^2 , en estas condiciones se requeriría una superficie de 1 m^2 de celdas solares del 10% de eficiencia para obtener 100 watts de potencia eléctrica. En México, en la sección de Electronica del Estado Sólido del Departamento de Ingeniería del CIEA-IPN, se realizan actividades de investigaciones de base

sobre las celdas solares de Arsenuro de Galio, celdas de silicio policristalino masivo y en un futuro próximo sobre las celdas de " silicio policristalino masivo calidad solar ", así como actividades de desarrollo sobre los métodos y procesos de manufactura de celdas solares de silicio monocristalino y módulos en escala piloto. Por su parte en el Instituto de Materiales de la UNAM, se realizan actividades de investigación en el campo de las celdas solares de Cu_2S/CdS , Cu/Cu_2O y de estructuras fotovoltaicas de silicio amorfo.

Celdas fotoelectroquímicas (8). Estas pueden transformar directamente la energía luminosa (posiblemente solar) en electricidad, pero también pueden ser diseñadas para promover reacciones químicas y almacenar así la energía luminosa en los productos de reacción. Esta última función obviamente no es factible en una celda de estado sólido. Las primeras investigaciones en celdas fotoelectroquímicas se enfocaron a la obtención de hidrogeno y oxigeno a partir de agua, utilizando un electrodo semiconductor de dióxido de titanio tipo n y un electrodo de platino. Actualmente esta reacción sigue siendo de interés, pero han aparecido muchas otras posibilidades que han conducido a una clasificación de las celdas en tres tipos:

1) Celdas autorregeneradas. Llamadas también fotovoltaicas de unión líquida, son aquellas que transforman directamente la energía luminosa en energía eléctrica, sin cambio neto en las especies químicas presentes. El principio de estos sistemas es que las especies que se reducen en el cátodo son reoxidadas en el ánodo, por lo que el potencial generado en el circuito es únicamente debido a la energía luminosa incidente. Uno de los

dispositivos más utilizados es el constituido por un electrodo de sulfuro de cadmio con una solución iónica de sulfuros y polisulfuros.

2) Celdas fotoelectrosintéticas. Son sistemas en que la energía luminosa se utiliza para generar una reacción química en la que se obtienen productos de mayor energía que los reactivos iniciales (conversión y almacenamiento simultáneos). En esta categoría se incluyen celdas como la mencionada para obtener oxígeno e hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua. Esta reacción tiene una eficiencia teórica máxima de aproximadamente el 25% si se realiza en una celda fotoelectroquímica, en comparación con sólo el 16% si se utiliza una fotocelda convencional en serie con una celda electrolítica.

3) Celdas fotoelectrocatalíticas. Muchas reacciones químicas, que desde el punto de vista energético pueden ocurrir en forma espontánea, en realidad se llevan a cabo a una velocidad tan lenta que para todo fin práctico equivale a una ausencia de reacción. Algunos de estos procesos pueden ser acelerados (catalizados) mediante la energía luminosa absorbida por el electrodo semiconductor.

-Algunas ventajas de las celdas fotoelectroquímicas respecto a las tradicionales celdas de estado sólido son:

a) La formación de las uniones es más simple. La presencia del medio electrolítico contribuye a tener contactos de mayor área efectiva.

b) Es posible utilizar materiales policristalinos con eficiencia comparable a la de monocristalinos.

c) Mediante la producción de diversas especies químicas puede

lograrse un dispositivo que simultáneamente transforme la energía y la almacene.

CAPITULO SEGUNDO

FOTOELECTROQUIMICA

SISTEMAS FOTOELECTROQUÍMICOS

Cuando se piensa en la obtención de energía eléctrica a partir de energía solar, la única alternativa en mente suele ser la celda de silicio en estado sólido, ya sea en su tradicional constitución monocristalina o en la más novedosa presentación amorfa. Sin embargo existen otro tipo de sistemas denominados fotoelectroquímicos que a diferencia de las celdas de estado sólido, involucran interfases sólido-líquido (electrodo - electrolito). Por este motivo son llamadas comúnmente "celdas fotoelectroquímicas de unión líquida" (PEC).

Están constituidas esencialmente por los mismos elementos de una celda electrolítica, pero la diferencia básica estriba en que uno de los electrodos es de material semiconductor.

Recordando un poco sobre las celdas electrolíticas mencionaremos que son sistemas en los que se aplica externamente un potencial eléctrico con el objeto de generar reacciones químicas de óxido-reducción. Una celda de este tipo está constituida básicamente por dos piezas metálicas llamadas electrodos y una solución que contiene iones, denominada electrolito. Los electrolitos son generalmente líquidos, pero algunas celdas de gran importancia tecnológica utilizan electrolitos sólidos o en forma de pasta.

El aspecto principal de una celda electroquímica, es la transferencia de carga eléctrica entre materiales con diferentes características: Por un lado, los conductores metálicos, donde los portadores de carga son únicamente los electrones (conducción

electrónica) y, por otro lado, el electrolito, donde la conducción se establece a base de iones negativos y positivos (aniones y cationes respectivamente) llamada conducción iónica.

SISTEMAS SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO.

Todos los fenómenos que ocurren en sistemas fotoelectroquímicos están basados en la formación de la interfase semiconductor-electrolito. Cuando un semiconductor apropiado es inmerso en un electrolito apropiado y con base a lo descrito en el capítulo anterior, hablaremos que sucede al ponerlos en contacto:

Un electrolito es una solución acuosa o no acuosa que contiene especies disociadas. Las concentraciones que normalmente se utilizan van de 0.001 a 1.0 M. Esto significa que, aun para el caso de la solución más diluida, se tienen unos 10^{20} iones por cm^3 y, por lo tanto, en las uniones semiconductor-electrolito, es este último el que impone su nivel de Fermi.

No es posible hablar de nivel de Fermi en un electrolito. Sin embargo, se considera al nivel de Fermi como el potencial electroquímico del par redox (potencial redox). Esta asignación es puramente convencional ya que al no existir el electrón libre en el electrolito, no se puede establecer en forma rigurosa la energía de Fermi.

Ahora bien, al semiconductor se le asigna el cero de potencial cuando el electrón libre está en el vacío (escala absoluta), ya que en la física del estado sólido, las medidas del nivel de Fermi y la banda prohibida son hechas a alto vacío.

Para soluciones químicas el potencial de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) que en electroquímica le

corresponde el cero de potencial (escala convencional).

La diferencia de potencial entre la escala absoluta y la escala convencional se toma como -4.5 e.V., aunque el rango se encuentra entre -4.5 a -4.7 e.V., resultando:

$$E_{abs} = - (E^{\circ} + 4.5 \text{ e.V.})$$

Pero esta asignación es puramente convencional.

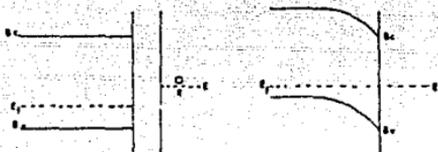
Los electrodos de referencia mas usados en trabajos de fotoelectroquímica son el electrodo estandar de calomel (SCE) ó el electrodo de $Ag/AgCl$.

Entonces, cuando un semiconductor es inmerso en una solución, la transferencia de carga ocurre en la interfase por la diferencia en la tendencia de las dos fases de ganar o perder electrones (que es, la diferencia en electroafinidad o potencial electroquímico de las dos fases) en la que la situación de equilibrio está determinado por la igualdad de los niveles en ambos materiales. En el interior del semiconductor, esto es, en una región alojada de la interfase, la posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción permanece inalterada; sin embargo, en la región cercana a la interfase (5 a 200nm) denominada Región de Carga Espacial, se genera un campo eléctrico el cual se representa por un doblamiento de las bandas (Fig 2.1).

si. tipo-n



si. tipo-p



Región de carga espacial

Fig. 2.1 Doblamiento de las bandas.
A la iz. antes del contacto. A la der. después del contacto.

Este doblamiento genera una barrera energética que se opone a la libre transferencia de carga de los portadores mayoritarios de una zona a otra, denominada Barrera de Schottky. Esta barrera permite el flujo de carga en un sentido, pero lo impide en el otro. Por ejemplo, un material tipo-n al cual se aplica un potencial negativo puede suministrar electrones a especies oxidadas, reduciéndolas y por lo tanto actuando como cátodo. Y si a este material se le aplica un potencial positivo con la idea de utilizarlo como ánodo la barrera de potencial impide el flujo de carga. Para materiales de tipo-p se facilitarán las reacciones de oxidación.

Al poner en contacto el semiconductor con un metal o un electrolito, se puede presentar alguno de los siguientes casos (9).

-Formación de una región de acumulación.- En la región de carga espacial aumenta la concentración de portadores mayoritarios

respecto a la concentración en el interior del semiconductor. En un semiconductor tipo-p los portadores mayoritarios son los huecos, en uno de tipo-n son los electrones.

-Formación de una región de empobrecimiento.- La concentración de portadores mayoritarios disminuye en la región de carga espacial.

-Formación de una capa de inversión.- Los portadores minoritarios se acumulan en la zona de carga espacial, volviéndose mayoritarios e "invirtiendo" las características del material.

Pero ¿Qué sucede al iluminar al electrodo ?

Para un semiconductor tipo-n, como contiene impurezas donadoras algunos electrones se encuentran en la banda de conducción, el campo frecuentemente está formado en la dirección desde el seno del semiconductor hacia la interfase. Así, si un par electrón-hueco se forma en esta región de carga espacial porque la luz sea absorbida en la interfase, el electrón se moverá hacia el seno del semiconductor y el hueco hacia la superficie. Entonces el campo eléctrico que se forma espontáneamente en la interfase realiza la separación del par electrón-hueco. El campo eléctrico dentro del semiconductor se representa en la Fig 2.2a.

Después de la separación, ¿que ocurre con el electrón y con el hueco?. Si la solución contiene una especie, D, la cual tiene un nivel de energía (que es, el potencial redox) pero convertido en escala absoluta, y este queda por encima del nivel superior de la banda de valencia, entonces el hueco fotogenerado en la superficie produce la reacción:



El electrón excitado, puede ser transferido a través de un contacto adecuado hacia el contraelectrodo (metálico o semiconductor) donde alguna especie en forma oxidada pudiera ser reducida:



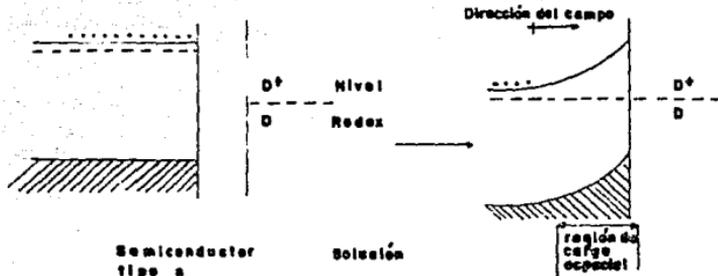
De esta manera, la combinación de un semiconductor tipo-n y un contraelectrodo metálico sumergido en un electrolito, constituirá una celda fotoelectroquímica, en la que la luz proporciona la energía necesaria para la reacción tal como se presenta en la Fig 2.2b [10].

Las celdas construidas con semiconductores tipo-p se pueden describir de la misma forma. Este semiconductor está dopado con impurezasceptoras y producen huecos en la banda de valencia. Cuando un material de este tipo entra en contacto con una solución con un par redox y una energía dentro de la banda prohibida del semiconductor, se produce un equilibrio electrónico en la Región de Carga Espacial con el campo ahora hacia el seno del semiconductor. El par electrón hueco fotogenerado en esta región será nuevamente separado; en este caso los electrones se moverán a la interfase en donde se encuentra la especie aceptora en la solución y A puede ser reducida, mientras los huecos se moverán a el interior del semiconductor. Fig. 2.3a y 2.3b [10].

Por lo tanto, la luz promueve foto-reducciones en materiales del tipo-p y foto-oxidaciones en los tipo-n.

Esta separación de el par electrón hueco en el campo eléctrico de la interfase semiconductor solución es muy similar a lo que ocurre en las uniones del tipo p-n en las celdas fotovoltaicas del estado sólido.

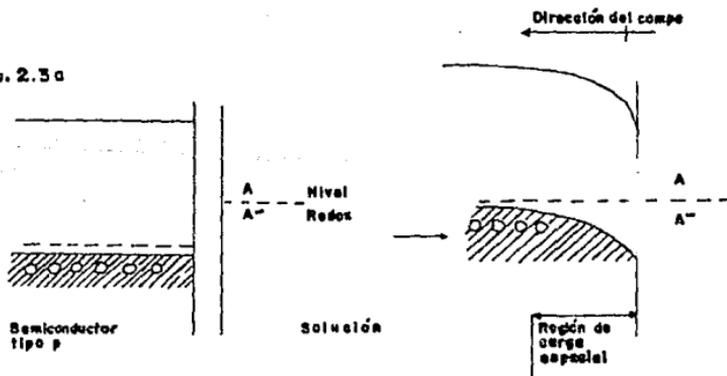
Fig. 2.2a



Antes del contacto

Después del contacto y equilibrio electrónico

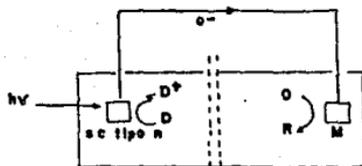
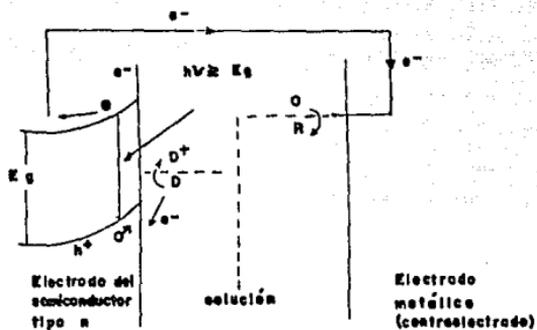
Fig. 2.3a



Antes del contacto

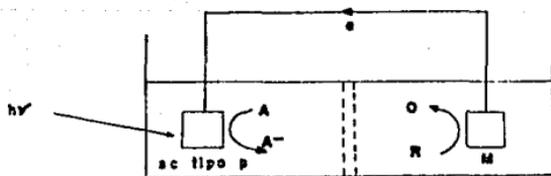
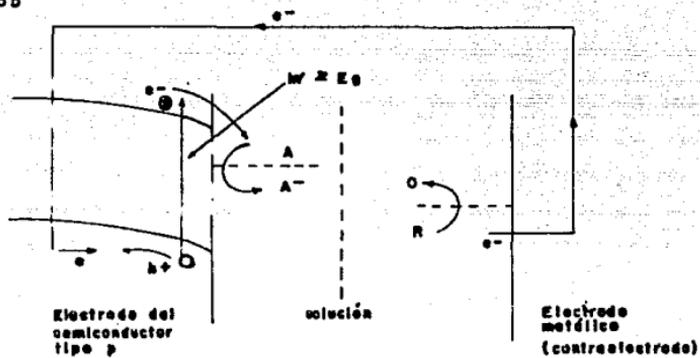
Después del contacto y equilibrio electrónico

Fig. 2.2b



Configuración de la celda.

Fig. 2.3b



Configuración de la celda.

DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA. [11]

En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal-disolución, la ordenación de partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos. La ordenación estructural de la interfase metal-disolución, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de la reacción electroquímica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona.

MODELO HELMHOLTZ.

El modelo más sencillo de distribución de los iones en la interfase metal-disolución fue propuesto por Helmholtz, en 1879. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de carga sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situados a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están distribuidas uniformemente Fig (2.4).

Bajo estas condiciones, la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, con un gradiente dado por la densidad de carga superficial. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que esta depende de la densidad de carga superficial y de la concentración de la disolución. Además que las cargas del lado de la disolución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme.

MODELO DE STERN (12).

Uno de los modelos para el cálculo de la doble capa es el propuesto por Stern en 1924 con algunas modificaciones de poca importancia. Supóngase que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas, q_m , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución (Fig 2.5). Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, se define el plano de la " mayor aproximación ", que pasa por los centros de dichos iones, llamado plano interior de Helmholtz, IHP.

La siguiente capa de iones es definida como el plano exterior de Helmholtz, OHP. Este es el plano donde se encuentra la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente, existe una capa difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución, q_1 , debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal, q_m . El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta

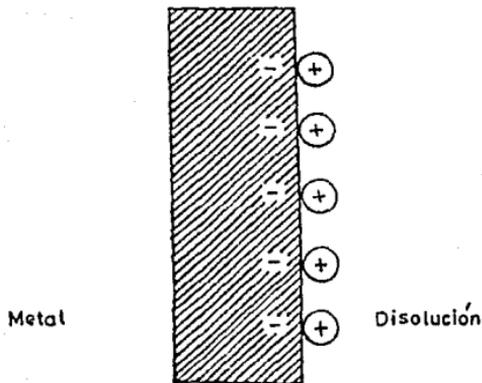


Fig. 2.4 Modelo de Helmholtz

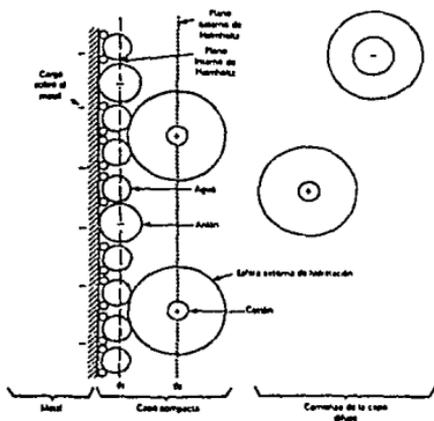


Fig. 2.5 Modelo de Stern.

de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede sobrevivir aun cuando se saque al electrodo de la solución.

La región IHP contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos. En la mayoría de los casos, se trata de aniones, pero a veces pueden ser cationes y hasta pares de iones. Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ion, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el OHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas, y dentro del campo del electrodo.

La capacitancia de la doble capa consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. Además de su efecto sobre la capacitancia, la variación en el espesor también afecta a la caída del potencial a través de la capa difusa. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, es costumbre emplear un electrólito de soporte con una concentración de por lo menos 0.1M. Este es un electrólito inerte que contribuye al transporte de la electricidad a través de la solución, pero que es farádicamente inactivo.

Si bien, es razonable suponer para un metal que el campo eléctrico en la interfase puede penetrar en el interior solo para una distancia del orden de un diámetro atómico, la penetración del campo para un semiconductor es mucho más grande. Esto es debido

normalmente a la menor densidad de movilidad de cargas en el semiconductor que en un metal. El resultado es una capa de carga espacial muy similar a la capa difusa en un electrolito.

En el caso mas simple de un semiconductor intrinseco, el modelo es identico con el del electrolito, los huecos son equivalentes a los cationes y los electrones a los aniones. Cuando el semiconductor es dopado, es necesario tomar en cuenta las cargas inmóviles de los donadores y receptores.

La interfase se comporta como una serie de combinaciones de tres capacitores, en el caso mas simple; la capa de carga espacial, la capa interna y la capa difusa. Este circuito es complicado por la adsorción especifica del lado de la solución y por la presencia de estados superficiales del lado del semiconductor [13].

Los valores típicos para capacidades de doble capa están en el intervalo de 10-100 $\mu\text{F cm}^{-2}$; para los semiconductores las capacidades se encuentran entre los valores de 0.001-1 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [14]. Como estos capacitores están en serie, el capacitor más pequeño gobernará la respuesta del sistema. Para capacitores en serie tenemos

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dl}}$$

por lo tanto

$$C_T = \frac{C_{sc} C_{dl}}{C_{sc} + C_{dl}}$$

igual a C_{sc} si $C_{dl} \gg C_{sc}$

Las medidas de capacitancia ofrecen quizá la mayor información acerca del sistema, pero también son las medidas más difíciles para hacer e interpretar.

Una consecuencia muy importante de la presencia de la capa Helmholtz para los electrodos semiconductores es que afecta el doblamiento de la banda que se forma en los semiconductores cuando está en equilibrio con el electrolito.

Haciendo la corrección entre los niveles de energía de el electrolito y el semiconductor, es necesario introducir el potencial de banda plana como un parámetro característico del electrodo semiconductor. El potencial de banda plana es el potencial de electrodo al cual las bandas del semiconductor son planas (cero de carga espacial en el semiconductor). Este es medido con respecto al electrodo de referencia.

El efecto de la capa Helmholtz sobre el doblamiento de bandas en los semiconductores está contenido dentro del potencial de banda plana.

Bajo iluminación, el potencial de banda plana, es donde el nivel de energía de las bandas es constante del seno de la solución a la superficie del electrodo y es donde parte la fotocorriente. La medida de potencial de banda plana se usa para encontrar la posición de la banda prohibida.

Velocidad de reacción.

La corriente implicada en una reacción de electrodo, se llama corriente faradaica y la correspondiente a la carga-descarga de la doble capa electroquímica es la corriente no faradaica.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase, por lo que se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente, j , esto es, la corriente por unidad de área del electrodo.

La velocidad también depende del potencial aplicado al electrodo puesto que el paso real de la corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de sus condiciones de equilibrio. A este fenómeno se le denomina polarización del electrodo.

Cuando el electrodo no sufre cambios de potencial con el paso de la corriente (resistencia muy grande), hablamos de un electrodo polarizable. El potencial de electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente.

Como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial. Este corresponde a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo.

La ecuación fundamental en la cinética electroquímica es la de Butler-Volmer, ya que representa la relación entre la velocidad de un proceso y el sobrepotencial aplicado a una reacción controlada únicamente por transferencia de carga. Esta ecuación encierra la contribución de la corriente anódica y catódica a la corriente total como se indica en la ec.:

$$j = j_0 \left(\exp \left[- \frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \beta) n F \eta}{RT} \right] \right)$$

donde:

j = Densidad de corriente total.

J_0 = Densidad de corriente de intercambio.

β = Factor de simetría.

n = Número de electrones involucrados en la reacción.

F = Constante de Faraday.

η = Sobretensión a la transferencia de carga.

En el contexto de la electroquímica moderna la ecuación de Nerst resulta ser un caso especial de la ecuación de Butler-Volmer (la ecuación de Nerst solo es aplicable a estados en equilibrio).

La Fig 2.6 representa gráficamente la variación de las densidades de corriente, catódica, anódica y total en función de la sobretensión.

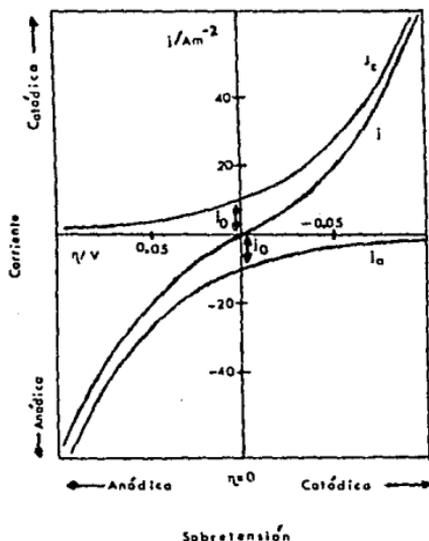


Fig. 2.6 Relación de las densidades de corriente catódica, anódica y total con la sobretensión.

ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS SEMICONDUCTORES (151).

Los huecos y electrones fotogenerados son generalmente caracterizados por fuertes potenciales de oxidación y reducción respectivamente. En vez de ser inyectados al electrolito para manejar las reacciones redox, estos huecos y electrones pueden oxidar y reducir al mismo semiconductor y causar descomposición. Esta posibilidad es un problema serio para dispositivos fotoelectroquímicos prácticos debido a la fotodescomposición del electrodo dejándolo inservible en muy corto tiempo.

El modelo más sencillo para la estabilidad del electrodo ha sido presentado por Gerischer, Bard y Wrighton. El potencial redox de las reacciones de descomposición de oxidación y reducción son calculadas y colocadas en diagramas de nivel de energía. Las posiciones relativas de las reacciones de descomposición son comparadas con aquellas reacciones redox deseadas en el electrolito y con las bandas de valencia y conducción de los semiconductores. La estabilidad termodinámica absoluta de los electrodos se asegura si el potencial redox de la reacción de descomposición de oxidación de los semiconductor se encuentra por debajo de la banda de valencia (que tenga un valor más positivo en la escala del electrodo estándar de calomel), y si el potencial redox de la reacción de descomposición de reducción se encuentra arriba de la banda de conducción (un valor más negativo de la escala estándar de calomel). O sea que, uno o ambos potenciales de las reacciones de descomposición de oxidación y

reducción del semiconductor se encuentren contenidas en la banda prohibida, resultando ser entonces, termodinámicamente posible. La estabilidad del electrodo entonces depende de la competencia entre reacciones de descomposición del semiconductor termodinámicamente posible y reacciones redox termodinámicamente posibles en el electrolito. Esta competencia está gobernada por la cinética relativa de los dos posibles tipos de reacciones. Parece que las reacciones redox favorecidas más termodinámicamente también son favorecidas cinéticamente, así estas reacciones predominan. El origen de este efecto ha sido generalmente atribuido a la existencia de estados superficiales dentro de la banda prohibida del semiconductor. Estos estados superficiales permiten a los huecos minoritarios fotogenerados en electrodos tipo-n subir a los niveles redox más grandes, donde este efecto ha sido usado para estabilizar los electrodos semiconductores por establecer un par redox en el electrolito con un potencial redox más negativo que el potencial de descomposición de oxidación (o más positivo que el potencial de reducción), tal que esta reacción redox del electrolito ocurre preferentemente a la reacción de descomposición.

UNA ANALOGIA PARA SEMICONDUCTORES AMORFOS [16].

Las dos principales diferencias entre el semiconductor monocristalino y el amorfo son:

- 1.- En el sólido amorfo la banda de conducción se encuentra desordenada, asegurando por esto que los electrones tendrán mucho menos movilidad que en el caso de los sólidos monocristalinos, haciendo que la velocidad de los electrones disminuya.
- 2.- La segunda diferencia se indica en la figura 2.7 por un gran número de interconexiones localizadas entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que los átomos están distribuidos de una forma aleatoria.

Cuando el semiconductor es impurificado, las uniones interatómicas se vuelven ligeramente diferentes, generándose niveles localizados ya sea por especies donadoras o aceptoras entre la banda de valencia y la banda de conducción.

También la temperatura afecta la conductividad. A temperaturas bajas, la conductividad eléctrica disminuye tanto en un monocristal como en un policristal. A temperaturas altas, la conductividad aumenta ligeramente para un monocristal pero no en un semiconductor amorfo y a temperaturas mas altas, los electrones en la banda de conducción son generados en ambos tipos de materiales, sin embargo, en sólidos amorfos la movilidad es menor sobre la banda de conducción debido al gran desorden que existe ya que el cristal no tiene una forma específica. Así, la conductividad en los semiconductores amorfos es frecuentemente

menor que los correspondientes a sólidos cristalinos.

Otra diferencia entre cristalinos y amorfos es también su apariencia analógica. La suma de más niveles de impurezas localizadas para un semiconductor amorfo no afecta apreciablemente la conductividad del material. La simple adición de impurezas une sus electrones de valencia y forma niveles localizados entre la banda de valencia y la de conducción. En el caso de un semiconductor cristalino, uno de ellos cede al otro la adición de mas centros donadores o aceptores, cambiando en forma apreciable la conductividad eléctrica del sólido.

En la figura 2.7 se muestra la analogía de un semiconductor amorfo del lado derecho, mientras el sólido cristalino se encuentra a la izquierda. En el caso del semiconductor amorfo se localizan un gran número de interconexiones, así como niveles de impurezas entre la banda de valencia y la banda de conducción.

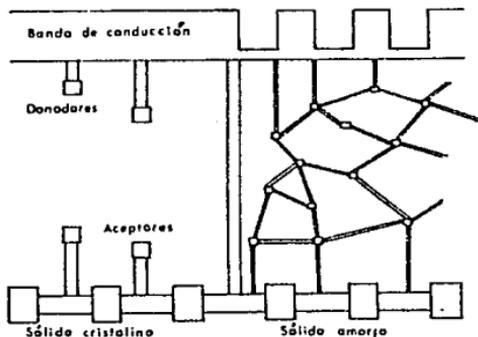


Fig. 2.7 Analogía de un semiconductor amorfo (a la derecha), comparado con un sólido cristalino (a la izquierda).

CAPITULO TERCERO

METODOS DE ANALISIS

SINTERIZADO (17).

Se llama sinterización al proceso de unión de los polvos finos o fibras en cuerpos de mayor o menor densidad. Usualmente este proceso está acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductilidad y en muchos casos, de la densidad. Con frecuencia la sinterización es el método de fabricación más sencillo y económico. Las técnicas de polvo, utilizadas comúnmente en cerámica, también se emplean ordinariamente en el caso de algunos metales, y comienzan a usarse en los polímeros.

La sinterización se realiza por un transporte de masa por flujo viscoso, evaporación y condensación, o de difusión por una variedad de caminos.

Son muchas las variables que influyen en la conducta de las partículas de polvo durante la sinterización. Primeramente, la adaptabilidad de un material dado a la fabricación por sinterizado depende de las propiedades de el polvo, de modo de manufactura, y desde luego, de si el material puede obtenerse en esta forma. Las propiedades de los polvos de importancia en este punto son: el tamaño, la distribución de tamaños, la forma, la compresibilidad, la pureza y la densidad aparente. Muchas de estas propiedades se hallan ligadas al procedimiento de fabricación del polvo. Tanto los polvos metálicos como los no metálicos pueden obtenerse por fractura mecánica y molienda si el material es suficientemente quebradizo.

La preparación del sinterizado comprende el prensado y consolidación del polvo a fin de colocar las partículas adyacentes

en contacto íntimo y la rotura de las capas superficiales. Durante la operación normal de prensado deben tomarse en cuenta muchas variables tales como el nivel de presión, la fricción causada en las paredes del dado, las tensiones de la expulsión, y las características del endurecimiento por trabajo.

La sinterización de un material ordinariamente produce muchos cambios en sus propiedades. En los metales, aumenta la conductividad, resistencia y ductilidad; el incremento de la densidad está condicionado a los detalles de la preparación. Un decremento en la densidad usualmente está relacionado con los gases atrapados en la superficie del polvo o la descomposición de los lubricantes encerrados en los poros internos. En los compactos que contienen dos componentes, se produce una expansión, en ocasiones, como resultado de la difusión de la porosidad. El cambio de propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación del tamaño, forma y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxima a un punto en el que se produce un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material básico.

FORMAS EN LOS SÓLIDOS (18).

La mayoría de los sólidos presentan detalles estructurales significativos en una escala considerablemente mayor que las dimensiones atómicas o moleculares. Estos detalles dependen de las formas de los diferentes agregados atómicos y moleculares, cristalinos y no cristalinos, llamados fases, y de sus distribuciones espaciales. La forma y la distribución de las fases son características importantes de los sólidos. Pero no son caracte-

rísticas estáticas, sino que pueden ser alteradas mediante tratamientos térmicos y mecánicos. Esta alteración de las estructuras, formas y distribución de las fases, hecha con fines específicos, recibe el nombre de procesado.

La manifestación más obvia del orden cristalino en escala macroscópica o microscópica es, posiblemente, la forma de un monocristal crecido libremente. Estos crecen según formas geométricas, aunque muchas veces sufren fractura a lo largo de planos atómicos determinados, en un proceso llamado clivaje (Fig 3.1).

Un sólido también puede estar formado por un agregado de cristales de diferentes orientaciones y ser entonces un policristal. Los cristales individuales en un agregado policristalino se llaman granos; y las imperfecciones superficiales que separan granos vecinos son llamadas límite de grano como se muestra en la fig. 3.2 . Los límites de grano son a veces lo suficientemente imperfectos como para dispersar la luz y entonces aparecerán líneas oscuras en la microestructura.

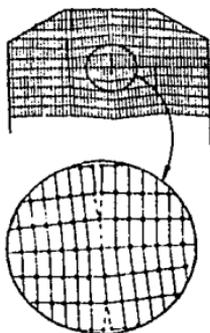


Fig. 3.1 Monocristal con fractura.

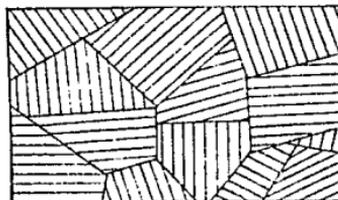


Fig. 3.2 Policristal formado por granos.

RAYOS X (101).

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos. Actualmente, el trabajo de difracción de rayos X es de principal importancia para la elucidación de las estructuras de productos naturales tan complejos como esteroides, vitaminas y antibióticos.

La difracción de rayos X proporciona también un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse una coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia, puede suponerse su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios, como, por ejemplo, el porcentaje de grafito en una mezcla de grafito y carbón vegetal.

Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo. En tal forma, el enorme número de

pequeños cristallitos se orienta en todas las direcciones posibles; así, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamento interplanar. Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse en forma apropiada.

pequeños cristallitos se orienta en todas las direcciones posibles; así, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamento interplanar. Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse en forma apropiada.

MEDIDAS ELECTRODICAS (11).

Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, y se diferencian por sus características operacionales. La estimación de estas características operacionales, permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para dilucidar la cinética de una determinada reacción, por lo que se darán algunas características de determinados métodos electroquímicos experimentales.

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema electrodicco y un circuito eléctrico exterior, incluido el aparato de medida. El sistema electrodicco consiste en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo situado en un compartimento separado y conectado a la célula mediante un puente salino como se muestra en la Fig. 3.3

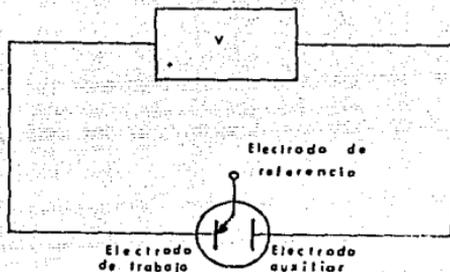


Fig. 3.3 Sistema de tres electrodos.

El electrodo de referencia debe tener un potencial estable, reproducible y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante.

Con el paso de la corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la disolución. La caída óhmica de potencial depende de la resistencia de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Para eliminar la caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy próximo al electrodo de trabajo. La caída óhmica de potencial también se puede corregir mediante procedimientos instrumentales, consistentes en compensar la caída de potencial enviando al circuito polarizante un potencial adicional numéricamente igual a dicha caída.

La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y, naturalmente, de las características del sistema. En general, pues, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la densidad de corriente y el potencial.

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema eléctrico es sencillo. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada, y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica. El dispositivo que se utiliza como fuente de alimentación para controlar automáticamente la perturbación impuesta al sistema en estudio se denomina potencióstato y consiste en un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos entradas (Fig 3.4).

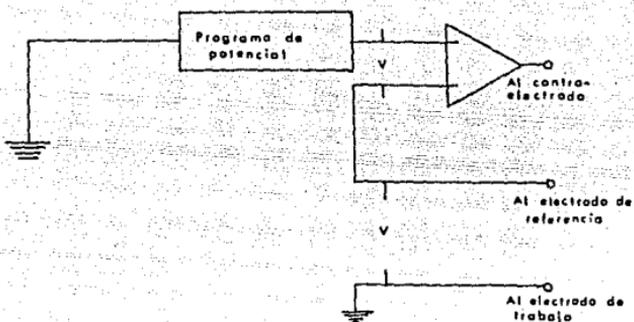


Fig. 3.4 Potenciostato, esquema y diferencias de potencial entre los distintos terminales.

MÉTODOS ESTACIONARIOS.

Cuando se impone al electrodo un potencial o una corriente constantes se observa, respectivamente, una variación con el tiempo de la corriente o del potencial resultantes. Es frecuente que se alcancen valores estacionarios, al cabo de un cierto tiempo, es decir, que la intensidad de corriente o el potencial permanecen constantes. En estas condiciones se obtiene una relación entre los valores estacionarios de la densidad de corriente y de la sobretensión, y la curva correspondiente se denomina curva de polarización estacionaria. Para establecer las curvas de polarización estacionarias, se pueden emplear 2 métodos directos. El primero, llamado método potencioestático, consiste en fijar el potencial del electrodo de trabajo, cuyo valor permanece constante durante el ensayo, y registrar la intensidad de corriente corres-

pendiente en estado estacionario. La curva resultante se conoce como curva potenciostática. En el segundo, denominado método galvanostático, se opera a corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto a un electrodo de referencia. La curva correspondiente se llama curva galvanostática.

El método indirecto, llamado también método de interrupción, se suele emplear para el estudio de sistemas que presentan altas caídas óhmicas de potencial.

MÉTODOS NO ESTACIONARIOS.

Mediante los métodos no estacionarios se puede estudiar la evolución del sistema hacia el estado estacionario. Para ello se sigue la variación de un parámetro eléctrico con el tiempo, mientras el otro está sujeto a una determinada función del tiempo, previamente programada. En general, el empleo de métodos no estacionarios es conveniente cuando la reacción de transferencia de carga tiene acoplados procesos de adsorción o reacciones químicas. Los métodos no estacionarios para el estudio de los procesos de electrodo son bastante numerosos. Estos se dividen en tres tipos y solo serán mencionados.

- 1.- Métodos potenciostáticos.
- 2.- Polarografía.
- 3.- Métodos galvanostáticos.

A su vez, dentro de los métodos potenciostáticos se encuentran:

- a) Cronoamperometría.
- b) Cronocoulombimetría.

c) Cronoamperometría de impulso doble de potencial.

d) Cronoamperometría cíclica.

e) Voltametría de variación lineal.

f) Voltametría cíclica.

Dedicándole especial atención a la voltametría cíclica ya que se trata de la técnica empleada en este trabajo.

VOLTAMETRIA CICLICA (20, 21, 22).

La voltametría cíclica es frecuentemente el primer experimento realizado en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o una superficie de electrodo. Es un método simple y directo para medir el potencial formal de una media reacción cuando la forma oxidada y la reducida permanecen estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamperograma (curva de corriente vs potencial). También se utiliza para obtener constantes de formación, algunas veces conocer el número de electrones transferidos por molécula de reactivo así como valores de constantes de rapidez.

Este análisis se basa en el barrido de un intervalo de potenciales, para un electrodo de trabajo inmerso en una solución compuesta por el disolvente, el electrolito soporte y el par redox en estudio. El electrolito soporte que forma parte de la disolución representa una especie extraña al par redox en estudio que puede afectar a la estructura de la doble capa electroquímica y entrar en competencia con la especie electroactiva. Además, el electrolito está presente para suprimir la migración de reactivos y productos cargados, por lo cual este debe ser inerte y estar en concentraciones de 10 a 20 veces mayor que el par redox. Esta solución estará sin agitar y se medirá la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado contra uno de referencia como el de calomel o el de Ag-AgCl.

El potencial controlado que se aplica a los dos electrodos se

considera la señal de excitación. Esta señal es un barrido lineal de potencial con una forma de onda triangular, que barre el potencial del electrodo entre dos valores (Fig 3.5), los cuales, al igual que la velocidad de barrido, pueden ser modificados según se necesite en el experimento.

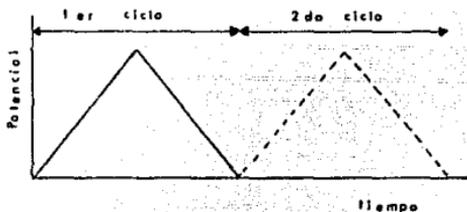


Fig. 3.5 Barrido lineal de potencial

La corriente que se mide puede ser considerada la señal de respuesta a la señal de excitación de potencial.

El rango de potenciales se escoge para evitar que el disolvente se descomponga por electrólisis.

En el voltamperograma el potencial del electrodo de trabajo cambia linealmente con el tiempo, comenzando con un potencial donde no ocurre ninguna reacción y moviéndose hacia potenciales donde sí ocurran, ya sea la oxidación o la reducción del soluto. Después de atravesar la región de potencial en la cual ocurran una o más reacciones en el electrodo, la dirección del barrido lineal se invierte. Este tipo de información juega una parte integral en muchos de los acercamientos dirigidos hacia la conversión de la energía solar y ayuda a el estudio sobre catálisis.

El barrido se activa a un potencial inicial dirigido a potenciales positivos, y cuando se obtiene la respuesta de una pequeña corriente, significa que empieza la oxidación (Fig 3.6). La corriente se incrementa como se va incrementando la rapidéz de oxidación, hasta llegar a un máximo llamado pico anódico.

El pico anodico resulta de la competencia de dos factores, el incremento en la rapidéz de oxidación y el desarrollo de una capa delgada a través de la cual el reactivo se debe difundir.

A potenciales más grandes que el potencial correspondiente al pico anódico, la concentración del reactivo sin reaccionar (especie reducida) en la superficie del electrodo es pequeña comparada con la concentración en el seno de la solución y la corriente que es controlada solo por la rapidéz de difusión de la especie reducida al electrodo empieza a decrecer (difusión de corriente controlada).

La dirección del barrido se invierte y la corriente de difusión de oxidación controlada continúa hasta donde ocurre la reducción neta. Se obtiene un pico catódico por las mismas razones que se forma el pico anódico y la concentración de la especie oxidada en la superficie del electrodo se hace pequeña mientras la corriente está limitada por la rapidéz de regreso de esta especie desde el seno de la solución al electrodo. Con objeto de obtener la verdadera corriente de difusión de una sustancia, se debe hacer una corrección para la corriente residual. El método más confiable para hacer esta corrección es el de evaluar por separado la corriente residual del electrolito soporte solo.

De lo que se puede observar que la corriente depende de dos pasos:

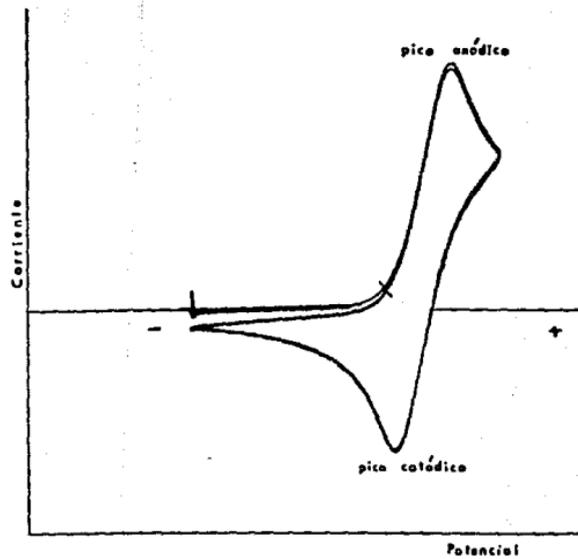


Fig. 3.6 Voltamperograma

- 1) del movimiento de material electroactivo hacia la superficie
- 2) de la reacción de transferencia del electrón.

Se puede obtener el número de ciclos que se desee y frecuentemente hay muy poca diferencia entre el primero y los demás barridos, sin embargo los cambios que aparecen en los ciclos repetitivos son clave importante para penetrar en la información acerca de los mecanismos de reacción.

Existen reacciones reversibles e irreversibles. Por reversible los electroquímicos quieren decir que la reacción es lo suficientemente rápida para mantener las concentraciones de las formas oxidadas y reducidas en equilibrio una con otra, en la superficie del electrodo. En la irreversibilidad, las reacciones dan productos que no pueden ser reciclados electroquímicamente hacia reactivos.

Los equipos más modernos usan celdas de tres electrodos, en el que un contraelectrodo o electrodo auxiliar proporciona la corriente que se necesita en el electrodo de trabajo. Por tanto no hay flujo de corriente en el electrodo de referencia y su potencial permanece constante. Un sistema de tres electrodos permite minimizar los errores de voltajes debido a la caída óhmica a través de la solución por el hecho de colocar el electrodo de referencia cercano a la superficie del electrodo de trabajo.

CAPITULO CUARTO

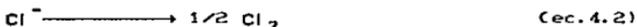
PROPIEDADES DEL DISULFURO DE TUNGSTENO

DISULFURO DE TUNGSTENO.

El material seleccionado para su estudio como electrodo semiconductor es el disulfuro de tungsteno, debido a que existen artículos que muestran a los dicalcogenuros de metales de transición y en especial al fotoánodo de WS_2 tipo-n, como materiales eficientes para el uso de celdas fotoelectroquímicas ya que son capaces de realizar la fotoelectrólisis del HI (ec. 4.1) [23]

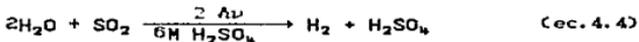


sin ninguna otra fuente de energía que la luz visible, además de realizar la foto-oxidación de halógenos tanto en medio acuoso como en medio no acuoso (ec. 4.2 y 4.3)



con eficiencias mayores de 6.9% y 12% respectivamente en medio acuoso y eficiencias menores en medio no acuoso [23].

El WS_2 también es capaz de realizar el proceso de oxidación del SO_2 (ec 4.4)



con una eficiencia de conversión $\cong 8\%$ [24].

Pero el WS_2 utilizado en la referencia anterior tiene una estructura monocristalina y ha sido caracterizado como un semiconductor tipo-n (con banda prohibida aproximada de 1.3 e.v.).

Existen también referencias acerca de 3 diferentes tipos de

electrodos policristalinos de WS_2 preparados por una reacción sólido-gas de H_2S con tungsteno metálico o película de óxido de tungsteno a una $T > 330^\circ$. El comportamiento de los electrodos fue probado por medio de la voltametría cíclica en oscuro y bajo iluminación. Todas las muestras obtenidas tienen comportamiento fotoelectroquímico del tipo-p (25).

Ahora bien el presente trabajo pretende obtener información experimental del semiconductor WS_2 con una estructura policristalina y una pureza del 99%.

A continuación se hace un reporte sobre las propiedades físicas del disulfuro de tungsteno y formas de obtención.

Aunque se encuentra en la naturaleza, generalmente se prepara por calentamiento de polvo de tungsteno con azufre a $900^\circ C$ o bien fundiendo una mezcla íntima de carbonato potásico puro y anhídrido con flores de azufre y trióxido de tungsteno, o por la acción del calor sobre el trisulfuro de tungsteno al abrigo del aire (26,27).

Como una forma de preparación es por medio del polvo de tungsteno, se dará la referencia de la producción nacional de éste (Tabla 4.1).

Los estados en donde se encuentran yacimientos de tungsteno son: Sinaloa, Durango, Chihuahua, Sonora y Baja California Norte (28).

[Tabla 4.11

PRODUCCION NACIONAL DE TUNGSTENO ¹ (28)

AÑO	Vol. (toneladas en contenido metálico)	VALOR ² (MILES DE PESOS)
1977	191	69,397
1978	234	76,736
1979	252	82,062
1980	266	87,043
1981	263	85,884
1982	191	96,920
1983	186	181,486
1984	274	382,445
1985	282	467,592

1) El 99% de la producción corresponde a W en concentrados y el 1% en mineral.

2) Calculado con base en los precios proporcionados por empresas productoras.

Las principales empresas productoras en el país, hasta el período de 1985 son las siguientes: Tungsteno de Baviácora, S.A., Cia. Minera la perla, S.A. de C.V y Galas Acosta Lucas (28). Aunque se desconoce si estos elaboran el WS₂.

El precio del WS₂ (29) reportado en 1990 es de:

\$60,000.00 —————→ 50 gr

\$430,000.00 —————→ 500 gr

Como mineral se le conoce como Tungstenita (PM. 247.98). Terrosa o laminada con color y raya gris plomo obscuro, blando

(dureza de 2.5), con peso específico a 10°C de 7.5, punto de fusión por encima de 1480°C, pero calentandolo en presencia de aire se oxida a WO_3 , ya que su estabilidad térmica en aire es aproximadamente de 400°C. Relativamente inerte, irritante, insoluble en agua, ácido clorhídrico, Alkali y solventes orgánicos o aceites. Puede ser atacado por gas flúor y ácidos sulfúrico y fluorhídrico calientes. Arde si se le calienta en contacto con el aire, y en ausencia del aire pierde azufre sin fundirse [30, 31, 32, 33, 34].

Con respecto a la toxicidad del WS_2 no hay información pero se hablará en general de los compuestos de tungsteno.

Los compuestos de tungsteno son considerados algo más tóxicos que los de molibdeno. Sin embargo, industrialmente, estos elementos no constituyen un importante peligro de salud.

La alimentación de 2, 5 y 10% a la dieta como tungsteno metálico sobre un período de 70 días, no muestra efectos marcados sobre el crecimiento de las ratas, midiéndose en términos de ganancia en peso. Recientes estudios indican serios efectos de toxicidad siguiendo la inhalación o ingestión de varios compuestos de tungsteno, aunque grandes exposiciones de polvo ó la ingestión de grandes cantidades de los compuestos solubles aumenta la velocidad de mortalidad en animales [35].

Sus usos más frecuentes son como lubricante y pudiera usarse en la fabricación de lápices, ya que al sujetarse a compresión adquiere un brillo metálico que mancha el papel.

Se encuentra en la mina Emma, condado Salt Lake, Utah [30].

Cristalográficamente existen 2 tipos de espectros del WS_2 dependiendo de la forma del cristal, ya sea hexagonal o

rombohédrica [Tabla 1 y 2].

Tabla 1.

					W ₂					
d	0.10	0.20	0.47	0.10	Temperatura Superior					
L/L	100	33	33	100	(Temperatura)					
Red. CatNo	1.15401	Filter No	Doc.							
Cat. all	L/L DIFFRACTIONER				d Å	L/L	hkl	d Å	L/L	hkl
Red. NOS	CIRCULAR 377, B (1973)				3.089	10	002	1.1756	8	200
					2.731	23	100	1.1271	8	100-10
					2.441	33	101	1.0918	8	118
					2.458	8	102	1.0903	8	0-0-18
Sym. Monoclinic					2.372	33	104	1.0618	8	210
No. J.154					2.0606	12	006	0.7726	8	1-1-10
a					1.8335	16	105	0.7524	8	210
b					1.4933	1	106	0.7117	8	200
c					1.5763	16	110	0.721	8	202
β					1.5618	8	006	0.7161	8	1-0-10
D, g/cm ³					1.5188	14	112	0.690	8	0-0-18
F ₀₀₂					1.4827	8	107	0.690	8	2-0-11
F ₁₀₀					1.4673	8	114	0.658	8	1-1-10
F ₁₁₀					1.4338	8	200			
F ₁₀₁					1.3575	8	801			
F ₁₁₁					1.3643	8	108			
F ₁₁₂					1.3536	8	118			
F ₁₁₃					1.3363	8	0-0-10			
F ₁₁₄					1.3215	8	108			

Sample made at the NOS by combination of the elements in a sealed fused silica tube at 902°C. Spinel, small amount of La₂O₃, SiO₂, CaO, Cu, Mn, Pb. Red. structure type. Pattern made at 25°C.

Tabla 2.

					W ₂					
					Temperatura Superior					
					Temperatura-JR					
Red. CatNo	1.15418	Filter No	d-sp D.S. 573							
Cat. all	Em. Visual				d Å	hkl	d Å	hkl	d Å	hkl
Red. Wilson, P.	Department of Geology and Geophysics, Calgary, Canada, Private Communication (1964)				2.037	80	189	0.8770	5	021
					1.662	20	107	0.8190	2	118
					1.743	5	018	0.7928	5	021
					1.713	50	110			
					1.712	50	110			
					1.728	70	102			
					1.704	15	018			
					1.396	23	021			
					1.302	2	024			
					1.279	2	205			
					1.251	23	119			
					1.211	5	2015			
					1.187	2	0115			
					1.102	40	112			
					1.019	2	201			
					1.027	23	211, 22			
					1.006	1	114			
					0.998	2	125			
					0.969	10	112			
					0.915	10	202			
					0.9011	10	211			

Specimen from Emma Current Mine, Salt Lake County, Utah, U.S.A. Royal Ontario Museum Min No. NOS. Red. structure group F_{2h}-2 (NO 111.35) PSC hR3.

CAPITULO QUINTO

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Sustancias: Disulfuro de tungsteno con grado de R. A.

Tubo de vidrio, alambre de cobre, pintura de plata, resina epoxi, silicón.

Un electrodo de referencia de Ag-AgCl

Electrodo de platino

Tanque de N₂

Equipo: Prensa

Horno Eurotherm Carbolite Furnaces STF

Un potencióstato-galvanostato PAR-173

Un programador universal PAR-175

Un registrador graficador BAS X-Y recorder

Lampara de X_o de 150 watts modelo 6253 alimentada por una fuente de poder universal de 75-2000 watts modelo 8500 conectada a un regulador marca SOLA de 3 kV.

Desarrollo.

1.-Se fabricarán pastillas de WS₂ con 1 gr. de muestra en una prensa, probando diferentes presiones y encontrando la optima a la cual se sacan las mejores pastillas. Se realizan estas en un molde que opera a vacío para obtenerlas lo mas compactas y sin huecos.

2.-Obtenidas éstas, se someterán a un sinterizado a diferentes condiciones de temperatura y tiempo como se muestra en

la tabla 5.1.

	tiempo 1	tiempo 2
T ₁ (1000 °C)	1 hr.	2 hr.
T ₂ (900 °C)	1 hr.	2 hr.
T ₃ (800 °C)	1 hr.	2 hr.
T ₄ (700 °C)	1 hr.	2 hr.
T ₅ (600 °C)	1 hr.	2 hr.

TABLA 5.1

El sinterizado se realizará bajo atmósfera de N₂ ya que el WS₂ se oxida a WO₃ a 400 °C en presencia de aire. Después las diferentes pastillas obtenidas serán analizadas por medio de Rayos-X para obtener el espectro resultante y ver que no se hayan oxidado las muestras.

3. - Sinterizadas ya las pastillas, se fabrican los diferentes electrodos uniendo la pastilla a un alambre de cobre (descubierto solamente de los extremos) con pintura de plata, y como la unión no es fuerte, se sella con resina epoxi. Se introduce el cable al tubo de vidrio y se cubre la unión del tubo y la pastilla con silicón, tratando de dejar solamente una cara descubierta como se muestra en la Fig 5.1

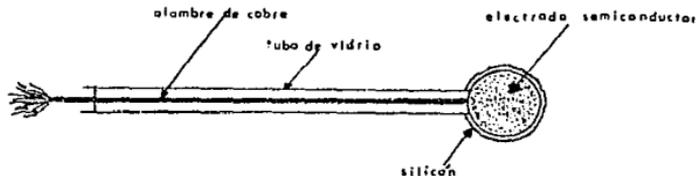


Fig. 5.1 Electrodo

La cubierta de silicón debe ser muy buena para que no se introduzca la solución al hacer las pruebas. Se debe dejar reposar 24 hrs. para que seque el silicón.

4. - Se buscará el electrolito soporte que se utilizará en la voltametría cíclica y para el cual el electrodo sea inerte e insoluble, haciendo diferentes pruebas de solubilidad.

5. - Como primer paso se trabajará con un electrodo metálico para comparar el tipo de voltamograma resultante con el electrodo semiconductor y para conocer el manejo del potencióstato galvanostato. Este electrodo se usará en un electrolito soporte de KCl 1 M. y un par redox de $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ con 0.05 M respectivamente. El electrodo metálico será de PL, contraelectrodo de Cu y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las curvas se harán a diferentes velocidades.

6. - Una vez encontrado el electrolito soporte, se procederá a hacer las diferentes corridas en el potencióstato, de la siguiente manera:

Con electrodo de referencia de Ag-AgCl y contra-electrodo de PL

a) Electrodo de WS_2 + electrolito soporte en oscuro

b) Electrodo de WS_2 + electrolito soporte iluminado

como referencia y

c) Electrodo de WS_2 + electrolito soporte + par redox oscuro

d) Electrodo de WS_2 + electrolito soporte + par redox iluminado

Antes de hacer cada corrida se burbujeará N_2 por 5 minutos para evitar problemas con el oxígeno.

CAPITULO SEXTO

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.

1. - El material resultó ser muy pegajoso dentro de la prensa al someterlo a presión por lo que fue necesario separarlo del empastillador por medio de papel encerado y así las pastillas salieron fácilmente.

Las presiones utilizadas fueron 20, 30, 40 y 50 Kg/cm², a todas ellas las pastillas salían bien, entonces se escogió arbitrariamente la presión a usar siendo de 50 Kg/cm².

2. - Por otro lado se mandaron analizar los diez diferentes pastillas sinterizadas y una sin sinterizar al departamento de rayos X, obteniendo los diferentes espectros de difracción se observó que la pastilla no sinterizada se asemejaba a el WS₂ en su forma hexagonal, y de las pastillas sinterizadas la que mas se le parecía fue la pastilla de 600 °C con 2 hrs. La de 1000 °C con 2 hrs. resultó ser la más diferente, esto se le atribuía a que como el WS₂ se oxida a 400 °C y aunque el sinterizado se hizo con atmosfera inerte de N₂ resulta que este no es totalmente puro y puede contener cantidades pequeñas de O₂. Al compararlo con diferentes espectros parcialmente oxidados, se concluyó que sí, efectivamente se había oxidado parcialmente esta pastilla.

4. -Se hicieron diferentes pruebas de solubilidad para encontrar el electrolito soporte a usar con diferentes electrolitos acuosos y uno no acuoso al observar que todos los

acuoso daban respuesta grande de corriente. El electrolito no acuoso fué el Et_4NBr 0.1 M en CH_2CN con un pseudo electrodo de referencia de Ag y contraelectrodo de PL, pero el electrodo reaccionó tornandose de un color café obscuro sobre la superficie y un color amarillo tenue en la solución, por lo que se descartó.

Los electrolitos acuosos fueron:

NaCl , KCl , NaOH , HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S , $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$, Na_2HPO_4 y NaHCO_3 todos a una concentración de 1 M., resultando ser el mejor el NaHCO_3 1M por dar menos respuesta de corriente debida a la doble capa (corriente no faradaica) y por ser inerte. Pero al cambiar la concentración a 0.5 M resultó ser mejor, por lo que será el electrolito a usar el NaHCO_3 0.5 M.

5.-Los voltamogramas obtenidos a diferentes velocidades para el electrodo metálico se muestran en la Fig 6.1 que como ya se dijo utiliza el par redox de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.05 M respectivamente y electrolito soporte de KCl 1 M. Estas fueron hechas con un rango de potenciales de +0.5 a -0.2 V., una sensibilidad de 10 mA, dirección de barrido negativa y una escala en el graficador de $x=0.1$ y $y=0.1$ V/cm. El electrodo metálico fue de PL, contraelectrodo de Cu y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los parámetros mas importantes en la voltametría cíclica son las magnitudes del pico de corriente anódica (i_{pa}), el pico de corriente catódica (i_{pc}), el pico de potencial anódico (E_{pa}) y el pico de potencial catódico (E_{pc}). Estos parámetros están marcados en la Fig. 6.1a.

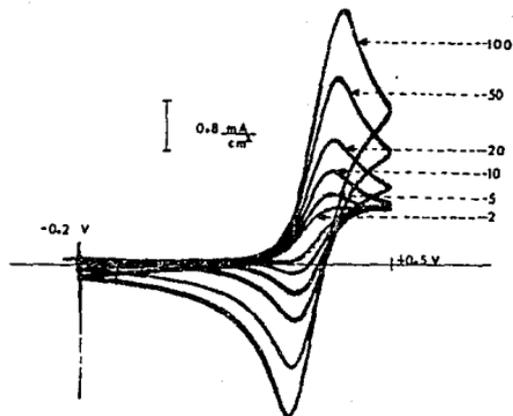


Fig. 6.1 VOLTAMGRAMA PARA EL ELECTRODO METALICO DE Pt.
EN KCL 1M + PAR REDOX 0.1M
A DIFERENTES VELOCIDADES EN mV/s
DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO.

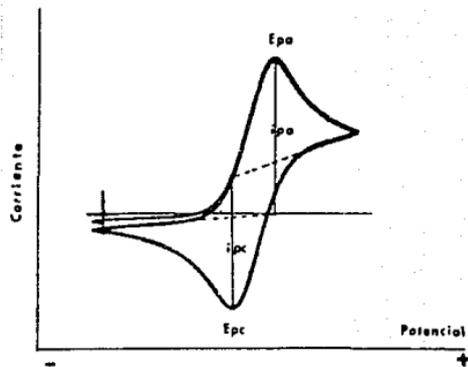


Fig. 6.1a Parámetros de la voltametría
cíclica

6.-Se hicieron los voltamogramas de los diferentes electrodos de la siguiente forma:

- a.- En oscuro con el electrolito soporte
- b.- Iluminado con el electrolito soporte
- c.- En oscuro con el electrolito soporte + $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 0.05 M.
- d.- Iluminado con el electrolito soporte + $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 0.05 M. y con burbujeo de N_2 al comienzo de cada barrido.

El rango de voltaje fue de +1.1 a -1.1, con una velocidad de 50 mV/s, una escala en el graficador de $x = 0.25$, $y = 0.5$ V/cm, una dirección de barrido negativa y una sensibilidad de 10 mA.

Al compararlos se observa que los electrodos que tienen una respuesta diferente en la zona de oxidación, bajo iluminación con el $K_4Fe(CN)_6$ son el de 600 °C y el de 1000 °C ambos con dos horas de sinterizado (como se muestra en las figuras 6.2, 6.2a, 6.3 y 6.3a)

Siendo los dos casos extremos de muestras, el mas y menos puros y además resultando ser los que presentaban mas cambios en la zona de oxidación, se decidió usarlos en los pasos posteriores.

SEGUNDA PARTE.

Se trabajó de la siguiente forma:

- a.- En oscuro el electrodo con el electrolito soporte
 - b.- Iluminado el electrodo con el electrolito soporte
 - c.- Oscuro el electrodo con el electrolito soporte + par redox
 - d.- Iluminado el electrodo con el electrolito soporte + par redox
- El par redox que se utilizó fue el $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ con una concentración de 0.025 M para cada especie, con burbujeo de N_2

Fig. 6.2, 6.2a, 6.3 y 6.3a

VOLTAOGRAMAS

LINEA CONTINUA - OSCURO

LINEA DISCONTINUA - ILUMINADO

$v = 50 \text{ mV/s}$

DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO

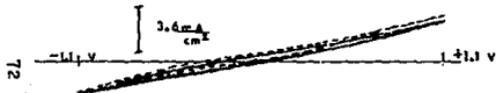


Fig. 6.2 ELECTRODO 600°C - 2hr
EN NaHCO_3 0.5 M.

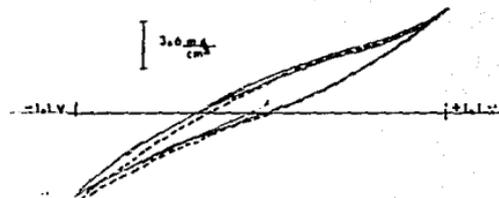


Fig. 6.3 ELECTRODO 1000°C - 2hr
EN NaHCO_3 0.5 M.

73



Fig. 6.2a ELECTRCDO 500°C - 2hr
EN NaHCO_3 0.5 M. + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M.

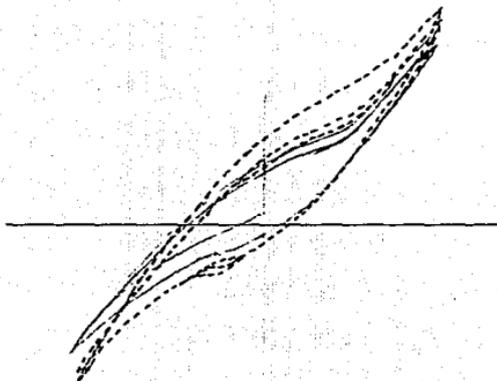


Fig. 6.3a ELECTRCDO 1000°C - 2hr
EN NaHCO_3 0.5 M. + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M.

al comienzo de cada barrido. Todos los voltamogramas con dirección de barrido negativo.

ELECTRODO DE 600 °C- 2 HRS.

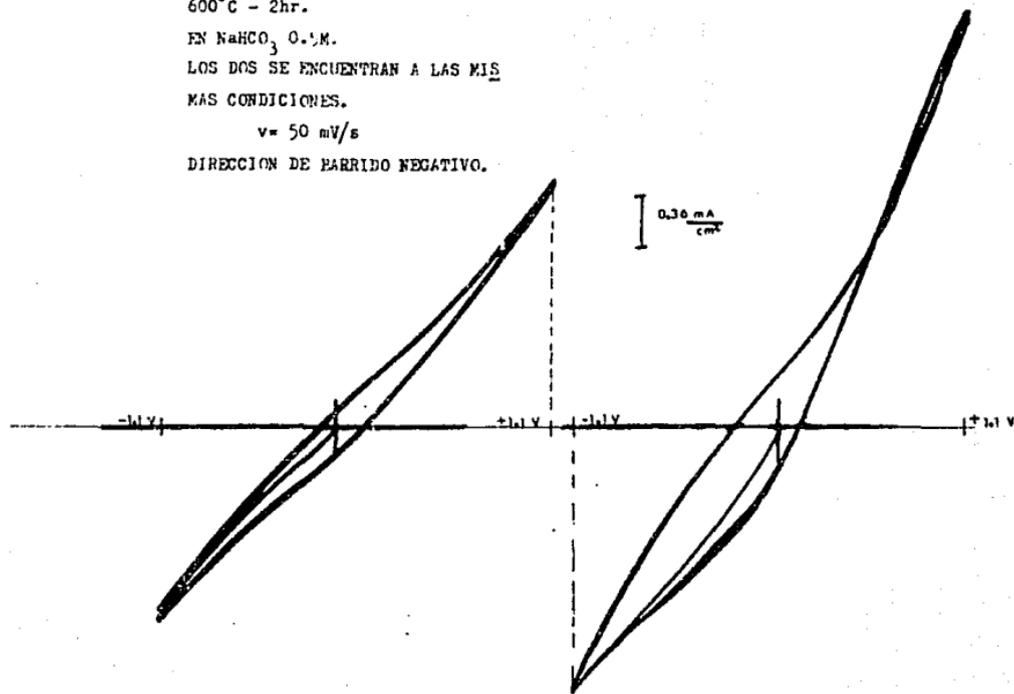
Se trabajo a una $v = 50 \text{ mV/s}$ y con una escala de $x = 0.25 \text{ V/cm}$ y $y = 0.5 \text{ V/cm}$, desde un voltaje de -1.1 a -1.1 y sensibilidad de 1 mA .

El electrodo se sometió a cambios en la iluminación. Estando barriendo un ciclo en oscuro, se iluminaba de repente para ver si de alguna manera afectaba a la respuesta de corriente. Los cambios se efectuaron en diferentes partes del barrido (tanto en la zona de oxidación como en la de reducción) y no hubo ningún cambio. También se realizó en forma contraria, ó sea, se iluminaba y de repente se apagaba la fuente. El trayecto del barrido no cambiaba.

Pero habiendo corrido un voltamograma, y repitiéndolo después, se observaba que aunque tenían las mismas condiciones de operación, había diferencia de resultados (Fig 6.4). Por lo que se decidió barrer varios ciclos, después de lo cual se observó que el voltamogramas cambiaba en la zona de reducción (Fig 6.5), de lo que se concluyó que el material se iba acumulando de energía con respecto al tiempo.

Se pensó en estudiarlo con otras condiciones para observar el efecto de la iluminación. Barrer un ciclo en oscuro y detenerlo en un cierto potencial. Como los cambios se observaban en la zona de reducción, el voltaje para detenerlo fué aproximadamente -0.89 V . a una escala de $x = 0.25$ y $y = 0.25 \text{ V/cm}$, sensibilidad de 1 mA y un intervalo de $+1.1$ a -1.1 volts, sin importar que no se

Fig. 6.4 VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO
600°C - 2hr.
EN NaHCO_3 0.1M.
LOS DOS SE ENCUENTRAN A LAS MIS
MAS CONDICIONES.
 $v = 50 \text{ mV/s}$
DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO.



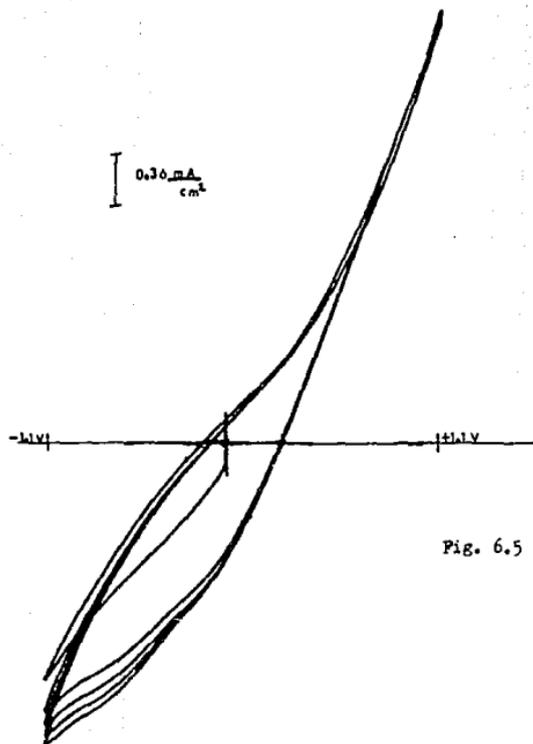


Fig. 6.5 VOLTAMOGRAFIA VARIOS CICLOS
PARA EL ELECTRODO $600^{\circ}\text{C} - 2\text{hr}$
EN NaHCO_3 0.5M + PAR REDOX 0.05M
 $v = 50 \text{ mV/s}$
DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO

observara la respuesta en la zona de oxidación.

El tiempo que se detuvo fue de 30 minutos, observando que en 10 min disminuía más rápidamente la corriente debido a que al principio existían más especies para reducirse y conforme pasaba el tiempo, disminuían las especies, por lo tanto disminuía la rapidez de reducción, hasta llegar a un momento en que ya casi no había cambio de respuesta de corriente.

Al llegar a los 30 min se prosiguió el barrido pero iluminado, dejando hacer un ciclo completo y volviendolo a detener pero a un voltaje de -1.1. Estando ahí, la disminución de la corriente fué mucho más rápida, aproximadamente en 5 min se estabilizó. A partir de ahí, ya casi no hubo variación de respuesta de corriente (Fig 6.6).

De este paso surgió una duda: La variación de respuesta podría ser debida al solo hecho de estar sumergido el electrodo en la solución o por la aplicación de un voltaje, más que por la iluminación, por lo que se pensó en hacer de otra forma este barrido. Dejar barrer un ciclo en oscuro para tener el mismo punto de referencia para dos diferentes voltamogramas. Con escala de $x = 0.25$ y $y = 0.5$ V/cm con sensibilidad de 1 mA.

El ciclo de referencia se realizó en condiciones de obscuridad y al terminar el barrido se regresó a un punto de cero de corriente.

Después de 15 min de terminado el primer ciclo se barrió otro ciclo completo y se regresó al punto cero y así sucesivamente hasta completar cuatro ciclos más a partir del de referencia (Fig 6.7).

El segundo voltamograma se realizó en condiciones de iluminación con la misma secuencia de pasos (Fig. 6.7).

Observando que se favorece tanto la reacción de oxidación como la de reducción al someter al electrodo a iluminación, pero que es mas marcada la respuesta en la zona de reducción. Concluyendo que se comporta como un fotocátodo tipo-p.

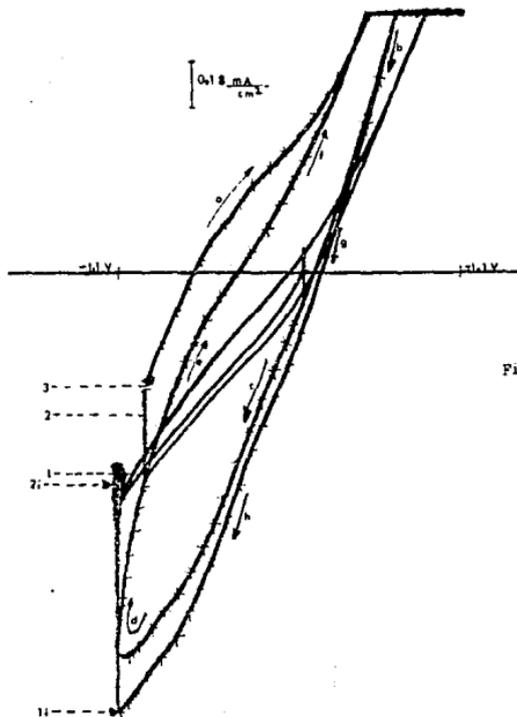


FIG. 6.6 VOLTAMPEROMETRIA

ELECTRÓDO 600°C - 2hr

EN NaHCO_3 0.5M + PAR REDOX 0.05M.

CICLO CONTINUO - OSCURO

CICLO CON CRUCES - ILLUMINADO

1 PUNTO EN EL CUAL SE DETIENE EL BARRIDO OSCURO

2 10 min DESPUES DE HABERLO DETENIDO

3 30 min DESPUES DE HABERLO DETENIDO

1' PUNTO EN EL CUAL SE DETIENE EL BARRIDO ILLUMINADO

2' 5 min DESPUES DE HABERLO DETENIDO

$v = 10 \text{ mV/s}$

DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO

Fig. 6.7 VOLTAMOGRAMAS PARA EL ELECTRODO

600°C - 2hr

EN NaHCO_3 0.5M + PAR REDOX 0.05M.

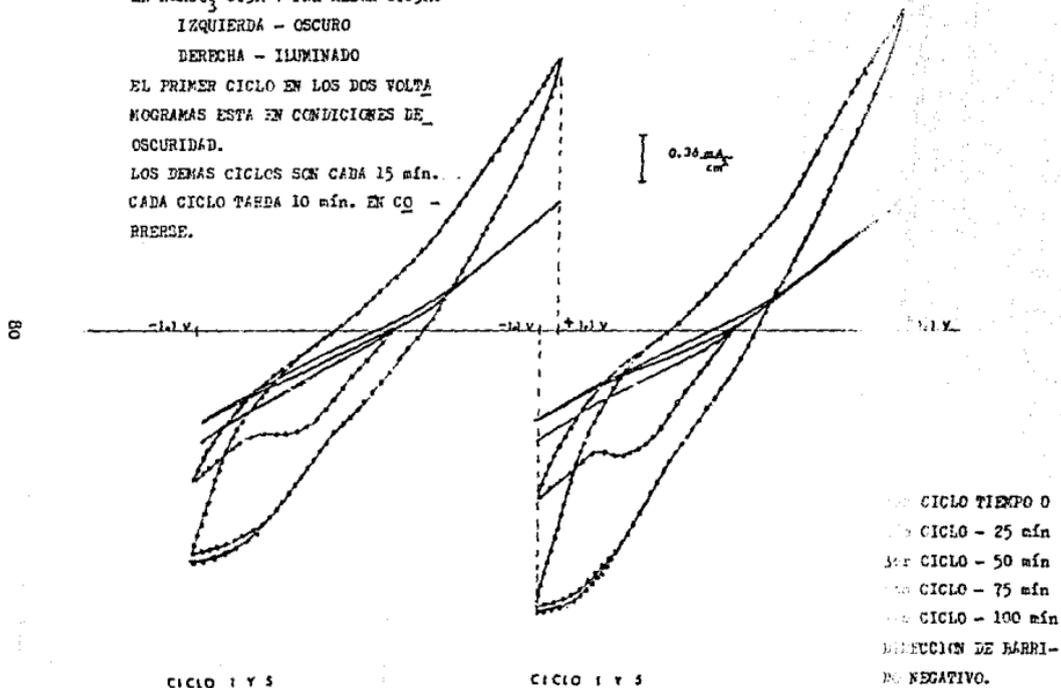
IZQUIERDA - OSCURO

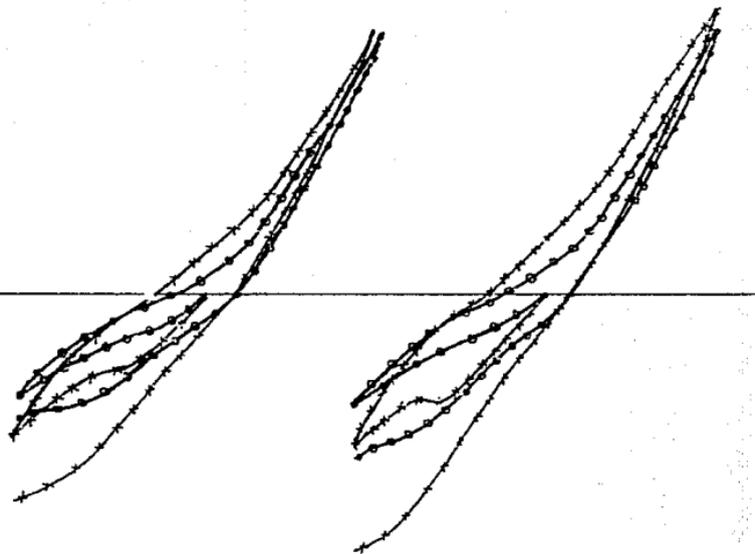
DERECHA - ILLUMINADO

EL PRIMER CICLO EN LOS DOS VOLTA
MOGRAMAS ESTA EN CONDICIONES DE
OSCURIDAD.

LOS DEMAS CICLOS SON CADA 15 min.

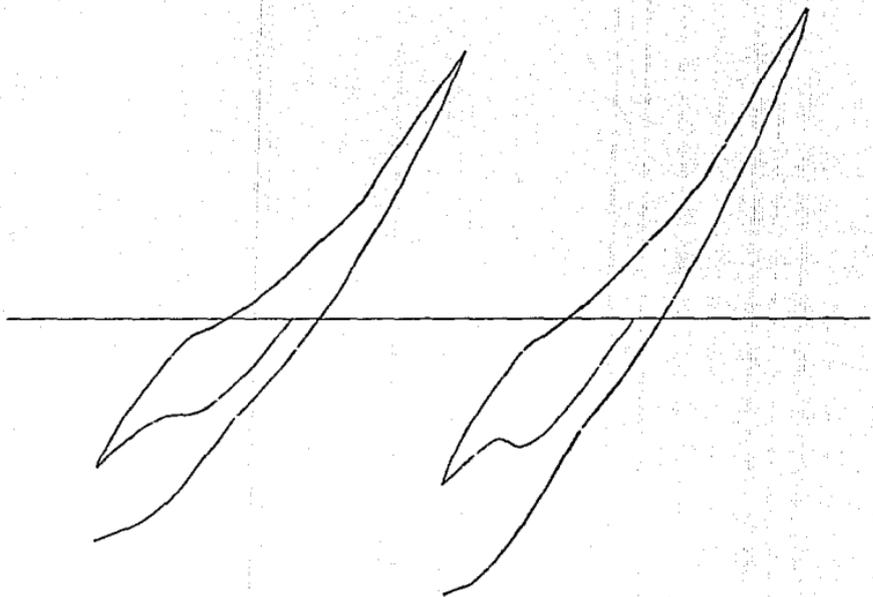
CADA CICLO TARDA 10 min. EN CO-
RRERSE.





CICLO 2 Y 3

CICLO 2 Y 3



CICLO 4

CICLO 4

ELECTRODO DE 1000 °C - 2 HRS.

A este electrodo también se le hicieron pruebas para saber si sufría cambios rápidos a la iluminación, como se le realizaron a el electrodo de 600°C - 2hrs, y al igual que este no respondió a ningún cambio en su barrido.

Posteriormente, se trabajó a 3 diferentes velocidades (50, 20, 10 mV/s) tanto en oscuro como con iluminación, con $x=0.25$ y $y=0.25$ V/cm con una sensibilidad de 10 mA. La respuesta de corriente era diferente aún siendo a la misma velocidad y el voltaje de reposo siempre variaba como se muestra en los voltamogramas a las mismas condiciones (Fig 6.8).

Se pensó que podría deberse a que el intervalo de voltaje era muy grande, y se redujo a +0.64 y -0.35, que era en donde aproximadamente se veían los cambios. La sensibilidad siguió siendo de 10 mA pero la escala cambió con $x=0.1$ y $y=0.1$ V/cm.

Se siguió observando un cambio en la respuesta de corriente al dejar correr 2 ciclos en oscuro y posteriormente 2 con iluminación por lo que se concluyó que el material se iba acumulando de energía poco a poco conforme pasaba el tiempo tanto en condiciones de oscuridad como bajo iluminación (Fig 6.9), como sucedió con el electrodo de 600 °C - 2 hrs. Pero con este electrodo ya no se continuó trabajando ya que será tema del cual se hará un nuevo trabajo.

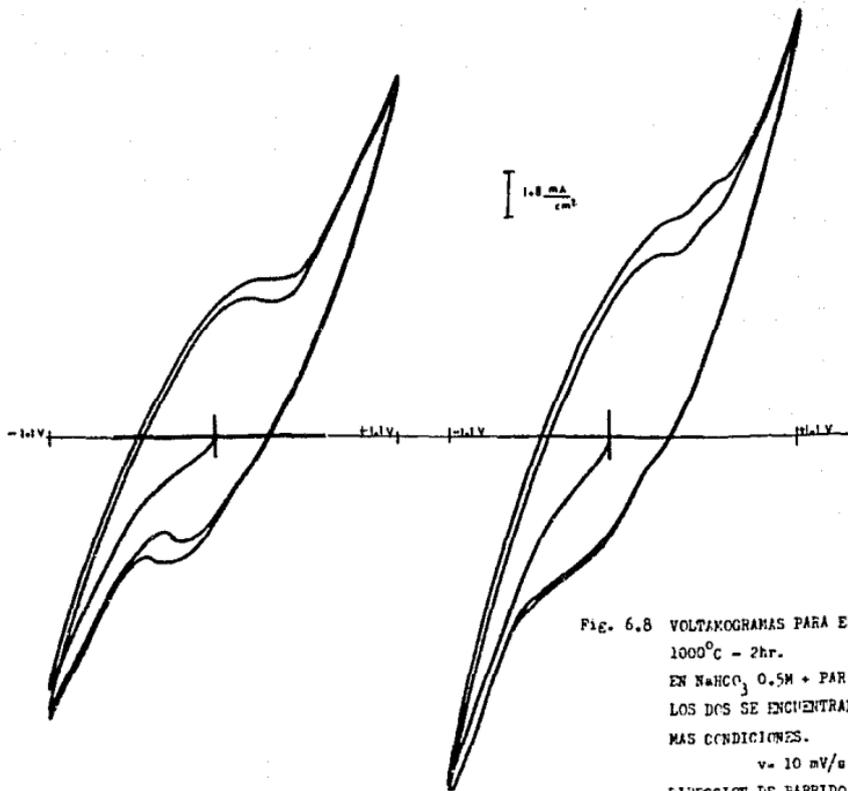


FIG. 6.8 VOLTAMOGRAMAS PARA EL ELECTRODO
 1000°C - 2hr.
 EN NaHCO_3 0.5M + PAR REDOX 0.05M
 LOS DOS SE ENCUENTRAN EN LAS MIS
 MAS CONDICIONES.
 $v = 10 \text{ mV/s}$
 DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO.

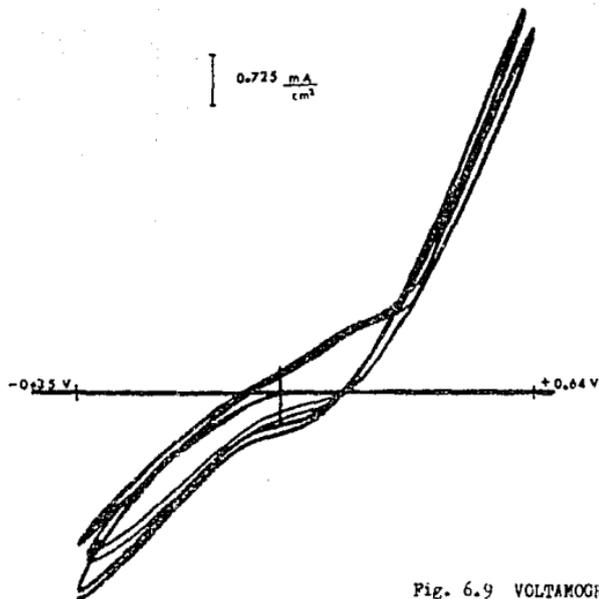


Fig. 6.9 VOLTAMOGRAMA PARA EL ELECTRODO
 $1000^{\circ}\text{C} - 2\text{hr.}$
 EN NaHCO_3 0.5M + PAR REDOX 0.05M
 DOS CICLOS EN OSCURO Y POSTERIOR
 MENTE DOS CICLOS ILUMINADOS.
 $v = 10 \text{ mV/s}$
 DIRECCION DE BARRIDO NEGATIVO.

CONCLUSIONES.

Se prepararon los diferentes electrodos de WS_2 a diferentes condiciones de sinterizado resultando ser un material con poca adherencia a la cubierta de silicon.

El grado de impurificación es determinado por las condiciones de sinterizado ya que a menor temperatura se óxido menos y a mayor temperatura se óxido mas. Se observa que no hay un efecto del tiempo con la cantidad de material oxidado, ya que se esperaria que la pastilla mas pura fuera bajo las condiciones de $600^{\circ}C$ con una hora de sinterizado, lo que no se cumple, la pastilla menos oxidada es la de $600^{\circ}C - 2hrs$. Estos resultados se desprenden del analisis cualitativo de rayos X.

Las mejores respuestas a la iluminación fueron en el electrodo con menor cantidad de impurezas y el mas oxidado. Estos resultados se observan de las figuras 6.2, 6.2a, 6.3 y 6.3a, en donde al iluminar a estos electrodos si existen cambios en la zona de oxidación, mientras que en los demás electrodos casi no habia respuesta. En el caso del más oxidado, seguramente se formó por lo menos una capa superficial de óxido, el cual de alguna forma, ayudó a la respuesta de corriente.

Que se trata de un material que se energiza tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, pero el cambio es más apreciable bajo iluminación.

Que no sufre cambios de respuesta inmediata a la iluminación, como se mencionó en las pruebas que consistieron en que al estar barriendo un ciclo iluminado, se interrumpia la luz y el ciclo

seguía el mismo camino sin cambios en la respuesta de corriente. Lo que también ocurría en la prueba de el primer ciclo oscuro e iluminando de repente. Por lo que se realizó de diferente forma como se aprecia en la Fig 6.7, donde barriendo los ciclos cada 15 minutos se observa poco el cambio de respuesta. Como el cambio de respuesta es más marcado bajo iluminación y en la zona de reducción, se concluye que el electrodo de 600°C con dos horas de sinterizado se comporta preferentemente como fotocátodo tipo-p.

Al parecer con este material se podría trabajar a otras condiciones de sinterizado, las que podrían ser a temperaturas más bajas con el tiempo de dos horas o más. También se podría seguir trabajando con el electrodo de 1000°C con dos horas de sinterizado haciéndole otras pruebas de voltametría cíclica o aumentar la temperatura de sinterizado, siempre y cuando no sobrepase la temperatura de fusión. En cuanto a la materia prima, no se encontró mucha información sobre ella y de hecho parece que no se produce en México, pero si de alguna forma en posteriores estudios se encontraran resultados satisfactorios, valdría la pena utilizarla.

Las perspectivas futuras son:

El camino en la búsqueda de algún semiconductor en su forma policristalina, ya sea como material puro ó encontrando el tipo de impurificación, las concentraciones de éste y las condiciones de trabajo, es tan largo, pero vale la pena el esfuerzo para que algún día el aprovechamiento de la energía solar ayude al desarrollo tecnológico del país, ya sea utilizando ésta energía para convertirla en energía eléctrica o utilizándola en las celdas tipo fotoelectrosintéticas o fotoelectrocatalíticas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Tesis. Soto García Fausto; La energía solar como alternativa de solución al problema energético; 1984.
- 2.- Green, M. A. y Blakers A. W., Towards very high efficiency silicon cells. Sunworld: International solar energy society. 7, (1) 9 1983.
- 3.- Van Vlack, L. H., Materiales para ingeniería, CECSA.; Méx. 1977.
- 4.- Finklea, H. D., Photoelectrochemistry: Introductory Concepts, J. of Chem. Ed., 60 (4) 325-327 (1983).
- 5.- Castro Acuña, C. M. y Rius de Riepen, Magdalena, La Química hacia la conquista del sol, F.C.E., México. (1986).
- 6.- Rose, R. M., Shepard, L. A. y Wulff, J., Propiedades electrónicas Vol. IV; ed. Limusa Wiley 1968.
- 7.- del Valle, J. L., et. al., La generación directa de energía eléctrica a partir de la energía solar. ANES. Organó informativo de la asociación nacional de energía solar. 1, (1) 8-10, 1981.
- 8.- Castro Acuña, C. M., Sistemas fotoelectroquímicos. Area de investigación poco desarrollada en México. La Revista Solar, (10), 10-12, 1985.
- 9.- Castro Acuña, C. M.; Genesca, Joan y Rius de Riepen, Madeleine, Celdas fotoelectroquímicas, Afinidad, XL, 127-132, Marzo Abril (1983).
- 10.- Bard, A. J., Photoelectrochemistry, Science 207 (4427)

139-144 (1980).

11.- Costa, J., Fundamentos de electródica, cinética, electroquímica y sus aplicaciones. Ed. Alhambra Madrid (1981).

12.- Vassos, B. H. y Ewing, G. W., Electroquímica analítica. Ed. Limusa (1987).

13.- Parsons, Roger, Electrical Double Layer: Recent experimental and theoretical Developments, Chem. Rev., 90 813-826 (1990).

14.- Turner, J. A., Energetics of the semiconductor-electrolyte interface, J. of Chem. Ed., 60, (4) 327-329 (1983).

15.- Nozik, A. J., Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. Ann. Rev. Phys. Chem., 29 189-222 (1978).

16.- Anseau, M. R., Amorphous Semiconductors. J. of Chem. Ed., 50, (7) 506 (1973).

17.- Brophy, J. H., Rose, R. M. y Wulff, J., Propiedades termodinámicas Vol II; Ed. Limusa.

18.- Moffatt, W. G., Pearsall, G. W. y Wulff, J., Estructura Vol I; Ed Limusa Wiley 1968.

19.- Skoog, Douglas A. y West, Donald M., Análisis instrumental. Nueva editorial Interamericana S.A. de C.V.

20.- Evans, D. H., et. al., Cyclic Voltammetry. J. of Chem. Ed., 60 (4) 290-292 (1983).

21.- Mabbott, G. A., An Introduction to cyclic voltammetry, J. of Chem. Ed., 60, (9) 697-701 (1983).

22.- Kissinger, P. T., Cyclic Voltammetry, J. of Chem. Ed., 60, (9) 702-706 (1983).

23.- Baglio, J. A., Calabrese, G. S., et. al., J. Electrochem. Soc., 129 1461 (1982).

24. - Calabrese G. S., and Wrighton, M. S., J. Am. Chem. Soc., 103 6273 (1981).
25. - Chem. Abs. Preparation of p-type polycrystalline tungsten disulfide electrodes. 107: 48131y.
26. - Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, 1978.
27. - Brauer, Georg, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. II 2^a Ed., Ed. Academic Press Inc.
28. - Tesis. Blas Blas Artemio; Monografía del tungsteno; 1988.
29. - Aldrich, Catalog Handbook of Fine Chemicals. 1990-1991.
30. - Dana, E. S., Ford, W. E., Tratado de mineralogia, 4^a Ed., Cia. Ed. Continental, México (1984).
31. - THORPE., Enciclopedia de Química Industrial. Vol. 6 Parte 2.
32. - Hawley, G. G., Diccionario de Química y de productos Químicos, Ediciones Omega S. A.
33. - Snell, F. D. and Etre, L. S., Encyclopedia of industrial chemical analysis, Vol. 19.
34. - Química de Muspratt, Gran Enciclopèdia de Química Industrial Teòrica, Pràctica y Analítica, Vol I, Parte 2, Ed. Francisco Seix- Editor Barcelona.
35. - Sax, N. Irving, Dangerous Properties of Industrial Materials. Ed. Van Nostrand Reinhold Company.