

00571

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"EL  $Yb_2O_3$  COMO ELECTRODO EN CELDAS  
FOTOELECTROQUIMICAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS  
( F I S I C O Q U I M I C A )

P R E S E N T A :

AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1993



## **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.

## INDICE

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	3
HIPOTESIS DE TRABAJO	6
OBJETIVOS	6
CAPITULO I	
EL $\text{Yb}_2\text{O}_3$	7
1.2 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES IMPURIFICADORES	11
CAPITULO II	
MATERIALES SEMICONDUCTORES	
2.1 CLASIFICACION ELECTRICA DE LOS SOLIDOS	13
2.2 CLASIFICACION DE SEMICONDUCTORES	14
2.3 ESTRUCTURA ELECTRONICA DE SOLIDOS.	15
2.3.1 TEORIA DE BANDAS DE UN SEMICONDUCTOR	15
2.3.2 NIVEL DE FERMI	18
2.4 FOTOEFECTOS	26
2.5 UNIONES SEMICONDUCTOR-METAL	28
CAPITULO III	
FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES	
3.1 ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES	31
3.2 FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES	38
3.3 ESTABILIDAD DEL ELECTRODOS SEMICONDUCTOR	42
CAPITULO IV	
METODOLOGIA DE PREPARACION DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES PARA LA CONSTRUCCION DE CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS	44
CAPITULO V	
DEFECTOS EN UN SEMICONDUCTOR	
5.1 SISTEMAS CRISTALINOS	46
5.1.1 CARACTERIZACION DE MATERIALES: RAYOS X.	46
5.1.2 SINTERIZACION	47
5.2 DEFECTOS EN UN SEMICONDUCTOR	48
CAPITULO VI	
6.1 TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES	50
6.2 METODOS ELECTRODICOS EXPERIMENTALES	51
6.3 VOLTAMETRIA CICLICA	52
6.4 DESCRIPCION DEL EQUIPO	57
6.5 RESULTADOS TÍPICOS DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS SOBRE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES	58
6.6 MEDICIONES DE FOTOCORRIENTE MEDIANTE ILUMINA- CION INTERMITENTE (CHOPPED)	59
6.7 INFORMACION OBTENIDA EN LA INTERFASE	59
CAPITULO VII	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
7.1 CUADRO GENERAL	61
7.2 DESARROLLO DEL CUADRO GENERAL	62

**CAPITULO VIII**

**PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS**

8.1 PASTILLADO Y SINTERIZADO DE LOS MATERIALES	65
8.2 CARACTERIZACION DE MUESTRAS POR RAYOS X	66
8.3 RESULTADOS DE CARACTERIZACION ELECTRICA	68
8.4 RESULTADOS DEL ESTUDIO ELECTROQUIMICO POR VOLTAMETRIA CICLICA	72
8.4.1 ESTUDIO CON ELECTRODO DE TRABAJO DE Pt	72
8.4.2 ESTUDIO CON ELECTRODOS DE TRABAJO DE Cu, Cu/Ag, Ag Y Fe.	73
8.4.3 ESTUDIO DE ESTABILIDAD DEL ELECTRODO DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1200°C) FRENTE A DIFERENTES ELECTROLITOS SOPORTE	75
8.4.4 ESTUDIO DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
8.4.4.a PASTILLA DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1000°C) SUJETA UNICAMENTE CON UN CAIMAN	77
8.4.4.b RESPUESTA VOLTAMPEROMETRICA DEL ELECTRODO DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SINTERIZADO A (1200°C).	79
8.4.4.c ELECTRODO DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SINTERIZADO A 1300°C.	81
8.4.4.d PASTILLA DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SUJETA UNICAMENTE CON EL CAIMAN	82
8.4.5 ESTUDIO SISTEMATICO DEL EFECTO DEL AUMENTO DE IMPUREZAS EN LAS MUESTRAS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	83
8.4.5.1. ELECTRODO DE WS <sub>2</sub> EN ELECTROLITO SOPORTE (KCl 0.5 M) + PAR REDOX.	83
8.4.5.2. ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub>	84
8.4.5.2a ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub> (1:9) SINTERIZADOS A 620°C.	85
8.4.5.2b ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub> (1:9) SINTERIZADOS A 1000°C.	86
8.4.5.2c ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub> (5:5) SINTERIZADOS A 620°C.	87
8.4.5.2d ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub> (5:5) SINTERIZADOS A 1000°C.	88
8.4.5.3. ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
8.4.5.3a ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:9) SINTERIZADOS A 620°C.	90
8.4.5.3b ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:9) SINTERIZADOS A 1200°C	90
8.4.5.3c ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5:5) SINTERIZADOS A 620°C.	91
8.4.5.3a ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:9) SINTERIZADOS A 1200°C.	92
8.4.5.4 ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cds,	93
8.4.5.4a ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cds(1:9) SINTERIZADOS A 620°C.	93
8.4.5.4b ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cds(5:5) SINTERIZADOS A 620°C	94
8.4.5.5 ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO.	95
8.4.5.6 ESTUDIO PARA EL ELECTRODO DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO (5:5) EN KCl, BARRIENDO EL POTENCIAL EN LA ZONA DE OXIDACION Y EN REDUCCION EN EXPERIMENTOS SEPARADOS.	98
8.4.5.6a ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO (5:5). ZONA DE OXIDACION.	98
8.4.5.6b ELECTRODOS DE Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO (5:5).	

	ZONA DE REDUCCION.	99
8.4.5.6c	ESTUDIO PARA EL ELECTRODO DE $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5) EN $\text{KCl}$ + ESPECIE ELECTROACTIVA, BARRIENDO EL POTENCIAL EN LA ZONA DE OXIDACION Y EN REDUCCION EN EXPERIMENTOS SEPARADOS.	100
8.4.5.6d	PASTILLA DE $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5) CON CONTACTO DE CLIP DE Pt.	102
8.4.5.6f	PASTILLA DE $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5) CON CONTACTO DE CLIP DE Pt SOBRE PINTURA DE Ag.	103
8.4.5.6g	VOLTAMOGRAMA DE ELECTRODO DE $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5) CON LUZ INTERMITENTE.	104
CAPITULO IX.- CONCLUSIONES		106
BIBLIOGRAFIA		109

## INTRODUCCION

Uno de los principales problemas que debe resolver la humanidad es el de los recursos energéticos, y una de las respuestas al problema, es la investigación de celdas solares. En general, se considera que una celda solar es un dispositivo de silicio de estado sólido; en realidad, el término es mucho más amplio. Las celdas solares pueden ser de estado sólido o de unión líquida. Estas últimas, también llamadas celdas fotoelectroquímicas, tienen la ventaja con respecto a las de silicio de estado sólido, en que además de convertir directamente la energía luminosa a energía eléctrica, los sistemas de unión líquida puede ser diseñados para almacenar energía, a través de la conversión de energía luminosa (solar) a energía química con acumulación de ésta en los productos de reacción. Este proceso se denomina fotoelectrosintético. También pueden actuar como catalizador para favorecer una reacción química en un sistema fotoelectrocatalítico.

La gran importancia del estudio de los electrodos semiconductores se debe a la necesidad de encontrar nuevas formas para la obtención de energía barata y fácil de conseguir, que pueda resolver problemas tales como el de abastecer de electricidad a regiones alejadas sin ningún riesgo de contaminación, almacenando energía en productos químicos para cuando no se tengan días soleado. Así se aprovecharía la energía del sol tal como lo hacen las plantas en la fotosíntesis. El desarrollo de la fotoelectroquímica ha ido de la mano con la crisis del petróleo, por lo que se tiene mayor auge a finales de los años '70 y principios de los '80. Sin embargo, el hecho de que sean sistemas no contaminantes, puede empezar a promover nuevo interés para finales de siglo.

Hasta ahora, el laboratorio de Fisicoquímica de Semiconductores se ha avocado al estudio de las propiedades como electrodos dentro de una celda electroquímica, y algunas propiedades eléctricas, de materiales semiconductores como son: óxido de zinc, óxido de titanio, pentóxido de vanadio, óxido de hierro (III), titanato ferroso (ilmenita), sulfuro de cadmio, sulfuro ferroso, disulfuro de tungsteno y materiales impurificados (dopados). Donde la técnica de fabricación del electrodo ha sido mediante sinterización, es decir, los electrodos

obtenidos son policristalinos. Se ha logrado tener los aparatos adecuados para dicha sinterización y el equipo electroquímico para la realización de técnicas de estudio eléctricas, de las cuales se ha realizado la Voltametría Cíclica. En este trabajo se propone utilizar un material novedoso, del cual no se tiene ningún estudio de propiedades fotoelectroquímicas: el óxido de iterbio (III).

Los investigaciones efectuadas en el área de fotoelectroquímica, han utilizado comúnmente semiconductores tales como: Si y el Ge, que son de la familia IV-A, combinaciones de las familias III-A/V-A, óxidos y calcogenuros de los metales de transición; pero hasta la fecha no hay estudios significativos dentro de ésta área de óxidos o sulfuros de tierras raras.

Se propone que el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (óxido de iterbio III), que es un material semiconductor, a través del procedimiento de obtención de electrodos por sinterización y contacto óhmico, podrá ser utilizado para observar las propiedades del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  en una celda fotoelectroquímica.

Los resultados de alta resistividad del  $\text{Yb}_2\text{O}$  que se mostrarán más adelante, llevan a proponer la impurificación del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  con algunos materiales ya estudiados, como son:  $\text{WS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnO}$ . Se realiza un estudio sistemático de comparación de dicha electrodos impurificados con el efecto en la fotoconductividad. De los materiales impurificadores escogidos, el  $\text{CdS}$  y el  $\text{ZnO}$  son los mas estudiados y de los que se tiene mayor información; el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un material muy barato y fácil de conseguir; y el  $\text{WS}_2$  tiene características que lo sitúan como un material promisorio dentro de estos estudios. Todos tienen orbitales d en la capa de valencia, cuyos electrones son susceptibles de ser excitados para pasar a la capa de conducción y aumentar la conductividad del material al que impurifican.

Este trabajo se inicia con los fundamentos teóricos y descripción de las propiedades de los materiales. Se continúa con la descripción de las técnicas de construcción de los electrodos y la consecuencia en su estructura cristalina, así como la descripción del método electroquímico utilizado para su caracterización como electrodos, la Voltametría Cíclica. Se presenta el desarrollo experimental y los resultados, a la vez que se discuten y formulan hipótesis para explicarlos. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

## ANTECEDENTES

Hasta la fecha, la mejor manera de atrapar la energía luminosa y transformarla en energía eléctrica o energía química es mediante la utilización de materiales semiconductores.

Los primeros semiconductores que se utilizaron fueron el selenio, el germanio, y sobre todo, el silicio. Ahora se utilizan también compuestos como el arseniuro de galio (GaAs), el sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cadmio (CdS) y telururo de cadmio (CdTe).

A partir del desarrollo acelerado de los dispositivos semiconductores en electrónica, las celdas solares de estado sólido empezaron a ser estudiadas y son actualmente una realidad cotidiana. Desde mediados de los 60's, principalmente en Alemania con el grupo de H. Gerischer<sup>(2)</sup>, se empezó a estudiar la posibilidad de aprovechar las ventajas de los semiconductores en sistemas electroquímicos. La principal diferencia respecto a los sistemas tradicionales de estado sólido, es que tienen una interfase electrodo/solución electrolítica. Esta nueva área de estudio se ha denominado "Fotoelectroquímica". La principal tendencia ha sido buscar materiales semiconductores tales como óxidos, calcogenuros, etcétera, que tengan resistencia al ataque de solución electrolítica.

En un principio, los objetivos centrales eran la descomposición del agua por métodos fotoelectroquímicos, y establecer las propiedades de los nuevos materiales obtenidos, usando monocristales. Actualmente, ya con miras a aplicaciones tecnológicas, se están investigando las propiedades de materiales policristalinos o amorfos ya que, aunque su eficiencia de conversión es menor, el bajo costo justifica su elección.

Una celda fotoelectroquímica puede ser diseñada para alguna de las siguientes tres funciones<sup>(3)</sup>:

a) Conversión directa de energía luminosa (solar) a energía eléctrica (Fotoelectrovoltáticos). Aquí los materiales sólo funcionan como intermediarios en el proceso y, en teoría, no sufren cambio neto.



Esta es la función de las celdas solares de estado sólido, fabricadas básicamente con silicio. Aunque en el caso de estudios fotoelectroquímicos, el silicio resulta poco útil, ya que al contacto con la solución acuosa y la presencia de un potencial eléctrico se oxida rápidamente formándose una capa aislante que impide el paso de la corriente<sup>(4)</sup>. La tendencia en esta área es encontrar un sistema en el cual el silicio actúe adecuadamente.

b) Conversión de energía luminosa (solar) en energía química con acumulación de ésta energía en los productos de la reacción. Este proceso se denomina "Fotoelectrosintético". En este tipo se ubican los sistemas desarrollados inicialmente por Honda y Fujishima<sup>(5)</sup>, que utilizan energía luminosa para descomponer agua y obtener oxígeno e hidrógeno. Hasta la fecha, se sigue buscando una celda donde se pueda llevar a cabo éste proceso, sin la necesidad de aplicar un potencial eléctrico adicional, esto es, lograr un sistema no fotoasistido.

c) Utilización de la energía luminosa (solar) para favorecer una reacción química, que en condiciones normales, es lenta. Esto es un sistema "Fotoelectrocatalítico".

Para la fabricación de los electrodos semiconductores se pueden utilizar diferentes técnicas: formación de películas delgadas por depósito de vapores, electrodeposición, prensado y sinterizado, etcétera.

Actualmente las posibilidades de aplicación de las celdas fotoelectroquímicas se han extendido mucho, sin embargo no se han obtenido las eficiencias deseadas debido a que los materiales presentan algunos inconvenientes, por ejemplo, si el ancho de la banda prohibida del semiconductor es demasiado grande, la eficiencia de captación de energía en el visible es muy reducida, mientras que si dicha banda es estrecha, se presentan problemas de fotodescomposición del electrodo<sup>(6)</sup>.

Los principios básicos de la fotoelectroquímica son: una región de carga espacial se presenta del lado de la interfase del semiconductor, debido a la diferencia en el potencial electroquímico de las fases semiconductor-electrolito. La interfase se comporta como

la interfase metal-semiconductor, es decir, como diodo de Schottky. Cuando se ilumina el semiconductor, los fotoacarreadores creados se separan por el campo eléctrico de carga espacial, y los que llegan a la interfase pueden producir una reacción electroquímica.

Los estudios actuales se centran en la corrosión y/o fotocorrosión del semiconductor, o en determinar la causa de una cinética pobre de transferencia de carga, y a resolver preguntas como: el origen y el papel que desempeñan los estados superficiales o las reacciones intermediarias (como el fijamiento del nivel de Fermi, el desplazamiento de las bandas de energía bajo iluminación, la recombinación superficial). Así como en el estudio de materiales nuevos, la modificación del electrolito dentro de la celda fotoelectroquímica, o en el mejoramiento y desarrollo de técnicas de elaboración y las de estudio de electrodos.

Dentro del estudio de nuevos materiales, tiene gran relevancia el "dopado" o introducción de impurezas en cantidades controladas, de tal manera que estas impurezas puedan ocupar un lugar en la red cristalina o un lugar intersticial del material estudiado. Lo anterior provoca que la población de portadores de carga se altere y cambien las propiedades semiconductoras. El efecto de la impurificación se observa generalmente en un aumento de la fotoconductividad.

De acuerdo a Chazalviel<sup>(6)</sup>, las técnicas para la investigación in situ de la interfase semiconductor-electrolito, pueden dividirse en tres grandes ramas:

1) Las técnicas principalmente eléctricas, que son las convencionales para el estudio electroquímico de la corriente Faradéica y la capacitancia interfacial como función del potencial de electrodo, en oscuro y bajo iluminación.

2) Las técnicas principalmente ópticas, que consisten en el estudio de la absorción óptica de la interfase (electrorreflección interna o externa) y sus propiedades de luminiscencia (electroluminiscencia, fotoluminiscencia).

3) Las técnicas de impedancia (resolución de frecuencia) y transitorias (resolución de tiempo), que han sido desarrolladas en los últimos años. Aquí se incluye la técnica clásica de impedancia eléctrica, y además una gran variedad de técnicas de respuesta electro-óptica y opto-eléctrica.

También se utilizan técnicas como la microscopia electrónica de barrido, espectroscopia Auger , Rayos X, etcétera, que sirven para estudiar a los electrodos antes o después de los estudios fotoelectroquímicos.

### **Hipótesis de Trabajo**

El  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es un semiconductor que podría funcionar como electrodo en una celda fotoelectroquímica.

### **Objetivos**

a) Fabricar electrodos con óxido de iterbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), y estudiar su comportamiento dentro de una celda electroquímica, empleando para su estudio una técnica eléctrica in situ en oscuro e iluminando: la Voltametría Cíclica. Se usará la técnica de Rayos X para la caracterización del compuesto y de su estructura cristalina.

b) De acuerdo a los resultados que se generen del anterior inciso, se introducirán impurezas en diferentes proporciones y se fabricarán los electrodos correspondientes, caracterizando su comportamiento fotoelectroquímico por medio del método indicado.

## CAPITULO I

### PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

#### 1.1 El $\text{Yb}_2\text{O}_3$

El  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es un material novedoso ya que no se ha utilizado como electrodo semiconductor.

Las aplicaciones de los lantánidos están restringidas a los más ligeros. Estos son efectivos para la desoxidación, la desulfuración y para mejorar las propiedades físicas de bajo carbono y baja aleación del acero. Son muy importantes para incrementar la nodularización de grafito en fierro colado. Los metales dan propiedades piroforéticas a varias aleaciones ferrosas. Cuando se alean con el magnesio, mejoran las propiedades de éste metal. Cuando se añaden a metales refractarios y se alean, los metales lantánidos actúan como lavadores o purificadores, mejorando la ductilidad y la resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Se utilizan también en laseres(7).

Las tierras raras promueven reacciones químicas, por ejemplo: síntesis de etileno y cloruro de vinilo a partir de etano, síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno, y la reformación catalítica de combustible.

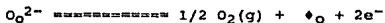
Algunos óxidos catalizadores que contienen cobalto y mezclas de óxidos de cerio, neodimio, itrio e iterbio están reemplazando a los catalizadores de platino en la síntesis de amoníaco y en la combustión de amoníaco a óxido nítrico(8).

La conductividad de los sesquióxidos de tierras raras disminuye con el aumento de Z (número atómico), excepto el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Tienen una ruptura en la gráfica de log de  $\sigma$  (conductividad eléctrica) vs.  $1/T$  (el inverso de la temperatura), cerca de los 550-600°C. A mayores temperaturas se aprecia el reestablecimiento de la conductividad iónica.

El grupo de Subba Rao<sup>(9)</sup> ha estudiado la dependencia de la conductividad con la presión de oxígeno y encontró que en algunos casos, la presión  $P_{O_2}^{1/5.3}$  varía en el intervalo de 2-100 torr como se esperaría para un semiconductor tipo p, según:



donde  $O_o^{2-}$  es un ión de oxígeno en un sitio de oxígeno,  $\phi_R$  es un sitio vacante de átomo metálico, y  $h^+$  es un hueco. A presiones suficientemente bajas, los sesquióxidos son semiconductores tipo n, con un comportamiento esperado de  $\sigma$  (conductividad eléctrica) proporcional a  $P_{O_2}^{-1/6}$ , según:



Por otra parte, el grupo de Wilbert<sup>(9)</sup> encontró que la dependencia de la resistividad con la presión es proporcional a la presión de oxígeno a la potencia  $-1/m$ , donde  $m$  varía entre 4 y 6 excepto para el  $Eu_2O_3$ , que es mayor. Los coeficientes de Seebeck confirman la semiconducción tipo p a 140 torr de oxígeno que aumenta rápidamente a 600°C.

El grupo de Bonrath<sup>(9)</sup> observó la susceptibilidad magnética de un cristal de  $Yb_2O_3$  en la región de temperatura de 1.1 a 4.2 K en  $H_{ext} < 3.5$  kOe. Este óxido se vuelve antiferromagnético con la temperatura de Néel de 2.3 K<sup>(9)</sup>.

En general, las aplicaciones más novedosas del óxido de iterbio son: como estabilizador en materiales cerámicos sinterizados de  $Al_2O_3$ <sup>(10)</sup> y Circonio<sup>(11)</sup>. En cerámicos que contienen compuestos de vanadio, nitruros de silicio, para conferirles fuerza y resistencia a la corrosión. Como componente en herramienta para cortar, materiales resistentes al calor, partes de máquinas<sup>(12)</sup>. Inhibidor en la cristalización de sólidos amorfos<sup>(13)</sup>, en la preparación de óxidos superconductores<sup>(14)</sup>, como componente en vidrios ópticos fluorofosfatados de bajo índice de refracción y baja dispersión<sup>(15)</sup>, vidrios intercambiadores de iones resistentes a shock térmico<sup>(16)</sup>; y como estabilizador en capacitores semiconductores eléctricos<sup>(17)</sup>. Muchas de sus aplicaciones están bajo patente.

Las propiedades físicas y químicas del óxido de iterbio (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reactivo Aldrich 99.99+, etiqueta de oro) son las siguientes(9,18-23):

punto de fusión.- 2346 OC.

Conductividad eléctrica a 650°C.-  $50 \times 10^9$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>

(medida a P<sub>O2</sub> = 150 torr).

Soluble en ácidos minerales fuertes diluidos.

El óxido se hidrata para formar hidróxidos;



pH de precipitación: 6.3

Absorbe CO<sub>2</sub> del aire con formación de carbonatos básicos

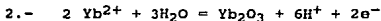
A T > 800 °C se pueden obtener óxidos libres de carbonatos.

El Yb se extrae de dos minerales : Gadolinita e Iterbita. El Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la forma comercial del metal.

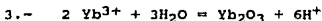
Equilibrios del diagrama pH-E presentado en la figura 1.1.1.:



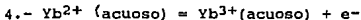
$$E^0 = -2.797 + 0.0295 \log[\text{Yb}^{2+}]$$



$$E^0 = -0.114 - 0.1773\text{pH} - 0.0591 \log[\text{Yb}^{2+}]$$



$$\log[\text{Yb}^{3+}] = 18.47 - 3\text{pH}$$



$$E^0 = -1.2 \text{ V} + 0.0591 \log[\text{Yb}^{3+}]/[\text{Yb}^{2+}]$$

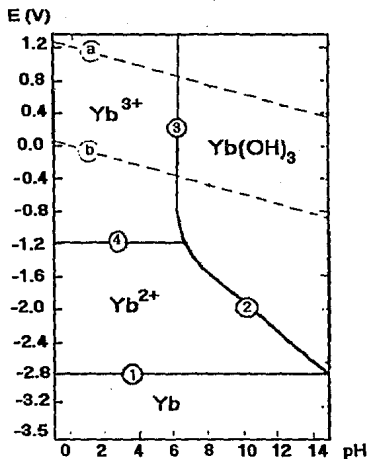


Figura 1.1.1.- Diagrama de pH-E para el Yb. Los equilibrios a y b son los correspondientes a los de oxidación y reducción del agua<sup>(64)</sup>

Para otros equilibrios de los sugeridos en el diagrama se tiene: (21,64)

Reacción	Potenciales Estándar de reducción (298 K):
$\text{Yb(c)} = \text{Yb}^{3+}(\text{acuoso}) + 3\text{e}^-$	-2.267 V
$\text{Yb(c)} + 3\text{OH}^- (\text{acuoso}) = \text{Yb(OH)}_3 (\text{c}) + 3\text{e}^-$	-2.73 V
$2\text{Yb} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Yb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-1.90 V

## 1.2 Materiales Impurificadores. (18-23)

La impurificación del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  tiene por objeto introducir nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida, cuyo modelo se explicará mas adelante, modificando también el número de portadores de carga y las propiedades semiconductoras del material. Lo anterior puede conducir a un aumento en la fotoconductividad.

Los compuestos de metales de transición tienen orbitales d parcialmente llenos en los iones metálicos. En algunos casos, el traslapamiento resulta en una banda d y el material puede tener alta conductividad<sup>(24)</sup>. De esta manera, los materiales seleccionados como impurificadores son óxidos y sulfuros de metales de transición.

El  $\text{CdS}$  y el  $\text{ZnO}$  son dos materiales que se han estudiado mucho y de los cuales, principalmente del  $\text{CdS}$ , se tienen "buenas" eficiencias de fotoelectricidad. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que aunque no se han encontrado interconversiones luminosas en electroquímicas considerables, es un compuesto barato y fácil de obtener o conseguir. El  $\text{WS}_2$  es uno de los materiales novedosos<sup>(26)</sup> y que podrían tener respuestas interesantes.

a) Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdS}$ ). 98.8% Aldrich.

p.f. en  $\text{N}_2$  =  $980^\circ\text{C}$ . Sublima a  $650^\circ\text{C}$

Cristales amarillo-naranja.

Semiconductor tipo n. Ancho de Banda Prohibida = 2.4 eV (longitud de onda máxima = 500nm).

El  $\beta$   $\text{CdS}$  se puede transformar en  $\alpha$   $\text{CdS}$  calentando a  $750^\circ\text{C}$  en atmósfera azufrosa. Se oxida por el aire a sulfato normal, y al óxido calentando de  $300$  a  $700^\circ\text{C}$ . La oxidación se promueve en presencia de humedad<sup>(57)</sup>.

b) Óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

p.f. =  $1650^\circ\text{C}$

Lentamente soluble en  $\text{HCl}$ .

Cristales café-rojizos.



semiconductor tipo n. Ancho de banda prohibida = 2.2 eV

Aunque es un material que ha demostrado ser poco fotoconductor, es barato y muy fácil de conseguir.

c) Disulfuro de Tungsteno ( $WS_2$ ). 99%. Aldrich.

p.f. > 1480 °C

Insoluble en  $H_2O$ , HCl, alcali y solventes orgánicos o aceites.

Cristales color grisáceo con brillo metálico.

semiconductor tipo n (monocristal)(62), también tipo p (policristal)(63).

Ancho de banda prohibida = 1.3 eV

Relativamente inerte. Calentando en aire da  $WO_3$ , sin presencia de aire pierde azufre sin fundirse. El mineral donde se encuentra  $WS_2$  es la Tungstenita, y en México existen algunos yacimientos en Sinaloa, Durango, Chihuahua, Sonora y Baja California Norte.

d) Oxido de Zinc. ( $ZnO$ )(58-60).

p.f. = 1975°C

Soluble en ácidos minerales diluidos y en ácido acético. Completamente soluble en amoníaco

Cristales blancos, con exceso de Zn (con tratamiento térmico), los cristales son rojo-café.

Semiconductor tipo n con ancho de banda prohibida = 3.2 eV

Es un material anfótero. También se usa en transductores y piezoeléctricos. El intervalo de resistividad es de 0.5 a 10 ohm cm. El mineral que contiene al ZnO es la cincita.

El sinter de óxido de zinc puede tener resistencia muy baja, de aproximadamente 100  $\Omega$ cm(60).

## CAPITULO II

### MATERIALES SEMICONDUCTORES

#### 2.1 Clasificación Eléctrica de los Sólidos

Los semiconductores son elementos o sustancias químicas cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y la de un aislante. La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad del material para conducir una corriente, y se mide en  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Para un semiconductor, los valores de conductividad eléctrica específica oscilan entre  $10^3$  y  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , en comparación con valores de  $10^7$  para buenos conductores, y de  $10^{-17}$  para los aislantes.

Se puede establecer una clasificación que toma en cuenta la relación existente entre la resistividad y la temperatura. En los metales, la relación es lineal conforme la ecuación:

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

donde  $\rho$  es la resistividad, que es el inverso de la conductividad, del metal a la temperatura  $T$ . Se observa que al aumentar la temperatura aumenta la resistividad.

En semiconductores la relación existente entre resistividad y temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta/T)$$

Donde  $\rho_0$  y  $\beta$  son constantes;  $T$  es la temperatura en K. Ahora se observa que la resistividad disminuye con el aumento de la temperatura. Esta propiedad conductora dependiente de la temperatura, permite su uso como termistores. Los semiconductores funcionan también como varistores (resistores dependientes del voltaje), o como diodos rectificadores, los cuales presentan altas resistencias en función del sentido en que fluye la corriente eléctrica(25,26).

## 2.2 Clasificación de semiconductores

Existe una inmensa gama de materiales semiconductores, los cuales se pueden clasificar de acuerdo al número de elementos diferentes que componen el semiconductor<sup>(1,24)</sup>, resultando:

-Los elementos que se encuentran en el Grupo IV de la tabla periódica, donde el germanio y el silicio son los semiconductores clásicos. Conforme aumenta el peso atómico del Grupo IV, los elementos cambian de aislante (diamante), a semiconductores (Si Ge, Sn gris), a metales (Sn blanco, Pb). Aparte de los dos metales, todos tienen la estructura del diamante, en donde cada átomo está rodeado tetrahedricamente por otros cuatro, esto hace que adquieran una estructura cúbica simétrica. Parece ser que la estructura del diamante favorece la semiconductividad.

- Compuestos binarios ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); compuestos ternarios ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ ), tanto inorgánicos como orgánicos. Los compuestos semiconductores inorgánicos más conocidos son los llamados compuestos III-V. Estos están en una combinación 1:1 de elementos del Grupo III y del Grupo V, donde algunos de estos son isoelectrónicos con un elemento intermediario del Grupo IV. Por ejemplo, el GaAs y el InSb son isoelectrónicos con el germanio y el estaño, respectivamente. También existen otras combinaciones no isoelectrónicas que funcionan como semiconductores, como por ejemplo el GaP. La mayoría de los compuestos III-V tienen la estructura de la blenda de Zn, que está muy relacionada con la del diamante.

También se pueden clasificar basándose en su estructura química: elementos (Sn); compuestos intermetálicos (GaAs); óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ); sulfuros o calcogenuros metálicos (CdS); óxidos metálicos tipo mineral ( $\text{MgTiO}_4$ ) y orgánicos (antraceno).

## 2.3 Estructura Electrónica de Sólidos.

### 2.3.1 Teoría de Bandas en un Semiconductor

Las propiedades electrónicas de los sólidos son descritas frecuentemente en términos del Modelo de Bandas, en donde se trata el comportamiento de un electrón moviéndose en un campo del núcleo atómico(3,26-29).

De acuerdo a la Mecánica Cuántica, para un átomo aislado, existen niveles de Energía permitidos en los que pueden encontrarse los electrones, así como zonas prohibidas en donde no pueden existir.

La teoría de los orbitales moleculares deslocalizados, formados como resultado de la combinación lineal simétrica y antisimétrica de los orbitales atómicos, se puede aplicar a los materiales semiconductores de la siguiente manera:

Al considerar un orden de  $10^{23}$  átomos, los niveles de Energía estarán tan próximos entre si que se podrá considerar la región de unión como un continuo. De esta forma, los estados discretos de Energía atómica son sustituidos por una banda continua, que se denomina Banda de Energía.

Las formas de enlace de orbitales llenos forman la Banda de Valencia, y las formas de antienlace de orbital vacantes forman la Banda de Conducción. Estas bandas están separadas por una región prohibida o Banda Prohibida de Energía ( $E_g$ ), que esta generalmente dada en unidades de electrón volts.

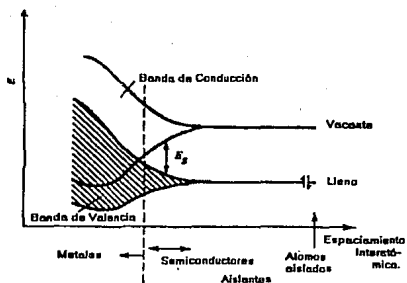


Fig 2.3.1.1.- Traslape de orbitales en el modelo de Bandas de Energía.

Cuando la banda de conducción y la de valencia se traslapan, el material es un buen conductor de la electricidad, lo que ocurre con los metales. Bajo estas circunstancias, existen en el sólido niveles de energía llenos y vacantes a la misma energía, por lo que el electrón se puede mover de un nivel a otro libremente. Para valores de  $E_g$  mayores, la banda de valencia está casi llena, y la banda de conducción casi vacante.

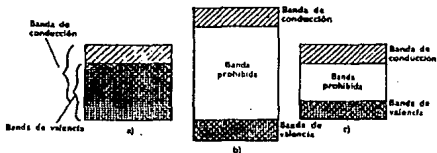


Fig 2.3.1.2.- Modelo de Bandas de Energía para: a) metales; b) aislantes ; c) semiconductores

En los materiales semiconductores existe la banda prohibida, cuya magnitud se encuentra en el intervalo de 0.5 a 3.0 eV, pero es posible que por efecto de excitación térmica o luminosa, un electrón pueda pasar de la banda de valencia a la de conducción, dejando en su lugar

una vacante positiva denominada hueco, entidad a la cual se le asignan propiedades análogas a las del electrón.

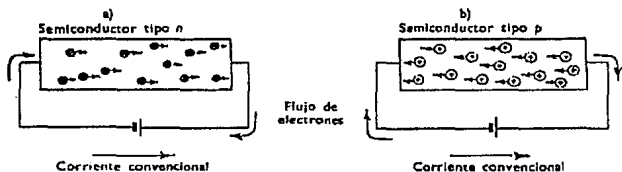


Figura 2.3.1.3.- a) Electrones y b) Huecos

La teoría puede sistematizarse de la siguiente forma<sup>(30)</sup>:

- a) A una temperatura  $T$ , los lugares vacantes dejados por los electrones en la banda de valencia pueden ser imaginados como partículas de carga positiva, o huecos  $h^+$ .
- b) Puede imaginarse a los huecos  $h^+$ , y a los electrones  $e^-$ , como dos gases de partículas libres que llenan un cristal (con dimensiones macroscópicas), como una mezcla de dos gases moleculares llenando un recipiente.
- c) La energía  $E$  es la energía total, que para un cristal eléctricamente neutro, es la suma de la energía cinética ( $E_{cin}$ ), y de la energía potencial microscópica creada en el seno del cristal por la red de armazones atómicas ( $E_{pot}$ ), que se define de manera intrínseca:
 
$$E = E_{cin} + E_{pot}$$
 para los huecos  $h^+$ ,  $E \leq E_v$  ( $E_v$ , nivel superior de la banda de valencia), y para los electrones,  $E \geq E_c$  (nivel inferior de la banda de conducción).
- d) Huecos y electrones tienen una masa efectiva  $m_{ef}$  diferente de la masa del electrón y que es función de  $E$ . Esta masa efectiva se refleja en las interacciones electrón-cristal que son fuertes.
- f) En una banda cuando  $\Delta n$  es el número de niveles o estados energéticos  $E$  incluidos entre  $E$  y  $(E + \Delta E)$ , a un nivel de energía  $E$ , la densidad de estados  $D(E)$ , está definida por:

$$D(E) = \lim (\Delta n / \Delta E) \Delta E \rightarrow 0$$

La teoría muestra que cerca de los límites de las bandas:

$$\text{en banda de conducción } D(E) = a(E - E_c)^{1/2}$$

$$\text{en banda de valencia } D(E) = a(E_v - E)^{1/2}$$

$$\text{con } a = (V/2) 4\pi(2m/h^2)^{3/2}$$

donde  $m$  es la masa efectiva del electrón para  $B_c$ , y del hueco para  $B_v$ , y  $V$  es el volumen del cristal.

Se puede concluir que los resultados anteriores pueden ser utilizados para los semiconductores compuestos como el CdS, CdTe, GaAs, ZnO, etcétera.

En los materiales no conductores o aislantes, la banda de valencia esta totalmente llena y la distancia interatómica es muy grande, por lo que la banda prohibida también es muy grande (mayor de 4.0 eV).

### 2.3.2 Nivel de Fermi.

En un sólido, la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, esta gobernada por la estadística de Fermi-Dirac<sup>(1,25,31)</sup>, de donde se obtiene la función de distribución del mismo nombre. Esta distribución permite conocer la probabilidad de que cierto nivel energético este ocupado por un electrón:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp [E - E_f / kt]}$$

donde  $f(E)$  es la función de distribución;  $E$  es la Energía del nivel que se quiere conocer la probabilidad;  $k$  es la constante de Boltzman;  $T$  es la temperatura y  $E_f$  es la Energía del nivel de Fermi.

De la ecuación de la función de distribución se deduce que, cuando  $T=0$  en el intervalo de energía  $0 \leq E < E_f$ ,  $f(E)=1$ , y para  $E > E_f$   $f(E)=0$ . Lo anterior significa que los estados cuánticos de energía menor que la de Fermi estarán completamente ocupados por electrones,

mientras que los que se encuentren por encima del nivel de Fermi, estarán completamente desocupados(25).

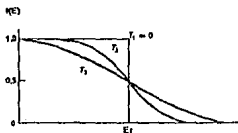


Figura 2.3.2.1.- Función de distribución de Fermi

Con el concepto de bandas de Energía para materiales semiconductores se pueden entender las propiedades que los clasifican en semiconductores Intrínsecos y en Extrínsecos. Cuando un electrón es excitado a la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia. Un semiconductor que tiene la misma cantidad de electrones en la banda de conducción que huecos en la de valencia se dice que es un semiconductor intrínseco. En este tipo de semiconductores el nivel de Fermi se encuentra prácticamente a la mitad de la banda prohibida.

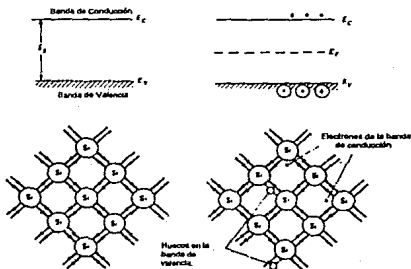


Figura 2.3.2.2.- Representación por Modelo de Bandas de un semiconductor intrínseco



Esta es una situación que casi no se presenta en la realidad, puesto que existen pequeñísimas cantidades de impurezas o defectos estequiométricos que no lo permiten, y a estos semiconductores se les clasifica en extrínsecos. En estos semiconductores el nivel de Fermi se encuentra cerca de la banda de valencia (tipo p), o de la de conducción (tipo n).

La función de distribución es simétrica alrededor del nivel de Fermi, por lo que para aquellos semiconductores donde el número de niveles energéticos es igual en la banda de valencia que en la de conducción, el nivel de Fermi se encontrará precisamente en la mitad de la banda prohibida. De tal manera que  $E_f$  es un nivel tal que  $f(E) = 1/2$  si  $E = E_f$ , a cualquier temperatura. El número  $dN$  de electrones en los niveles de energía incluidos entre  $E$  y  $E + dE$  es:

$$dN = f(E) \cdot 2 D(E) dE$$

Integrando de  $E_{pot}$  (energía potencial) a 0 se deben encontrar los  $N$  electrones.

$$N = \int_{E_{pot}}^0 f(E) \cdot 2 D(E) dE$$

Imponiendo  $N$ ,  $V$ ,  $E_{pot}$  y  $T$  en el modelo, solo  $E_f$  es indeterminada. El resultado es:

$$E_f = E_{pot} + f(n/N_e);$$

en donde  $n$  es la densidad electrónica ( $N/V$ ),  $N_e$  es la densidad de estados equivalentes. La función  $f(n/N_e)$ , es bastante compleja pero toma dos formas límites simples: cuando  $n \gg N_e$ , es decir  $\gg 2.5 \times 10^{19}$  a 300 K, que servirá para definir los cristales metálicos ( $n$  aprox.  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ); o  $n \ll N_e$ , es decir  $\ll 2.5 \times 10^{19}$  a 300 K, que corresponde a los cristales semiconductores ( $n$  aprox.  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ).

Cuando se tiene el caso  $n \ll N_e$ , para un sistema pobre en electrones se observa que:

$$z(n/N_e) = kT \ln (n/N_e) < 0$$

y como  $z(n/N_e) < 0$ ,  $E_f < E_{pot}$

se tiene:  $E_f = E_{pot} + kT \ln (n/N_e)$ ,

es decir:  $E_f = (E_{pot} - kT \ln N_e) + kT \ln n$

$$E_f = \text{cte.} + kT \ln n$$

donde la constante es función de T.

Esta ecuación tiene la misma forma que el potencial químico  $\mu$ :

$$\mu_i = \mu^{\circ}_i + RT \ln a_i \quad \text{con } \mu^{\circ}_i \text{ constante.}$$

Si se supone ahora que el cristal es llevado a un potencial macroscópico  $\phi$ , por efecto de un exceso de cargas y de un potencial de superficie debido a una capa superficial de dipolos, será necesario sustituir  $E_{pot}$  por la cantidad  $E_{pot} - e\phi$ .

$$E_f = E_{pot} - e\phi + V(n/Ne)$$

Y si ahora el cristal no está en equilibrio y existe un gradiente de potencial  $d\phi/dx$ , habrá entonces un campo eléctrico  $e = d\phi/dx$ . Esto involucra un movimiento de electrones y un gradiente de concentración  $dn/dx$ . De tal manera que existirá una corriente total  $I_{tot}$  que será la suma de una corriente de migración  $i_{mig}$ , debido al gradiente de potencial, y de una corriente de difusión  $i_{dif}$ , debida al gradiente de concentración:

$$I_{tot} = i_{mig} + i_{dif}$$

$$\text{o bien} \quad I_{tot} = -emn n(x) (d\phi/dx) + (-e)(-D) (dn/dx)$$

donde  $mn$  es la movilidad eléctrica y  $D$  es el coeficiente de difusión de los electrones. Si se deriva la ecuación:  $E_f = E_{pot} - e\phi + V(n/Ne)$ , y se multiplica por  $[mn n(x)]$  resulta que:

$$mn n(x) (dE_f/dx) = -e mn n(x) (d\phi/dx) + mn n(x) (dV/dx)$$

el nivel de Fermi  $E_f$ , y la función  $V(n/Ne)$  tienen la misma función para la corriente total y la corriente de difusión, que el potencial microscópico para la corriente de migración. Se identifica la función  $V(n/Ne)$  con el potencial químico del electrón ya que para un conjunto de partículas cargadas:

$$i_{dif} = m_i C_i(x) (d\mu_i/dx)$$

donde el  $\mu_i(x)$  es el potencial químico.

Se identifica al nivel de Fermi ( $E_f$ ) con el potencial electroquímico del electrón, ya que para un conjunto de partículas cargadas se tiene:

$$I_{tot} = m_i C_i(x) (d\mu_i/dx)$$

donde  $d\mu_i(x)$  es el potencial electroquímico  
 $m_i$  es la movilidad eléctrica de la partícula  $i$ .

En el caso  $n \ll N_e$  se tiene que:  $V(n/N_e) = kT \ln(n/N_e)$ , de tal manera que:

$$dV/dn = (dV/dn) (dn/dx) = [kT/n(x)] (dn/dx)$$

si se igualan:

$$-em_n n(x) (d\phi/dx) + (-e)(-D) (dn/dx) = -em_n n(x) (d\phi/dx) + m_n n(x) (dV/dx)$$

se obtiene:

$$idif = (-e)(-D) \left( \frac{dn}{dx} \right) = m_n n(x) \frac{kT}{n(x)} \frac{dn}{dx}$$

donde se encuentra la relación de Nernst-Einstein:  $D = m_n (kT/e)$ .

Ahora, como en el caso de las interfaces electrificadas en equilibrio, la corriente de migración compensa a la de difusión, haciendo  $I_{tot} = 0$ , lo que implica que:

$$I_{tot} = 0 = m_n n(x) \frac{dE_f(x)}{dx}$$

y entonces el nivel de Fermi es constante para cualquier  $x$ , a través de una región no homogénea en relación al potencial eléctrico  $\phi(x)$  y a la densidad electrónica  $n(x)$  si no circula corriente(30.32).

$$\frac{dE_f(x)}{dx} = 0$$

y entonces

$$E_f(x) = \text{constante}$$

En los semiconductores extrínsecos, como ya se mencionó, la energía de Fermi no se encuentra a la mitad de la banda de energía prohibida debido a impurezas en el material que pueden colocarse sustituyendo átomos del cristal, o en sitios intersticiales, o bien, la diferencia en la población de portadores de carga se puede deber a defectos cristalinos.

A las impurezas que ceden sus electrones a la banda de conducción se les llama impurezas donadoras, y a un átomo que al ceder su

electrón adquiere carga positiva, se le denomina impureza donadora ionizada, pero no es equivalente a un hueco en la banda de valencia.

De lo anterior se deduce que, la población de electrones excitados no es necesariamente igual a la de huecos, porque no todos provienen de la formación de un par electrón-hueco. Cuando la población de cualquiera de estas dos entidades es mayor, a estos se les denomina portadores mayoritarios. Si los portadores mayoritarios son los electrones, se les clasifica como un semiconductor extrínseco de tipo "n" (exceso de portadores negativos). Esto en el modelo de bandas se representa con un acercamiento del nivel de Fermi a la banda de conducción. Cuando se tiene una impurificación grande, como en muchos semiconductores comerciales tipo n, el nivel de Fermi está localizado muy cerca del nivel inferior de la banda de conducción.

A una impureza que tiende a capturar alguno de los electrones cercanos, originando el desplazamiento aparente de un hueco, se le llama impureza aceptora. De esta manera ahora son los huecos los portadores mayoritarios, por lo que se denomina al semiconductor como extrínseco tipo "p" (positivo). Aquí el nivel de Fermi es menor, situándose ligeramente por arriba del nivel superior de la banda de valencia, si la impurificación es de gran magnitud(26).

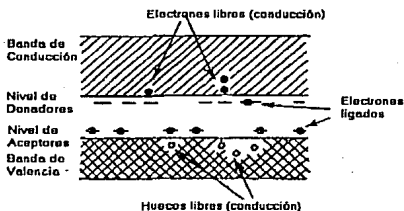


Figura 2.3.2.3.- Modelo de Bandas de Energía para Impurezas

Los niveles  $E_c$  (de la banda de conducción) y  $E_v$  (de la banda de valencia) hacen el papel de la  $E_{pot}$ , y son niveles que están algunas unidades por encima o por debajo del nivel de Fermi. Ahora, por

analogía con la densidad de estados equivalentes  $N_e$ , que en el sistema de pozo de potencial vale:

$$N_e = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2} = 2.5 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} \text{cm}^{-3}$$

se puede decir que en la banda de valencia se tiene:

$$N_v = 2.5 \times 10^{19} (m_n/m) (T/300)^{3/2} \text{cm}^{-3}$$

y que en la banda de conducción se tiene:

$$N_c = 2.5 \times 10^{19} (m_p/m) (T/300)^{3/2} \text{cm}^{-3}$$

donde  $m_n$  y  $m_p$  son las masas efectivas de los electrones y de los huecos, y  $m$  es la masa del electrón.

El nivel de Fermi en presencia de un potencial eléctrico macroscópico es igual a:

$$E_f = E_c + kT \ln (n/N_c) - e\phi$$

o bien a:

$$E_f = E_v - kT \ln (p/N_v) + e\phi$$

donde  $p$  es la concentración o densidad de huecos  $p=P/V$  si  $P$  es la cantidad total de huecos en el cristal.

Para un semiconductor intrínseco, se tendría  $n=p=n_i$ , puesto que a un electrón que es excitado de la banda de conducción, le corresponde un hueco en la banda de valencia, de tal manera que:

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2}kT \ln (N_v/N_c)$$

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v)$$

En un semiconductor extrínseco se rompe la igualdad  $n=p=n_i$ , de tal forma que en un semiconductor tipo  $n$  el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la banda de conducción que de la banda de valencia, mientras que en un semiconductor tipo  $p$  sucede lo contrario. En general, en cualquier semiconductor extrínseco existen átomos donadores o aceptores, pero la concentración de un tipo es normalmente mayor que la del otro. Si se supone que existen sólo un tipo de átomos aceptores y un solo tipo de donadores, y que se tiene un sistema degenerado hasta una condición en que la temperatura no tiene un efecto apreciable sobre la densidad del portador, se deduce que las

densidades de electrones ligados a los átomos donadores y de huecos ligados a átomos aceptores, vienen dados respectivamente por:

$$n_d = N_d V(E_d) = N_d / [1 + \frac{1}{2} \exp(E_d - E_f / kT)]$$

$$p_a = N_a V(E_a) = N_a / [1 + \frac{1}{2} \exp(E_f - E_a / kT)]$$

donde  $n_d$  y  $p_a$  son respectivamente la densidad de electrones ligados en átomos donadores sin ionizar, y la densidad de huecos ligados en átomos aceptores sin ionizar;  $N_d$  y  $N_a$  son la densidad de átomos donadores ionizados y la densidad de átomos aceptores ionizados; y finalmente  $E_d$  y  $E_a$  son los niveles de energía de los donadores y aceptores respectivamente. El factor de  $\frac{1}{2}$  delante de los exponentes de las ecuaciones se debe a que un solo electrón con cualquiera de los dos sentidos de spines, puede quedarse unido a un donador vacío.

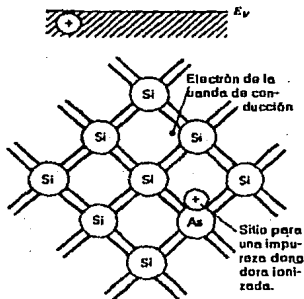
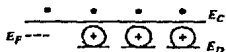


Figura 2.3.2.4.-Modelo de Bandas para semiconductor extrínseco tipo n.

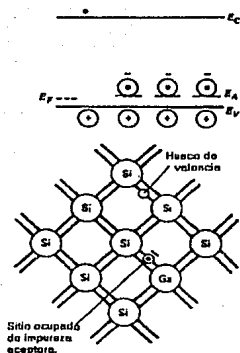


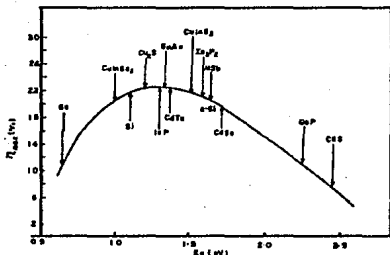
Fig 2.3.2.5.-Modelo de Bandas para un semiconductor extrínseco tipo p.

## 2.4 Fotoefectos

Una de las técnicas más importantes para el estudio de electrodos semiconductores es, precisamente, su estudio bajo iluminación. Los semiconductores son sensibles al intervalo de radiación electromagnética que comprende: infrarrojo, visible, y ultravioleta del espectro (con longitudes de onda entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  m).

Radiación	Energía (eV)	
Infrarrojo	$10^{-3}$ - 1.59	
Visible	1.59 - 3.25	
	Rojo	1.59 - 1.98
	Naranja	1.98 - 2.07
	Amarillo	2.07 - 2.15
	Verde	2.15 - 2.5
	Azul	2.5 - 2.72
Ultravioleta	Violeta	2.72 - 3.25
	3.25 - $10^3$	

Tabla 2.4.1.- Radiación electromagnética a la que son sensibles los semiconductores



Eficiencia de conversión máxima contra ancho de banda prohibida de varios materiales.

Figura 2.4.1.- Se recibe una mayor cantidad de radiación solar en el intervalo de energía comprendido entre 0.5 a 2.5 eV. De esta manera se explica la eficiencia teórica del semiconductor en relación a la radiancia solar.

La interacción de la luz con un semiconductor consiste en la ruptura de un enlace y en la transferencia de la energía de un fotón a un electrón.

La absorción de un fotón por un átomo o molécula, manda a un electrón de su nivel de energía hacia un nivel de mayor energía. La longitud de onda de la luz causa que esta transmisión sea de una energía igual o mayor que la requerida para atravesar la banda prohibida. El resultado es un par electrón-hueco(33).

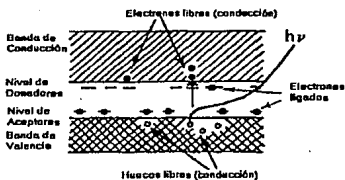


Fig 2.4.1.- Formación de par electrón-hueco por efecto de un fotón.



Los efectos asociados a este fenómeno son<sup>(3)</sup>:

1) Efecto Becquerel, que contribuye a la fotoconductividad. La fotoconductividad es un aumento en la conductividad del semiconductor cuando se encuentra bajo iluminación.

2) Efecto Fotovoltáico, que se presenta en una unión metal-semiconductor o en una unión de semiconductores de tipo n con uno tipo p ( unión p-n ), y da lugar a una fem bajo condiciones de iluminación.

3) La Recombinación, que es un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio. Un electrón puede recombinarse con un hueco en un centro de Recombinación. Dichos centros de Recombinación consisten en una impureza, una vacante, o en general, una imperfección cristalina, representados por un nivel de energía dentro de una banda prohibida.

Cuando la iluminación es constante, se concentran los portadores de carga, que se recombinan parcial y continuamente, logrando un nuevo estado de equilibrio. En este estado se puede apreciar el aumento de la conductividad<sup>(34)</sup>.

## 2.5 Uniones semiconductor-metal

La superficie de un semiconductor puede estudiarse a partir de tres parámetros<sup>(1)</sup>:

- a) La barrera de potencial de superficie
- b) La velocidad de recombinación de superficie
- c) En superficie libre, la capa aislante de óxido

Se crean niveles nuevos de energía de electrones en la superficie de un semiconductor porque ésta representa una alteración mayor que la de la red cristalina. Estas están distribuidas parcialmente dentro del salto prohibido de energía, y la ocupación de estos niveles por los electrones está determinada por la posición del nivel de Fermi en el bulto del material. Debido a lo anterior, los flancos de las bandas se doblarán hacia arriba o hacia abajo de la superficie, lo que provoca la formación de una carga espacial iónica en la capa de la superficie y una carga superficial equilibradora, de signo opuesto, debido al

exceso o déficit de electrones en los estados superficiales. Esto es, se forma una barrera de superficie del mismo modo que existe una barrera de potenciale entre dos semiconductores diferentes. Si la barrera es de una altura tal que el nivel de Fermi no cruce el nivel intrínseco, los portadores mayoritarios son del mismo tipo a un lado y otro, pero si pasa lo contrario, los portadores mayoritarios son del tipo opuesto a los del bulto y se forma una "capa de inversión".

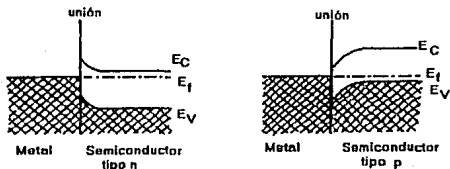


Fig 2.5.1.- Unión Semiconductor-metal,

Los estados electrónicos superficiales que están en el salto prohibido pueden actuar como centros de recombinación-generación de pares electrón-hueco, y pueden determinar el tiempo de vida de los portadores de carga. Si existe una capa de óxido superficial, ésta puede atrapar a los portadores de carga un tiempo mayor al de su tiempo de vida.

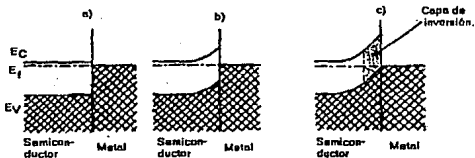
De acuerdo a lo anterior, el contacto semiconductor-metal, puede comportarse de tres formas diferentes<sup>(3)</sup>:

a) Contacto óhmico.- que es un contacto lineal voltaje-corriente. No tiene barrera de potencial, es decir, no hay asimetría, y tiene una velocidad de recombinación infinita. Esto último asegura la ausencia de los efectos de cargas espaciales, ya que los portadores son suministrados y removidos por el contacto a la velocidad requerida para asegurar la continuidad del transporte dentro del semiconductor. Este es un contacto ideal.

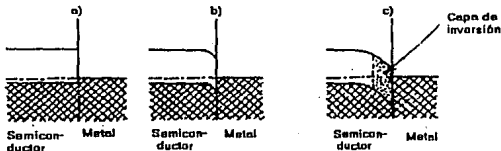
b) Contacto rectificador.- Se tiene una barrera de potencial que facilita el paso de carga en un sentido, pero lo imposibilita en el otro.

c) Contacto inyector.- donde se tiene una capa de inversión. Como en el caso de las uniones p-n, la corriente neta terminal consta de cuatro componentes separadas:

- 1.- Un flujo de electrones que tiene energía suficiente para sobrepasar la barrera desde el metal al semiconductor.
- 2.- Un flujo correspondiente de electrones desde la banda de conducción del semiconductor al metal.
- 3.- Un flujo de huecos desde el interior del metal al semiconductor.
- 4.- Un flujo de huecos desde el interior del semiconductor al metal.



Contactos metal - semiconductor tipo - n: a) óhmico; b) rectificador; c) inyector.



Contacto metal - semiconductor tipo - p: a) óhmico b) rectificador c) inyector

Figura 2.5.2.- Uniones semiconductor-metal: a) óhmico; b) rectificador; c) inyector, para semiconductor tipo-n y tipo-p

En un semiconductor tipo-n, los pasos 2 y 3 son de mayor magnitud que 1 y 4; mientras que para un semiconductor tipo p, los pasos 2 y 3 disminuyen.

**CAPITULO III**  
**FOTOLECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES**

**3.1 Electroquímica de Semiconductores (35-42)**

Todos los fenómenos asociados con sistemas fotoelectroquímicos se basan en la unión semiconductor-electrolito. Esta unión se caracteriza por la formación de una doble capa eléctrica que genera un campo eléctrico en la región de carga espacial denominada barrera de potencial de Schottky. Dicha barrera se representa mediante un modelo de doblamiento de bandas. Al igual que en las uniones p-n, la barrera permite el flujo de carga en un sentido, pero lo impide en el otro.

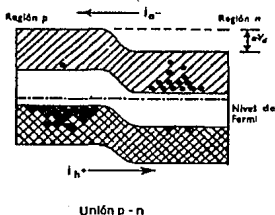


Figura 3.1.1.- Unión p-n

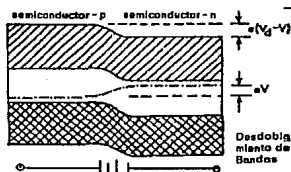


Figura 3.1.2.- Unión p-n. Desdoblamiento de bandas por efecto de una corriente

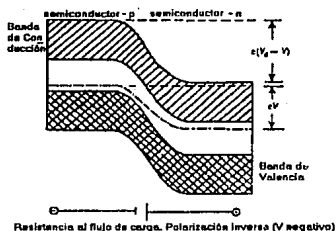
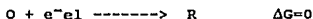


Figura 3.1.3.- Unión p-n. Fenómeno de Rectificación por efecto de una corriente

Para los semiconductores, el potencial electroquímico de los electrones está dado por el nivel de Fermi<sup>(30)</sup>; para los electrolitos líquidos, este potencial se determina mediante el potencial redox del par redox presente en el electrolito, este potencial redox también se identifica con el nivel de Fermi en el electrolito, que es el potencial electroquímico del electrón en la solución redox, independientemente de la constitución del electrodo, para una solución no cargada y sin potencial de superficie.

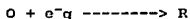
Suponiendo un par O/R, donde O es el ión oxidado y R el reducido, con concentraciones  $C_o$  y  $C_r$  diferentes de uno, en equilibrio con un electrodo (el), se puede calcular la energía libre de Gibbs con la ayuda de potenciales electroquímicos  $\mu$  en el electrodo, de O, R y  $e^-_{el}$  (electrón del electrodo), de acuerdo a la reacción:



como para toda reacción reversible:

$$\Delta \bar{G} = \mu_R = \bar{\mu}_O = \bar{\mu}e^-_{el} = 0$$

Por otra parte, si se considera



donde  $e^-_g$  son electrones al infinito en el vacío, la energía libre es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + kT \ln (C_r/C_o)$$

donde  $\Delta G^\circ$  es la energía libre estándar del sistema O/R.

El nivel de Fermi en el electrodo, el potencial electroquímico del electrón es igual a la energía libre de la transformación

$$e^{-}el \rightarrow e^{-}g \quad \bar{\mu}_{e^{-}} = E_f = \Delta G$$

se deduce la identidad:

$$\Delta G^{\circ} + kT \ln(Cr/Co) = E_f$$

donde, si se define el nivel de Fermi para una solución redox estándar ( $Cr=Co=1M$ ):

$$\Delta G^{\circ} = E^{\circ}_f \text{ redox}$$

se tiene la relación:

$$E_f \text{ redox} = E^{\circ}_f \text{ redox} + kT \ln(Co/Cr)$$

Al poner en contacto un semiconductor con un metal o un electrólito, se puede presentar alguno de los casos siguientes:

a) 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 n los portadores mayoritarios son los electrones, mientras que en un semiconductor tipo p lo son los huecos.

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

c) 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.

Si el nivel inicial de Fermi para un semiconductor de tipo n se encuentra por encima del nivel de Fermi del electrólito (o cualquiera segunda fase), se equilibran ambos niveles mediante la transferencia de electrones del semiconductor al electrólito. Esto produce una región de carga espacial negativa en el semiconductor que dobla las fronteras de las bandas de conducción y de valencia, estableciendo una barrera de potencial contra una transferencia de electrones posterior al electrólito. Si a este material se le aplica un potencial negativo, puede suministrar electrones a especies oxidadas para reducirlas, y por lo tanto, actuará como cátodo; pero si se le aplica un potencial

positivo, la barrera de potencial impide el flujo de carga, por lo que no podrá utilizarse como ánodo.

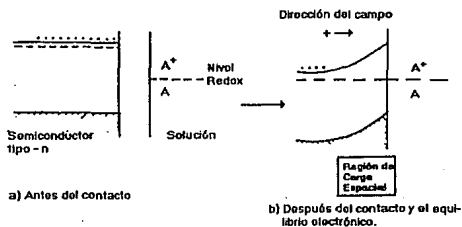


Figura 3.1.4.- Unión Semiconductor tipo-n/electrolito

La situación inversa, pero análoga, ocurre con los semiconductores tipo p, si el nivel inicial de Fermi se encuentra por debajo del nivel de Fermi del electrólito. Una región de carga espacial negativa se forma en el semiconductor, con el consecuente doblamiento de las bandas de valencia y de conducción, para producir una barrera de conducción contra subsiguientes transferencias de cargas positivas (huecos) al electrólito.

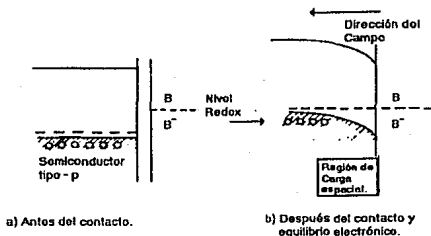


Figura 3.1.5.- Unión Semiconductor tipo-p/electrolito

De acuerdo a lo anterior, si se tiene un electrodo semiconductor en una celda electroquímica, se observará un proceso de rectificación semejante al de las uniones p-n. Si el semiconductor es del tipo n, los procesos de reducción se favorecerán, mientras que los de oxidación se obstaculizarán. Si el semiconductor es de tipo p, se facilitarán las reacciones de oxidación, pero las de reducción se dificultarán.

Para poder estudiar las posibles reacciones entre un electrodo semiconductor y un electrólito, se debe unificar el marco de referencia. Dentro de la física del estado sólido, el cero de potencial se asigna para el electrón libre en el vacío. En electroquímica, el cero de potencial corresponde al par  $H^+/H_2$ . Para relacionar estas dos escalas, se utiliza la siguiente regla(26):

$$\text{potencial en escala absoluta} = \text{Potencial en escala convencional}(H^+/H_2) - 4.5 \text{ V}$$



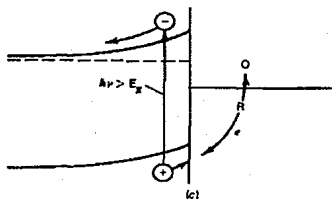
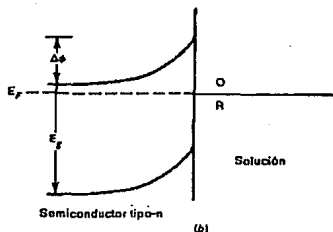
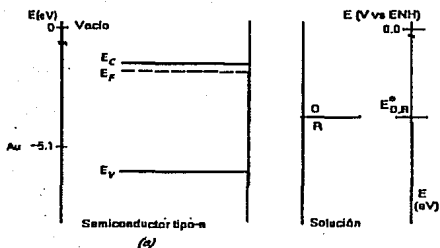


Figura 3.1.6 .-Interfase Semiconductor tipo n/electrolito: a) antes de la unión; b) unión; c) Potencial de Banda Plana

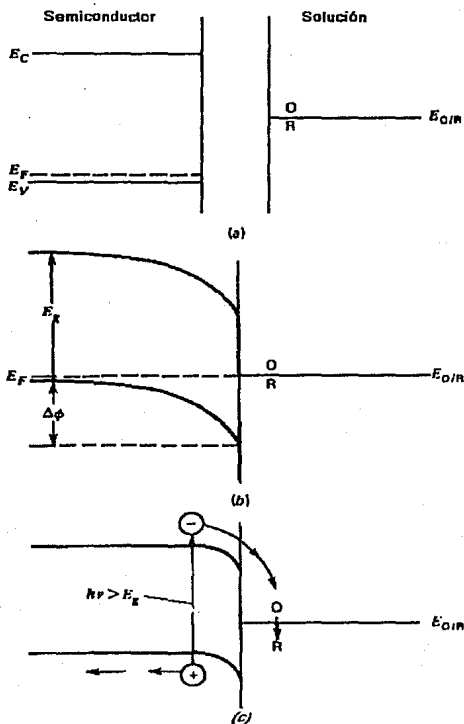


Figura 3.1.6 .- Interfase Semiconductor tipo p/electrolito: a) antes de la unión; b) unión; c) Potencial de Banda Plana

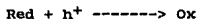
### 3.2 Fotoelectroquímica de Semiconductores (35-46)

En la Fotoelectroquímica experimental, la irradiación de un electrodo semiconductor con luz que es absorbida por el material del electrodo puede causar la producción de una corriente: la fotocorriente. Dicha fotocorriente representa una conversión de energía luminosa en energía eléctrica y/o química. La dependencia de la fotocorriente con la longitud de onda, el potencial de electrodo, y la composición de la solución provee información acerca del fotoproceso, su energía y su cinética. Las fotocorrientes en el electrodo también pueden provenir de un proceso fotolítico que se produzca en la solución cerca de la superficie del electrodo.

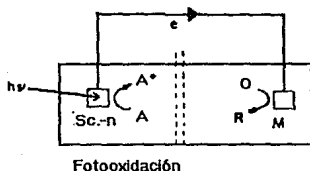
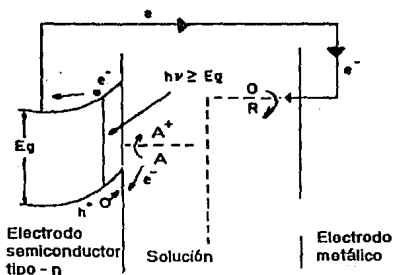
Los estudios de fotoelectroquímica son efectuados frecuentemente para obtener un mejor entendimiento de la interfase electrodo-electrolito. Cuando se ilumina la interfase electrodo-electrolito, se absorben los fotones que tienen una energía mayor a la de la banda prohibida del semiconductor, creando de esta manera un par electrón-hueco en el semiconductor. Estos pares se separan bajo la influencia del campo eléctrico presente en esta región si los acarreadores minoritarios pueden difundirse hacia esta barrera de Schottky antes de que se efectúe la Recombinación con los acarreadores mayoritarios. Bajo iluminación, el potencial del semiconductor es conducido al potencial de banda plana, que es el potencial donde el nivel de Energía de las bandas es constante del seno de la solución a la superficie (es el potencial donde no existe campo en el semiconductor). Entonces el potencial donde comienza la fotocorriente se toma como el potencial de banda plana.

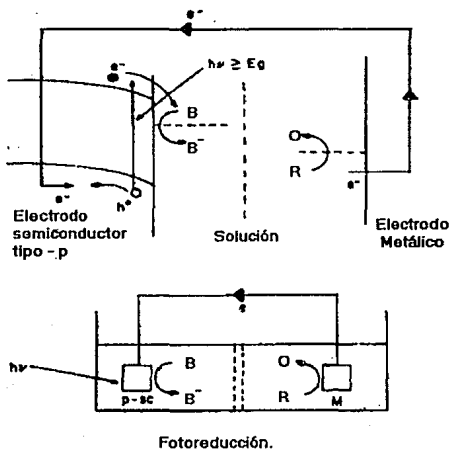
En condiciones de circuito abierto entre el electrodo semiconductor iluminado y el contraelectrodo metálico, el fotovoltaje producido entre ambos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial redox en el electrólito. A circuito cerrado, el nivel de Fermi en el sistema es igualado y no existe fotovoltaje entre los dos electrodos, sin embargo existe un flujo de carga neto. Los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor son barridos hacia la superficie, donde son inyectados

al electrolito para efectuar una reacción redox. En los semiconductores tipo n, los huecos minoritarios son inyectados para producir una reacción de oxidación anódica, por lo que funciona como fotoánodo:



A diferencia de su comportamiento en condiciones de oscuridad, en las que actúa como cátodo; mientras que en los semiconductores tipo p, los electrones minoritarios son inyectados para producir una reacción de reducción catódica, por lo que funciona como fotocátodo:





Fotoreducción.

Figura 3.2.2.-- Semiconductor tipo-p bajo iluminación en una celda electroquímica.

Al contrario que en condiciones de oscuridad, en las que trabaja como ánodo. Los portadores mayoritarios fotogenerados en ambos casos son barridos hacia el seno del semiconductor, donde abandonan el semiconductor mediante un contacto óhmico, para dirigirse por el circuito externo hacia el contraelectrodo, en donde efectúan una reacción redox inversa a la que se llevo a cabo en el electrodo semiconductor. Existen dos tipos diferentes de celdas electroquímicas, dependiendo de la naturaleza del electrólito. Si el electrólito contiene solo un par redox, entonces la reacción de oxidación en el ánodo, solo es revertida en el cátodo y no ocurre ningún cambio químico en el electrólito. En este caso, la celda se

comporta como una celda electroquímica fotovoltaica, y la energía luminosa incidente se convierte en energía eléctrica de la fotocorriente y el fotovoltaje externos. Estas celdas son llamadas autorregeneradas, y por su clara semejanza con una celda fotovoltaica tradicional, son conocidas como fotovoltaicas de unión líquida. El termino "unión líquida" se utiliza para referirse a la presencia de la interfase electrolito-electrolito, que distingue a los sistemas fotoelectroquímicos de los sistemas de estado sólido.

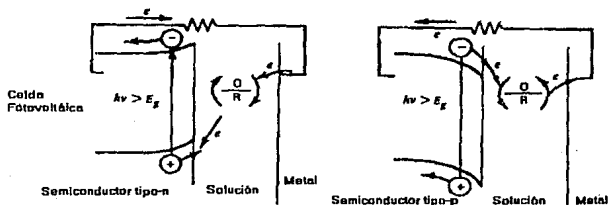


Figura 3.2.3. Celda fotovoltaica

Si el electrolito contiene dos pares redox efectivos, entonces las reacciones de oxidación y de reducción en el ánodo y en el cátodo son diferentes. Esto nos conduce a un cambio químico en el electrolito, y la celda se comporta como una celda fotoelectrolítica. Para un semiconductor tipo n, si la especie A en solución tiene un nivel de energía mayor al del hueco fotogenerado en la superficie, la energía luminosa incidente se convierte en la energía química característica de una reacción de óxido-reducción generada en el electrolito. La energía queda entonces contenida como energía química en las sustancias producidas. Este tipo de celdas se llaman Fotoelectrosintéticas y/o Fotoelectrocatalíticas, dependiendo de la naturaleza y cantidad de reactivos, así como de la finalidad de la reacción.

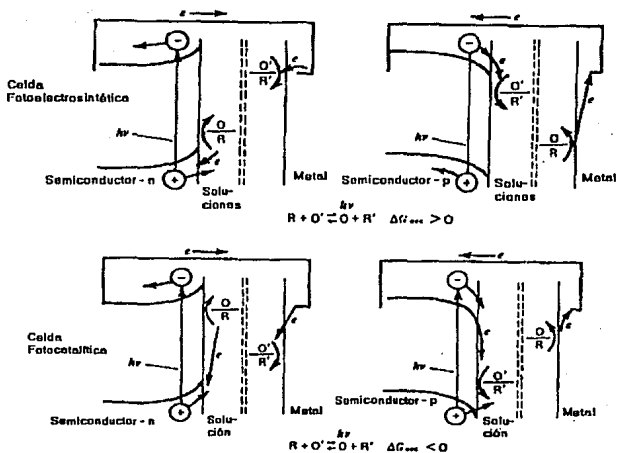


Figura 3.2.4.- Celdas fotoelectrosintéticas y fotoelectrocatalíticas

### 3.3 Estabilidad del Electrodo semiconductor

Uno de los principales problemas que se presentan en los electrodos semiconductores es su tendencia a la corrosión y/o fotocorrosión. Los huecos y electrones fotogenerados en estos electrodos se caracterizan por lo general, por potenciales sumamente oxidantes y reductores respectivamente. En vez de que estas especies sean inyectadas a la solución para que se efectúen las reacciones de óxido-reducción correspondientes, estos huecos o electrones pueden oxidar o reducir al semiconductor en si y causar descomposición. Esto conduce al problema de inoperabilidad o cortos tiempos de vida.

Gerischer<sup>(38)</sup>, Bard y Wrighton<sup>(46)</sup>, presentaron un modelo de estabilidad del electrodo. En este se calcula el potencial redox de la reacción de descomposición de oxidación y el de la reducción, y se ponen en un diagrama de niveles de Energía. Las posiciones relativas de las reacciones de descomposición se comparan con las posiciones de las reacciones redox que se desean en el electrólito y con aquellas de las fronteras de las bandas de conducción y de valencia del semiconductor. Se asegura la estabilidad termodinámica del electrodo si el potencial redox de las descomposiciones oxidativa y reductiva del semiconductor, quedan por debajo de la banda de conducción, esto es, tienen un valor mas positivo en la escala del electrodo estándar de calomel.

Generalmente, uno de los dos potenciales redox de las reacciones de descomposición quedan dentro de la banda prohibida. Entonces, la estabilidad del electrodo depende en la competencia de las posibles reacciones de descomposición termodinámicas, y las reacciones redox termodinámicamente posibles en el electrólito. Esta competencia esta gobernada por las cinéticas relativas de los posibles tipos de reacción.

Parece que las reacciones redox termodinámicamente posibles, son también las mas favorecidas cinéticamente. El origen de este efecto se ha atribuido a la existencia de estados superficiales en la banda prohibida del semiconductor. Estos estados superficiales permiten que los huecos minoritarios fotogenerados en electrodos tipo n se establezcan en niveles redox mayores, donde puede ocurrir una transferencia de huecos eficiente e isoenergéticamente. El proceso inverso ocurre en los electrodos tipo p. Este proceso se ha usado para estabilizar a los electrodos semiconductores mediante el establecimiento de un par redox en el electrólito con un potencial redox mas negativo que el potencial de descomposición oxidativa, o mas positiva que el potencial de descomposición reductivo, de tal manera que esta reacción redox en el electrólito ocurra preferentemente. Sin embargo, esta técnica solo puede ser utilizada en celdas electroquímicas fotovoltaicas.



## CAPITULO IV

### Metodología de Preparación de Electrodoes Semiconductores para Construcción de Celdas Fotoelectroquímicas.

La obtención del material adecuado para construir los electrodos consta de varias etapas que constituyen la metodología general de trabajo. En ciertos casos se requieren procedimientos muy específicos para el material utilizado. A continuación se desglosan únicamente las etapas principales que son generales para todos los casos.

Se obtienen las pastillas semiconductoras a partir de sus polvos de alta pureza mediante una prensa, haciendo pruebas a diferentes presiones hasta obtener la adecuada, esto es, cuando el material ha adquirido buena compactación y no sufre resquebrajamientos. Una vez que se ha encontrado las condiciones de prensado, se fabrican varios lotes de pastillas para los diferentes ensayos.

Para que las pastillas tengan mayor cohesión y mejoren sus propiedades mecánicas es preciso someterlas a un proceso de sinterizado. Este se lleva a cabo a una temperatura un poco menor a la de fusión, por lo que se obtienen materiales policristalinos. En este proceso también se debe controlar no sólo la temperatura, sino el tiempo y el ambiente (aire, nitrógeno, oxígeno, etcétera) de sinterizado. Una vez que se tienen los lotes de pastillas, se deben guardar en un desecador o una estufa de vacío para evitar la mayor parte del tiempo posible el contacto con el aire, porque es posible que sufran alteraciones.

Una muestra de las pastillas obtenidas se estudia por difracción de Rayos X, para el seguimiento de su composición y estructura cristalina.

Para construir los electrodos debe unirse a las pastillas semiconductoras un alambre conductor, lo que generalmente se hace aplicando una película delgada de indio-galio u oro y soldando el

alambre sobre esta capa. Se sabe que todos los contactos tienen que afectar necesariamente las propiedades del sistema por lo que debe procurarse que la caída óhmica sea mínima. Una de las mejores maneras de obtener esto, es unir las pastillas a través de un metal altamente conductor. Ya que el método con oro resulta muy caro, para las pruebas experimentales iniciales, se puede utilizar una unión con pintura conductora de plata, que requiere una resina epóxica como pegamento adicional, y que finalmente se recubre con un material aislante, generalmente silicón, dejando libre solamente una cara de la pastilla. Con esto se controla el área del electrodo, variable muy importante en los experimentos de caracterización electroquímica.

Una vez que se tienen los electrodos semiconductores, deben encontrarse las condiciones experimentales idóneas para realizar los experimentos en celdas fotoelectroquímicas: electrolito soporte adecuado, atmósfera inerte (mediante el paso de una corriente de  $N_2$ ), intervalo de potencial que se puede usar, etcétera. La técnica utilizada es la Voltametría Cíclica. Estos experimentos se llevan a cabo en oscuro como referencia y bajo condiciones de iluminación con una lámpara de arco de Xenón que da el intervalo de longitudes de onda requerido para que el semiconductor convierta la energía luminosa en eléctrica.

Al finalizar esta etapa se puede concluir si los electrodos trabajados son adecuados para usarlos en celdas fotoelectroquímicas, y en caso negativo, proponer los cambios necesarios para iniciar de nuevo el análisis.

**CAPITULO V**  
**DEFECTOS EN UN SEMICONDUCTOR**

**5.1. Sistemas Cristalinos**

En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura cristalina se interrumpe en varias fronteras a lo largo del material. A estas fronteras se les denomina fronteras de grano y su tamaño es muy variable. Cuando el tamaño de los granos es comparable al de la unidad representativa, ya no se habla de cristales, sino de materiales amorfos. Un ejemplo de un sólido amorfo es el vidrio, que es en realidad un líquido de una viscosidad muy alta<sup>(55)</sup>.

El cristal perfecto es una idealización, pero las propiedades físicas de los cristales reales son esencialmente las mismas que las del prototipo ideal. Un cristal real contiene imperfecciones o defectos que rompen la periodicidad de la estructura. En la actualidad se desarrollan técnicas para la preparación de cristales con cantidades controladas de defectos e impurezas con la consecuente reducción de los efectos azarosos.

Este tipo de defectos se identifican con niveles de energía localizados en la banda de energía prohibida de los sólidos<sup>(30)</sup>.

**5.1.1 Caracterización de materiales: Rayos X**

El patrón de difracción de polvos de Rayos X puede ser útil en:

- a) Identificación de fase.
- b) Análisis Cuantitativo de fase
- c) Parámetros de cristal de solución sólida.
- d) Determinación de estructura cristalina.
- e) Medición del tamaño de partícula.
- f) Orden de corto intervalo de sólidos no cristalinos.
- g) Desórdenes y defectos cristalinos.

El principio del método de polvos de Rayos X es: Un haz monocromático de Rayos X incide sobre una muestra finamente pulverizada, que idealmente, tiene un arreglo de cristales al azar en cada posible orientación. Por cada juego de planos, por lo menos algunos cristales estarán orientados en la dirección de los ángulos de

Bragg al haz incidente, y entonces se efectúa la difracción para estos cristales y planos.

### 5.1.2 Sinterización.

Se llama sinterización al proceso de unión de polvos finos o fibras en cuerpos de mayor o menor densidad. Este proceso está acompañado generalmente de un aumento en la conductividad, resistencia mecánica, ductilidad y, en muchos casos, de la densidad. Con frecuencia, la sinterización es el método de fabricación en cerámica más sencillo y económico<sup>(56)</sup>.

Al calentar una mezcla de polvos que puede estar previamente prensada, hasta la temperatura de sinterización, siempre inferior a la de fusión, da como resultado un material compacto y de resistencia suficiente en las caras de los granos que se tocaban en un principio.

La forma en que se realiza la sinterización puede ser por flujo viscoso, evaporación y condensación, o difusión. El tamaño de partícula que se emplea oscila entre 0.5 y 200 micras. Cuando se emplean polvos del mismo tamaño de partícula se obtiene un material más poroso que cuando se utilizan polvos con diferentes tamaños de partícula.

El cambio de las propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación del tamaño, forma del cuerpo y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se acerca a un punto en que se produce un transporte de masa.

La mayoría de los cerámicos policristalinos se preparan mediante sinterizado. Dicho sinterizado involucra el reemplazo de la interfase de alta energía sólido/gas, por la interfase de menor energía sólido/sólido (fronteras de grano). De tal forma que la reducción de la energía en la interfase total, es la fuerza que provoca el proceso de sinterizado. Los materiales sinterizados siempre tienen problemas de porosidad, la que disminuye con el tiempo de sinterizado. Sin embargo, puede provocarse el crecimiento de grano, que afecta las propiedades mecánicas del material.

## 5.2 Defectos en un semiconductor.

La presencia de átomos extraños o de defectos puntuales en un semiconductor cristalino, pueden afectar la estructura de bandas en una forma muy significativa. A concentraciones muy altas, el efecto principal es la introducción de niveles localizados de "impurezas" en el ancho de banda prohibida de la estructura de Bandas de Energía. Estos niveles pueden ser de tres tipos: donadores, aceptores o isoelectrónicos<sup>(24)</sup>.

Para un defecto donador en un semiconductor a 0 K, la Banda de Valencia está completamente llena, la Banda de Conducción está completamente vacía y un nivel localizado (con uno o más electrones) se encontrará en la Banda Prohibida. Para un defecto aceptor en un semiconductor a 0 K, la Banda de Valencia está completamente llena, la de Conducción completamente vacía, y un nivel localizado (no ocupado) en la Banda Prohibida. Las "trampas" isoelectrónicas resultan ser centros de recombinación muy eficientes. Proveen un mecanismo mediante el cual un electrón y un hueco se pueden recombinar con emisión de radiación, en vez de un proceso en el que la energía es liberada y tomada por la vibración térmica de la estructura cristalina<sup>(26,29,30)</sup>.

También se encuentra que las dislocaciones, las fronteras de grano y de superficie, pueden ser consideradas como defectos que interrumpen la periodicidad de un cristal que está, respectivamente, en una dimensión y dos dimensiones. Como los defectos atómicos puntuales, sus efectos generales son los siguientes:

a) La introducción de niveles localizados dentro del ancho de banda prohibida, que tiene una importante influencia sobre las propiedades eléctricas y ópticas dependiendo de la concentración de equilibrio de electrones y huecos.

b) El aumento en la dispersión de electrones y huecos, lo que provoca una reducción en la movilidad de éstas especies frente a un campo eléctrico.

c) El efecto en las velocidades y mecanismos por medio de los cuales la concentración de electrones y huecos regresa al equilibrio después de haber sido sometido a un campo eléctrico, de haberle iluminado, etcétera.

Además, éstos defectos tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas<sup>(28)</sup>.

Los materiales que se utilizarán en éste estudio serán policristalinos, como resultado de su fabricación mediante prensado y sinterizado, que resultan más baratas y fáciles para la preparación de los materiales cristalinos. La caracterización de dicha estructura cristalina se realizará mediante Rayos X con la muestra pulverizada.

## CAPITULO VI

### 6.1 Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Estudio de Electrodos Semiconductores.

Las técnicas experimentales para investigación in situ de la interfase semiconductor/electrolito se pueden dividir en tres grandes ramas(6):

A/ Las técnicas principalmente eléctricas, que son aquellas de la electroquímica convencional; estudio de la corriente faradaica y de la capacitancia interfacial como una función del potencial de electrodo, en la oscuridad y bajo iluminación. Estas técnicas permiten encontrar parámetros característicos del bulto del semiconductor, tales como la densidad de "dopado"; el espesor de la capa de región de carga espacial, la longitud de difusión, y el coeficiente de absorción de la interfase, así como el potencial de banda plana.

B/ Las técnicas principalmente ópticas, que consisten en el estudio de la absorción óptica en la interfase, como la electrorreflección interna y externa, y la detección fototérmica. Y de las propiedades de luminiscencia, como son la electroluminiscencia y la fotoluminiscencia. Estas son técnicas que prometen mucho en el estudio de las estructuras microscópicas de la interfase. La Elipsometría es una técnica invaluable para el estudio de las películas interfaciales (capas de óxidos).

C/ Las técnicas de impedancia y de transientes (resolución de tiempo). Incluyen las técnicas clásicas de impedancia eléctrica, pero también una variedad de técnicas de respuesta optoeléctrica y electroóptica. Son útiles en el estudio de la cinética interfacial, especialmente bajo iluminación, así como para el estudio de la separación de los fotoacarreadores en el semiconductor y el papel que juegan los estados superficiales o los intermediarios químicos en la transferencia electroquímica.

Las técnicas eléctricas serán las utilizadas en éste estudio, especialmente la Voltametría Cíclica, y como ya se dijo, éstas técnicas pueden separarse en dos partes:

- 1.- Procesos Faradaicos (corriente electroquímica).
- 2.- Estudios de la interfase capacitiva.

## 6.2 Métodos Electródicos Experimentales

Para el estudio de un sistema electroquímico, se utilizan diferentes métodos basados en causar una perturbación al sistema y obtener una respuesta que permita conocerlo. Dichas perturbaciones pueden ser: (47-59)

- Desplazar el potencial de electrodo de su valor reversible.
- Pasar una corriente.
- Cambiar la concentración de las especies involucradas en el proceso electródico.
- Cambiar las areas.
- Cambiar la presión y la temperatura.
- Excitar ópticamente los estados electrónicos y
- Perturbar la distribución entre reactivos y productos. (47)

Existen tres principales tipos de experimentos electroquímicos y tres clases de control o medición para aplicarlos. Estos experimentos son: potenciométricos, galvanostáticos y potenciostáticos.

a) Potenciometría: mide el voltaje de la celda. Este dispositivo de control asegura que no se extrae de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. Existen dos instrumentos alternativos de medición: el potenciómetro y el seguidor de voltaje

b) Mediciones galvanostáticas: Aquí se permite un flujo de corriente significativo, el cual se mantiene constante o se programa, mientras se mide el voltaje.

c) Mediciones potenciostáticas: Aquí es el potencial el que se mantiene constante o se programa, y lo que se mide es la corriente. La Voltametría Cíclica, que es el método electroquímico utilizado en éste trabajo, cae dentro de éste tipo de mediciones. Los electrodos utilizados son los siguientes:

- Electrodo de trabajo ( que es el unico sensor químico del sistema).
- Contraelectrodo, y
- Electrodo de referencia. (48)



### 6.3 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica(50-53), es una técnica potencioestática electroanalítica para el estudio de especies electroactivas, y en éste caso específico provee información de las reacciones implicadas en el electrodo(48). Esta técnica consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cual esta inmerso en una solución sin agitación, midiendo la corriente que se produce como función de dicho potencial. El potencial del electrodo de trabajo se controla contra un electrodo de referencia, tal como calomel o 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, los cuales, al igual que la velocidad de barrido, pueden ser modificados según se necesite en el experimento.

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

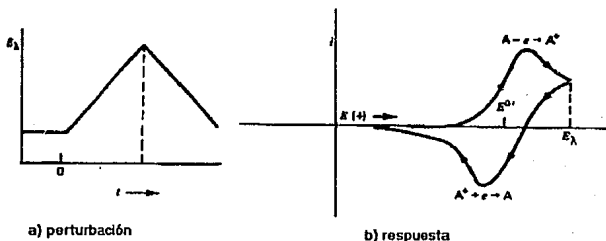


Figura 6.3.1.- a) señal de excitación para Voltametría Cíclica, potencial ( $E$ ) contra tiempo.  $E_\lambda$  es el potencial de aplicación máximo. b) respuesta de corriente. En el máximo anódico, donde ocurre la reacción  $A+e \rightarrow A^+$ , se tiene el potencial de pico anódico  $E_{pa}$  y la corriente de pico anódico  $i_{pa}$ . En el máximo catódico se tiene la reacción inversa y corresponde al potencial de pico catódico  $E_{pc}$ , y la corriente de pico catódica  $i_{pc}$ . Las corrientes de oxidación positivas y las de reducción negativas.

El voltamograma resultante es una representación gráfica de la corriente (eje vertical), contra el potencial (eje horizontal), y ya que el potencial varía linealmente con el tiempo, se puede también pensar en el eje horizontal como el eje del tiempo (figura 6.3.1).

La corriente depende del movimiento del material electroactivo a la superficie del electrodo y de la reacción de transferencia de electrones. Ya que el experimento se efectúa en un electrodo estacionario en una solución sin agitación, el principal medio de desplazamiento de los reactantes a la superficie es la difusión, aunque la migración también es un medio de desplazamiento importante, ésta se elimina mediante la adición de electrolito soporte.

Esta forma de transporte de masa, relativamente lenta, no puede mantener un perfil de concentración de estado estacionario cerca de la región del electrodo, por lo tanto, la distancia que las moléculas reactantes deben viajar se incrementa, y el transporte de masa disminuye. Esta dependencia en el transporte de masa, y el hecho de que es posible un proceso inverso de transferencia de electrones, previene que la corriente se incremente exponencialmente con el potencial. De esta manera la corriente alcanza un máximo y, debido a que el gradiente de concentración disminuye, el transporte de masa también disminuye, haciendo que la corriente decaiga.

En este punto, se ha generado una concentración significativa de producto cerca del electrodo durante el barrido. Cuando se invierte el sentido del barrido, la misma forma reducida se oxida, o la oxidada se reduce, y se registrará la corriente para el proceso inverso.

Se puede comprender mejor el problema empleando la ecuación de Nernst y los cambios de concentración que ocurren en la solución adyacente al electrodo durante la electrólisis:

$$E = E^{\circ} + [RT/nF] \ln [\text{oxidada}]/[\text{reducida}]$$

Donde  $E^{\circ}$  es el potencial formal estándar del par redox; R es la constante universal de los gases; T es la temperatura en Kelvin; F es la constante de Faraday.

Los parámetros importantes en la Voltametría Cíclica son el pico de corriente anódica ( $i_{pa}$ ), el pico de corriente catódica ( $i_{pc}$ ), el límite de potencial anódico ( $E_{pa}$ ) y el límite de potencial catódico ( $E_{pc}$ ).

A un par redox en el cual ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se le llama par electroquímicamente reversible<sup>(29)</sup>. El potencial formal de reducción ( $E^{\circ}$ ) para un par reversible, se encuentra mediante la ecuación:

$$E^{\circ} = \Delta E_p/2 = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

y el número de electrones transferidos en la reacción de electrodo se determina por la separación de los picos de potencial:

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 0.058/n \quad \text{en Volts a } 25^{\circ}\text{C}$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 0.0565/n \quad \text{en Volts a } 25^{\circ}\text{C}$$

Donde  $E_{p/2}$  es el potencial de medio pico, donde se tiene  $i_{p/2}$ .

Muchos sistemas parecen reversibles si se efectúan con una velocidad de barrido lenta, pero a velocidades más grandes, el  $\Delta E_p$  es mayor de  $0.06/n$  volt:

$$|E_p - E_{p/2}| = 0.048/8n_a$$

siendo  $B$  el coeficiente de transferencia o de simetría, y  $n_a$  el número de electrones involucrados en el paso determinante de la reacción; entonces se concluye que los sistemas son irreversibles<sup>(29)</sup>. Por supuesto, se puede continuar los ciclos entre los límites de potencial seleccionados y obtener picos sucesivos. Para un sistema reversible, los potenciales de pico en los distintos barridos serán iguales, tanto en el barrido en un sentido como en el opuesto. Por lo tanto, solo se requieren dos barridos para probar la reversibilidad de un sistema.

Para un sistema reversible, el voltamograma tiene la misma forma en general, independientemente de cual de las formas del par redox se encuentre en un principio en la solución. Lo anterior no sucede con sistemas irreversibles, ya que las especies en solución pueden reaccionar con la especie que se genere durante el barrido de potencial, lo que cambia la forma del voltamograma.

Para una difusión lineal donde las especies en solución son reducidas u oxidadas reversiblemente a otras especies en solución se tiene que:

$$i_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

donde:  $i_p$  = corriente pico (mA)

n = número de electrones involucrados en la oxidación o reducción.

A = área del electrodo (cm<sup>2</sup>).

C<sub>0</sub> = concentración de las especies electroactivas en la solución (mol/l).

D = coeficiente de difusión de las especies electroactivas en la solución (cm<sup>2</sup>/s)

v = velocidad de barrido (V/s).

Para un proceso no reversible, se tiene:

$$i_p = 0.227 n F A C_0 k^0 \exp \left\{ \frac{\beta n_a F}{RT} (E_p - E^{0'}) \right\}$$

k<sup>0</sup> = constante de velocidad de reacción (cm/s).

Una gráfica del ln(i<sub>p</sub>) vs. ΔE<sub>p</sub> (suponiendo que se pudiera determinar E<sup>0</sup>), para diferentes velocidades de barrido, debería dar una pendiente de βn<sub>a</sub>F/RT, y una ordenada al origen proporcional a k<sup>0</sup>.

Se puede hablar de sistemas Quasi-reversibles, que son los que muestran limitaciones en la cinética de transferencia de electrones donde se debe considerar la reacción reversible. En las ecuaciones que describen este sistema se introduce el parámetro Λ, definido por:

$$\Lambda = k^0 / D^{1/2} \left[ \frac{nF}{RT} \right]^{1/2} v^{1/2}$$

Para una reacción quasi-reversible, i<sub>p</sub> no es proporcional a v<sup>1/2</sup>. La expresión para corriente pico está dada por:

$$i_p = i_p(\text{reversible}) K(\Lambda, \beta)$$

y el  $|E_p - E_p/2| = -0.026 \text{ Volt } f(\Lambda, \beta)/n$  a 25°C

Estos parámetros tienen valores límite característicos para reversibilidad o irreversibilidad conforme Λ varía. De tal forma que un sistema puede mostrar comportamiento nernstiano, quasi-reversible o totalmente irreversible dependiendo de Λ, o experimentalmente hablando, de la velocidad de barrido empleada.

A bajas velocidades de barrido, el sistema puede mostrar ondas reversibles, mientras que a altas velocidades de barrido, puede mostrarse irreversible. Se sugieren las siguientes fronteras:

Reversibles (nernstianos) :  $\Lambda \geq 15$ ;  $k^0 \geq 0.3 v^{1/2}$  cm/s.

Quasi-reversible;  $15 > \Lambda > 10^{-2(1+\beta)}$ ;  $0.3 v^{1/2} > k^0 > 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$  cm/s.

Reversible:  $\Lambda \leq 10^{-2(1+\beta)}$ ;  $k^0 \leq 10^{-5} v^{1/2}$  cm/s.

En todo experimento de voltametría con área de electrodo constante, la corriente de cargado  $i_c$  (debida a la doble capa eléctrica) siempre fluye, ya que el potencial cambia constantemente. De tal manera que la corriente faradaica debe ser medida a partir de una línea basal de corriente de cargado. Mientras la corriente pico  $i_p$  varía con  $v^{1/2}$ , la corriente de cargado varía con  $v$ , así que ésta última se vuelve cada vez más significativa conforme los barridos son más rápidos (se tienen distorsiones graves en las curvas voltamétricas). Este efecto impone la máxima velocidad de barrido que se puede usar:

$$\frac{|i_c|}{i_p} = \frac{C_d v^{1/2} (10^{-5})}{2.69 n^{3/2} D^{1/2} C_0}$$

$C_d$  = capacitancia diferencial de la doble capa.

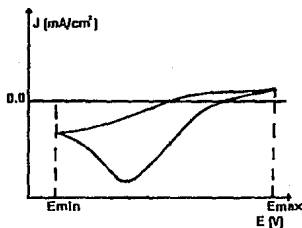


Figura 6.3.2.- Voltamograma de un sistema no reversible

#### 6.4 Descripción del Equipo.

a) Equipo utilizado en el estudio electroquímico.

- Un potencióstato-galvanostato PAR-123, acoplado a
- Un programador universal PAR-175, y
- Un registrador x-y, BAS.

Con el programador se elige el potencial inicial, el límite superior e inferior, así como la dirección inicial de barrido. El programa pasa al potencióstato, y de allí, a la celda de trabajo, que finalmente envía una señal al registrador. Ésta es la operación básica de la voltametría cíclica. Para el estudio en oscuro se apagan las luces y se cubre la celda, se añade una adaptación tubular para conectarse a la lámpara de iluminación, cuando ésta se requiera en el estudio bajo iluminación.

Aun cuando sea necesario usar filtros para obtener luz monocromática, la luz solar (en un día brillante de verano) excede cualquier cosa que se pueda obtener razonablemente en el laboratorio. Sin embargo, el intervalo de longitud de onda es limitado, aun a mediados de verano, la luz solar raras veces se extiende por debajo de los 290 nm, y el calor absorbido por el sistema debido a los rayos infrarrojos, puede producir efectos indeseables en la celda.

b) Por lo anterior, lo más aproximado a la luz solar es producido por las lámparas de arco de Xe (ORIEL). Estas lámparas operan a presiones muy altas y son fuentes que producen una luz muy fuerte y concentrada. Tienen dos electrodos que se encuentran muy cerca el uno del otro y están rodeadas de gas Xe. Para que enciendan, requieren de un voltaje muy alto para ionizar el gas. Se establece un arco que es mantenido por un flujo de corriente directa de bajo voltaje. La presión y su correspondiente alta densidad molecular conducen a altas cantidades de energía en un espacio reducido, y se produce una fuente luminosa extremadamente pequeña e intensa.

Al usar estas lámparas, hay que tomar en cuenta ciertas precauciones debido a los riesgos que presentan:

- a) Explosión. b) Emisión Ultravioleta. c) Producción de Ozono.

## 6.5 Resultados Típicos de Técnicas Electroquímicas sobre Electrodo Semiconductores.

Los nuevos resultados, comparados con electrodos metálicos, recaen en el carácter rectificador de la interfase electrodo/electrolito y en su fotosensibilidad<sup>(6)</sup>. Si se toma como ejemplo la interfase n-Si/acetonitrilo, con par redox de ferroceno-ferrocinio, el voltamograma en la oscuridad recuerda a aquel de un electrodo metálico, pero también tiene características de un diodo, es decir, una curva voltamétrica en la región de límite difusional, pero la respuesta de la reducción catódica es una corriente muy débil, si no inexistente, en la parte anódica. Bajo iluminación, la corriente anódica aumenta y no se ve afectada por los efectos difusionales conforme la intensidad de la luz es lo suficientemente baja. Con una iluminación muy fuerte, la corriente anódica se observa bajo control difusional, y se encuentra un voltamograma simétrico, similar al de un electrodo metálico, pero con un corrimiento hacia potenciales más catódicos.

El efecto de la iluminación sobre la curva corriente-potencial se puede caracterizar por varios parámetros:

El fotopotencial es la cantidad de desplazamiento del potencial de reposo inducida por la iluminación. Esto es equivalente a un potencial a circuito abierto de un fotodiodo. En la ausencia de una especie redox en el electrolito, el potencial de reposo en la oscuridad no tiene significado físico. Pero bajo iluminación tiene particular interés. La fotocorriente es la diferencia entre la corriente en la oscuridad y bajo iluminación. La curva de fotocorriente-potencial debería dar mucha más información que un solo valor de fotopotencial. Desafortunadamente, ya que la corriente es limitada por difusión de las especies redox en el electrolito, la información que se obtiene es trivial. En tal caso, si la información deseada es la de la interfase, se deberá usar una fuente de luz de baja intensidad, de tal forma que la corriente no sea limitada por difusión en la región de potencial donde la corriente en oscuro es pequeña. En la región de potencial donde la corriente es limitada por difusión, siempre es difícil obtener un valor medible de la fotocorriente. Además, aún en ausencia de los efectos de difusión se debe tener cuidado con la resistencia

del electrolito: Si la corriente es grande la caída de potencial en el electrolito, asociada con la fotocorriente, puede ser no despreciable, y esto introducirá errores sistemáticos en la medición de la fotocorriente.

#### 6.7 Mediciones de Fotocorriente Mediante Iluminación Intermitente (chopped).

Se puede tomar la fotocorriente como la diferencia entre las dos curvas de corriente-potencial hechas bajo iluminación y en oscuridad, respectivamente<sup>(6)</sup>. Sin embargo, es más conveniente determinar la fotocorriente mediante un haz de luz intermitente y alimentando una señal de corriente a partir de un potencióstato hacia un amplificador lock in. De esta forma, se encuentra la fotocorriente, dada por la diferencia  $[j(\text{iluminado}) - j(\text{oscuro})]$ , donde  $j$  es la densidad de corriente.

Este resultado debe tomarse con mucho cuidado, ya que cuando se ilumina de repente, se observa que no se llega inmediatamente al estado estacionario, sino que la corriente se dispara y luego disminuye hacia su valor de estado estacionario. Así que si la frecuencia de la luz intermitente es muy alta, los resultados no serán representativos de la fotocorriente de estado estacionario.

#### 6.8 Información Obtenida en la Interfase.

La meta principal para el establecimiento de modelos teóricos sobre esta materia es la total comprensión de la corriente en oscuro y bajo iluminación<sup>(6)</sup>.

La región de potencial cercana a la fotocorriente, provee una prueba muy sensible para el establecimiento de dichos modelos, ya que en esta región, la magnitud de la fotocorriente se determina por la competencia entre los procesos de transferencia (transferencia de fotoacarreadores hacia el electrolito, ya sea directamente o via estados superficiales), y procesos de recombinación (la recombinación en el bulbo, en la región de carga espacial, o en la superficie). Sin



embargo, cuando no se cuenta con modelos detallados, la medición de la corriente sola, difícilmente proporciona mas que información cualitativa de la interfase:

- Observar el carácter rectificador de la interfase en la oscuridad.

- Una burda estimación del potencial de banda plana, como el potencial donde la corriente en oscuro se hace grande bajo una iluminación fuerte.

- Una estimación de la altura de la barrera a partir de la magnitud de la corriente en oscuro.

## CAPITULO VII

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 7.1 Cuadro General

A continuación se indica la secuencia seguida en el trabajo experimental.

1.- Prensado de polvos de alta pureza de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  a una presión de 100  $\text{Kg/cm}^2$ .

2.-a) Sinterizado de las pastillas de óxido de iterbio a 1000, 1200 y 1300°C, por una hora.

b) Sinterizado a 1000°C por seis horas.

3.- Prensado de polvos de óxido de iterbio combinado con disulfuro de tungsteno, sulfuro de cadmio, óxido férrico, u óxido de zinc en diferentes proporciones (9:1, 5:5, 1:9 % en peso) a una presión de 100  $\text{Kg/cm}^2$ .

4.- Sinterizado de las pastillas:

$\text{Yb}_2\text{O}_3$ / Material impurificador	Temperatura (°C)	Tiempo (Hrs)
Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdS}$ )	620	1
Disulfuro de Tungsteno ( $\text{WS}_2$ )	620, 1000	1
Oxido Férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	620, 1000, 1200	1
Oxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ )	1000	6

Tabla 7.1.1.- Temperatura y tiempo de sinterización.

5.- Caracterización de transporte eléctrico en las pastillas de óxido de iterbio mediante mediciones de resistividad en función de la temperatura.

6.- Estudio de Rayos X.

7.- Fabricación de electrodos mediante contacto óhmico de pintura conductora de plata y recubrimiento epóxico.

8.- Determinación de propiedades como electrodo, por Voltametría Cíclica en oscuro e iluminando.

## 7.2 Desarrollo del Cuadro General.

Se tiene óxido de iterbio (III) de 99.99% de pureza en polvo. Las pastillas se obtienen por prensado de los polvos a  $100 \text{ Kg/cm}^2$  y sinterizado de los mismos durante una hora, por lotes de dos diferentes temperaturas:  $1200$  y  $1300^\circ\text{C}$ .

Se probaron otras condiciones de sinterizado para las pastillas de óxido de iterbio (III) puras ( $1200^\circ\text{C}$  por ocho horas) para tratar de disminuir su porosidad.

Las pastillas obtenidas son de aproximadamente  $1 \text{ mm}$  de espesor. Se produjeron dos lotes de diámetro diferente,  $7$  y  $13 \text{ mm}$ .

Posteriormente se realizaron pruebas de caracterización de transporte eléctrico, utilizando un refrigerador de ciclo cerrado de helio con diodo de silicio como sensor de temperatura. La técnica utilizada para establecer el valor de la resistividad es la de cuatro puntas con corriente directa, y los contactos eléctricos se hacen con plata coloidal. Los valores de corriente eléctrica en el circuito estuvieron en el intervalo de  $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  Amperes, y las tensiones fueron seguidas mediante voltímetros HP 3478 A. El intervalo de temperaturas en el que se realizaron las mediciones fue de  $10$  a  $300 \text{ K}$ . De acuerdo a los resultados expuestos en la gráficas de la sección 8.3, la resistencia del óxido de iterbio (III) es del orden de megahms. así que se decidió combinarlo con otros materiales semiconductores tales como el sulfuro de cadmio, el disulfuro de tungsteno y el óxido férrico, así como el óxido de zinc, esperando la disminución de la resistividad. Con el óxido de zinc se han obtenido buenos resultados pero siempre acompañados por los procesos de descomposición de la pastilla.

Se hicieron pastillas con mezclas de óxido de iterbio/material impurificador en proporciones de  $9:1$ ,  $5:5$  y  $1:9$  % en peso, con una presión de  $100 \text{ Kg/cm}^2$ . Se sinterizaron estos materiales mezclados a temperaturas de  $620$ ,  $1000$  y  $1200^\circ\text{C}$  por una hora (según la tabla 7.1.1), haciendo pasar una corriente de nitrógeno. También se impurificó el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  con  $\text{ZnO}$  en una proporción  $5:5$ , pastillando a la

misma presión, pero sinterizando por 6 horas, para tratar de disminuir la porosidad de la pastilla resultante.

Se le realizaron pruebas de Rayos X a todas las pastillas.

El electrodo semiconductor se fabrica haciendo un contacto óhmico de pintura de plata conductora con la pastilla, para unirla a un alambre de cobre. Se fija con pegamento epóxico y se recubre un lado de la pastilla con el mismo pegamento.

Este electrodo se introduce en un sistema electroquímico (Figura 7.2.1) que consta de:

- a) Electrodo de trabajo.- pastilla de óxido de iterbio (III), o pastilla de mezcla óxido de iterbio/material impurificador.
- b) Contraelectrodo.- alambre de platino.
- c) Electrodo de referencia.- Ag/AgCl protegido con una cinta aislante negra.
- d) Entrada de nitrógeno para eliminar presencia de oxígeno.
- e) Ventana de cuarzo.

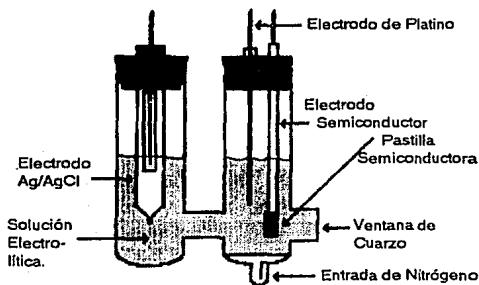


Figura 7.2.1.- Configuración de la celda electroquímica utilizada.

Se observaron las propiedades como electrodo del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ /material impurificador dentro de una celda electroquímica y fotoelectroquímica a través de un estudio de Voltametría Cíclica en oscuro y bajo iluminación, simulando la luz solar con una lámpara de arco de Xenón Oriel.

Las condiciones de las Voltametría Cíclica fueron:

- $E_{\text{máximo}} \approx 1.4 \text{ V}$ ,
- $E_{\text{mínimo}} = -1.4 \text{ V}$ ,
- $E_{\text{reposo}} =$  determinado en cada caso.
- Velocidades de barrido de potencial de 10, 20 y 100 mV/s.
- Sensibilidad de corriente en el intervalo de microA a 10 mA.
- Soluciones electrolíticas:
  - 1) KCl 0.5 M (electrolito soporte),
  - 2) KCl 0.5 M + par ferro/ferricianuro de potasio 0.02 M cada uno.
  - 3) KCl 0.5 M + ferricianuro de potasio 0.02 M.
  - 4) KCl 0.5 M + ferrocianuro de potasio 0.02 M.

El equipo utilizado para las pruebas de Voltametría Cíclica fue:

- Un Potenciostato-Galvanóstato PAR 173,
- Un programador universal de potencial PAR 175.
- Un multímetro digital Fluke.
- Un graficador x-y BAS.
- Una lámpara de arco de Xenón Oriel.

**CAPITULO VIII**  
**PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS**

**8.1 Pastillado y Sinterizado de los Materiales.**

De acuerdo a lo que se expuso en el desarrollo experimental, el resultado del pastillado y sinterizado es el siguiente:

a) Todos los materiales fueron pastillados a una presión de 100 Kg/cm<sup>2</sup>. Las pastillas resultantes son relativamente resistentes y tienen una apariencia superficial vítrea (sin porosidades a simple vista). Las dimensiones son las siguientes:

Espesor: 1 mm (en promedio)

Diámetro: 1.3 y 0.7 mm

Se prefirieron las pastillas de 1.3 mm de diámetro debido a que se obtiene mas corriente de acuerdo a la ecuación:

$$j = \frac{i}{A} \implies i = j A$$

donde i es corriente en mA, j es densidad de corriente en mA/cm<sup>2</sup>, A es el área del electrodo en cm<sup>2</sup>.

Los materiales y las proporciones en que fueron mezclados (% en peso) son los siguientes:

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100%	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CdS	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO
	9:1	9:1	9:1	
	5:5	5:5	5:5	5:5
	1:9	1:9	1:9	

Tabla 8.1.1.- proporción de mezcla del Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/material impurificador.

b) Las condiciones del sinterizado de las pastillas (en todas las proporciones señaladas en la tabla 8.1.1), así como su color resultante, se muestran en la tabla 8.1.2:

Material	Tiempo	Temperatura (°C)	Color
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 hora	1300	blanca
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 hora	1200	blanca
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 hora	1000	blanca
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 horas	1000	blanca
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub>	1 hora	1000	gris lustre
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WS <sub>2</sub>	1 hora	620	gris lustre
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 hora	1200	gris fierro
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 hora	620	rojiza
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CdS	1 hora	620	amarilla
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	6 horas	1000	blanca

Tabla 8.1.2.- Condiciones de sinterizado y color resultante de las muestras.

Los resultados son:

i) Casi todas las pastillas en proporción 9:1 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/material impurificador resultan muy quebradizas, aún después del sinterizado, y no se pueden hacer contactos sobre ellas para la construcción de electrodos. Sólo pudo hacerse un electrodo de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS con ésta proporción, los demás se descartaron.

ii) Las pastillas Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/material impurificador en proporciones 1:9 y 5:5 son lo suficientemente duras para su posterior uso.

iii) Todas las pastillas resultan ser porosas, aún a la mayor temperatura y el mayor tiempo de sinterizado, lo que explicaría los fenómenos que se observan en los voltamogramas presentados más adelante.

## 8.2 Caracterización de las Muestras por Rayos X.

Una muestra de cada pastilla se pulverizó y se realizó el estudio de Rayos X, con los siguientes resultados:

a) Todas las muestras resultan ser cristalinas (policristalinas). A continuación se da la lista de los materiales y las condiciones a las que fueron sometidos con sus resultados (Tabla 8.2.1). Se les asignó en cada caso una clave numérica.

b) Casi todas las muestras solo son Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o bien la mezcla Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/material impurificador según sea el caso, pero algunos sulfuros

impurificadores tienen la presencia de óxido  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2/\text{WO}_3$  (muestras 7, 8 y 9), o bien el compuesto  $\text{Yb}_2\text{WO}_6$  (muestra 15). Con óxidos impurificadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se observan algunos casos de conversión a  $\text{FeYbO}_3$  (muestras 18, 20, 21 y 25),

(Clave)	Composición	T (°C)	Análisis Rayos X.
1	CdS	620	CdS, cristalino
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	620	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cristalino
3	$\text{WS}_2$	620	$\text{WS}_2$ , cristalino
4	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1200	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , cristalino
5	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1300	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , cristalino
6	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1000	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , cristalino
7	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (5:5)	1000	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2/\text{WO}_3$ , cristalino
8	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (1:9)	1000	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2/\text{WO}_3$ , cristalino
9	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (1:9)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2/\text{WO}_3$ , cristalino
10	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (5:5)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ , cristalino
11	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (9:1)	620-1000	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ , cristalino
12	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ (5:5)	1200	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$ , cristalino
13 y 14	$\text{WS}_2$	1000	$\text{WS}_2$ , cristalino
15	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$	1200	$\text{Yb}_2\text{WO}_6$ , cristalino.
16	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1:9)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cristalino
17	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5:5)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cristalino
18	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1:9)	620-1000	$\text{FeYbO}_3$ , cristalino.
19	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1200	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cristalino.
20	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1:9)	1000	$\text{FeYbO}_3$ , cristalino.
21	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5:5)	1200	$\text{FeYbO}_3$ , cristalino.
22	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ (5:5)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ , cristalino.
23	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ (9:1)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ , cristalino.
24	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ (1:9)	620	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{CdS}$ , cristalino.
25	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (9:1)	1200	$\text{FeYbO}_3$ , cristalino.
26	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ (5:5)	1000	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ , cristalino.
27	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (6 Hrs.)	1000°C	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ , cristalino.

Tabla. 8.2.1.- Caracterización de muestras por Rayos X

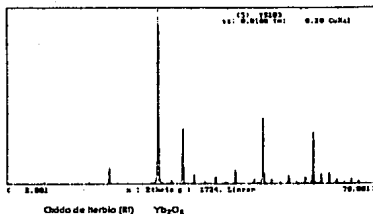


Figura 8.2.1.- Difractograma de Rayos X para  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .



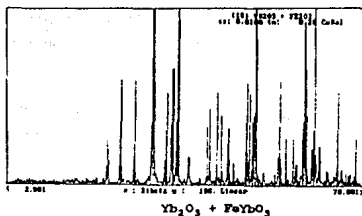


Figura 8.2.2.- Difractograma de Rayos X para la muestra 25 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeYbO}_3$ )

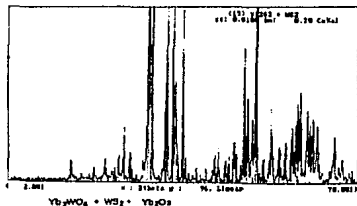


Figura 8.2.3.- Difractograma de Rayos X para la muestra 15 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{WS}_2 + \text{Yb}_2\text{WO}_6$ )

### 8.3 Resultados de la Caracterización Eléctrica.

Se estudió el comportamiento eléctrico de pastillas de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizadas a 1000, 1200 y 1300°C, comparándolas con pastillas de  $\text{WS}_2$ , y con pastillas  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ /material impurificador (5:5) sinterizadas a 620°C. Este experimento se hace registrando el potencial en función de la temperatura, y se obtienen resistividades relativas. Los resultados son los siguientes:

a) Las pastillas de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  resultan ser altamente resistivas (del orden de 60 MΩ) a temperatura ambiente, de tal forma que sólo una

muestra se pudo hacer con medición de cuatro puntas, como se observa en la Figura 8.3.1.. Esta figura muestra una tendencia donde existe un mínimo en la resistividad alrededor de 180 K, y parecería no seguir la relación para semiconductores de menor resistividad a mayor temperatura, pero esto puede deberse ya sea al sinterizado pobre de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , o bien a las condiciones en que se hizo la determinación. En estudios anteriores<sup>(9)</sup>, se ha establecido al  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  como semiconductor tipo p y como tipo n, de acuerdo a las condiciones de la medición.

La resistividad real del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es alta, lo cual puede sustentarse con el hecho de que la conductividad de los óxidos de tierras raras disminuye conforme aumenta Z (número atómico). El Yb es uno de los elementos más pesados, y por ende, con mayor Z ( $Z_{\text{Yb}}=70$ ). Siendo este el caso, lo que se puede hacer es introducir impurezas en el material para generar nuevos niveles de energía entre las bandas de valencia y la de conducción, creando "escalones", y así la energía requerida para salvar la banda prohibida se reduce. Esta es la razón por la cual se decidió impurificar con diversos materiales semiconductores, cuyas bandas de energía prohibida están bien determinadas y se encuentran en el intervalo de (1.3 - 3.2) eV, y observar los efectos de dichas impurificaciones.

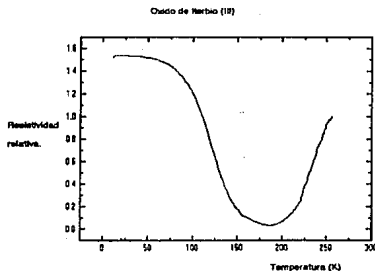


Figura 8.3.1.- Resistividad relativa en función de la temperatura para el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

b) Las pastillas de  $WS_2$  sinterizadas a 620 y 1000°C, donde las últimas tienen una pequeña proporción de conversión a  $WO_3$ , no muestran las características semiconductoras de los materiales tradicionales y en la mayor parte de los casos la transición semiconductor a apareció a temperaturas relativamente bajas (20 K) según se observa en las figuras 8.3.2.a y b.

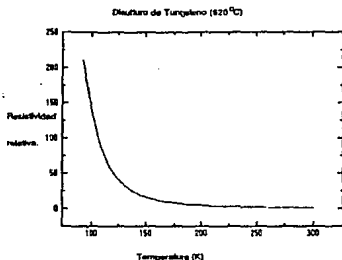


Figura 8.3.2a. Resistividad relativa en función de la temperatura para  $WS_2$  (620°C).

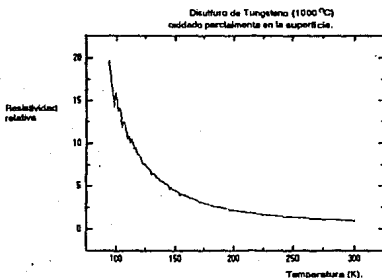


Figura 8.3.2b. Resistividad relativa en función de la temperatura para  $WS_2$  (1000°C), oxidado parcialmente a  $WO_3$ .

c) Para las mezclas  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ /material impurificador (5:5) sinterizadas a  $620^\circ\text{C}$ , se tienen los siguientes resultados:

- Para mezclas  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CdS}$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  las resistencias medidas son muy altas, del mismo orden del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  solo. De tal forma que sólo se pudieron hacer determinaciones de resistividad en función de la temperatura para dos materiales, el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , y el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ , dado que las otras dos mezclas requerían condiciones para la medición muy extremas que los instrumentos no podían proporcionar (alto voltaje e intensidades de corriente muy pequeñas). La resistencia del  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  es del orden de kilohms, sin embargo no se pudo obtener un valor solo puesto que el sinter era malo y la resistencia variaba de 20 a 80 kilohms.

- Se muestran en las figuras 8.3.1.3. y 8.3.1.4. los resultados de resistividad en función de la temperatura para el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  y el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ . Los dos materiales tienen la tendencia general de los semiconductores, a mayor temperatura menor resistividad. Se observa que el único que abate realmente la resistividad del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es el  $\text{WS}_2$ . Sin embargo se hicieron las determinaciones electroquímicas con todos los materiales para observar su comportamiento como fotoelectrodos. Así es posible establecer si el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  puede servir como material soporte en el cerámico del electrodo, ya que se conoce el comportamiento de los impurificadores.

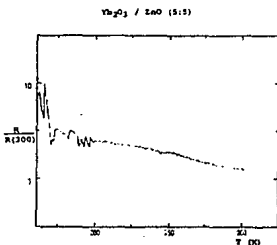


Figura 8.3.1.3.- Resistividad relativa en función de la temperatura para el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  .

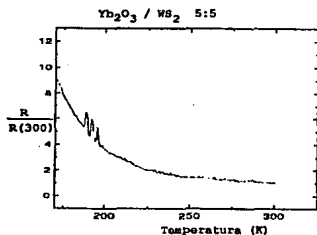


Figura 8.3.1.4.- Resistividad relativa en función de la temperatura para el  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ .

d) Siendo materiales refractarios todas las muestras, la temperatura de sinterizado esperadas deben ser muy altas, en relación con el contacto eléctrico entre los granos del sinter.

Según Tsubomura y colaboradores<sup>(60)</sup>, la alta eficiencia de una celda con electrodo de ZnO se puede atribuir, entre otras cosas, a la baja resistencia interna del sinter de ZnO (aproximadamente 100 ohm cm). Lo anterior puede proporcionar otra explicación de la alta resistividad del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : las condiciones de sinterizado no son las óptimas, resultando pastillas porosas. La solución a éste problema es encontrar las condiciones óptimas de preparación de la muestra, lo cual llevaría a interaccionar con algún grupo que haga investigación de estado sólido.

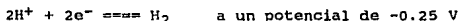
#### 8.4 Resultados del Estudio Electroquímico por Voltametría Cíclica.

Se presentan a continuación los estudios voltamperométricos más relevantes.

##### 8.4.1.- Estudio con electrodo de trabajo de platino.

Intervalo de electroactividad de agua con electrolito soporte (KCl) más HCl diluido, determinado con electrodos de Pt.

Se observa límite de reducción del agua, cuya reacción es:



y límite de oxidación del agua, cuya reacción es :



Se tiene una diferencia con los potenciales estándar para cada semirreacción reportadas en la literatura debido a las condiciones del experimento 20 °C y pH 3 (los reportados están a 25 °C y pH=0).

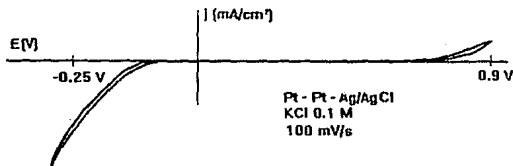


Figura 8.4.1.1.- Barrido de potencial a 100 mV/s del electrodo de trabajo de Pt, contra referencia de Ag/AgCl en solución de electrolito soporte KCl 0.5 M

#### 8.4.2.- Estudio con electrodos de trabajo de Cu, Cu/Ag, Ag y Fe.

Se realizaron las voltametrías de los contactos metálicos solos como patrón: Cu, Cu recubierto de pintura de plata, Ag, y Fe (caimán).

El objeto de éstas voltametrías es intentar deslindar los efectos de reacción por alguno de los contactos metálicos, con la reacción de la interfase semiconductor-electrolito. Todos los electrodos tienen voltamogramas característicos.

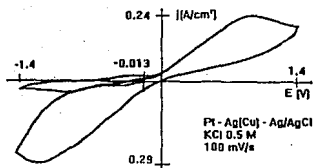


Figura 8.4.2.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de Cobre con pintura de Plata en KCl 0.5 M.

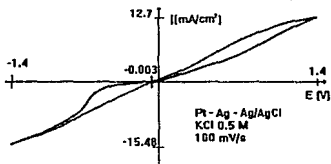


Figura 8.4.2.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de Plata en KCl 0.5 M.

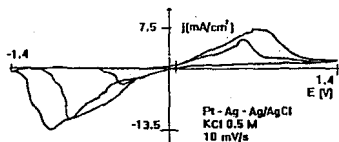


Figura 8.4.2.3.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de Plata en KCl 0.5 M, a una velocidad de barrido de potenciaql de 10 mV/s.

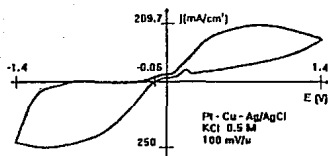


Figura 8.4.2.4.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de Cobre en KCl 0.5 M.

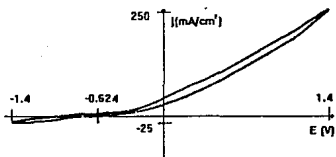


Figura 8.4.2.5.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de caimán en KCl 0.5M, a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s.

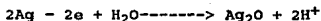
#### 8.4.3.- Estudio de estabilidad del electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (1200°C) frente a diferentes electrolitos soportes.

Se estudió la estabilidad de electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a 1200°C en diferentes electrolitos soportes: KCl, NaCl, y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , todos en concentración 0.5 M.

Se observa que todos los electrolitos probados dan señal de oxidación-reducción, probablemente debido a reacción del propio electrodo semiconductor. Sin embargo, analizando la forma de las voltametrías y comparándolas con las de los electrodos metálicos solos, se puede concluir que es más probable que las pastillas sean muy porosas y estén actuando sólo como filtro para la reacción con el metal del contacto. Lo anterior podría corroborarse analizando los diagramas de Pourbaix para Cu y para Ag, donde en estas condiciones de pH neutro y



de intervalo de potencial entre 1.4 y -1.4V se observan las reacciones de oxidación del metal al óxido:



Dentro de los electrolitos probados, se decidió trabajar con KCl 0.5M, debido a que es el que tiene menos ondas de reducción y de oxidación, como se observa en las figuras 8.4.3.1 y 8.4.3.2.

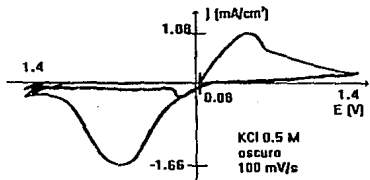


Figura 8.4.3.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a 1200°C. en KCl 0.5 M con un barrido de 100 mV/s

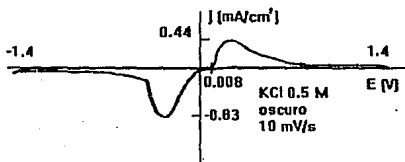


Figura 8.4.3.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a 1200°C. en KCl 0.5 M con un barrido de 10 mV/s

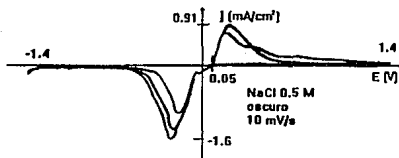


Figura 8.4.3.3.-  
 Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$   
 en  $\text{NaCl}$  0.5 M con un barrido de 100 mV/s

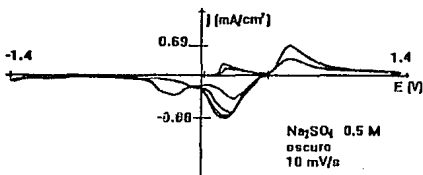


Figura 8.4.3.4.-  
 Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$   
 en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M con un barrido de 10 mV/s

#### 8.4.4.- Estudio de $\text{Yb}_2\text{O}_3$

Se hicieron voltametrías de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , en electrolito soporte ( $\text{KCl}$  0.5M) oscuras y bajo iluminación, y  $\text{KCl}$  0.5 M más par redox (ferrocianuro/ferricianuro de potasio 0.02M cada uno), oscuras y bajo iluminación:

8.4.4a.- Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $1000^\circ\text{C}$ , 6 horas) sujeta únicamente con un caimán.

Se observa efecto de la iluminación, más marcado en la región de oxidación según la figura.8.4.4a.1., además que se notan dos picos de reducción perfectamente delimitados en oscuro, que cuando se ilumina van desapareciendo para formar un solo pico. Más adelante, en el estudio con impurificación de  $\text{ZnO}$ , se planteará la posibilidad

de la descomposición del óxido de iterbio para para formar  $\text{Yb}^{2+}$ . También se hizo un barrido de potencial por separado en la región de oxidación (figura 8.4.4a.5), observándose que la respuesta es mucho más pequeña, y su intensidad está en función de haber pasado primero por la región de reducción (figura 8.4.4a.2). La zona de reducción se estabiliza aún después de haber pasado por oxidación primero (figura 8.4.4a.3)

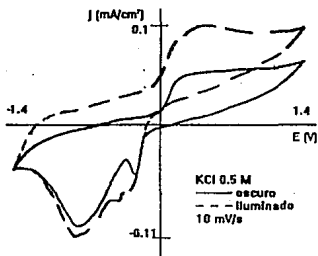


Figura 8.4.4a.1.- Voltamograma completo de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sujeta con caimán sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  (6 horas). El sentido inicial de barrido es el de reducción.

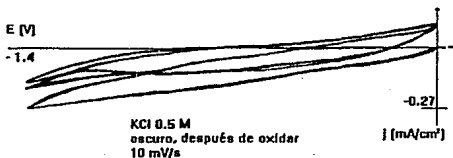


Figura 8.4.4a.2.- Voltamograma de reducción, después de oxidar (oscuro) de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sujeta con caimán sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  (6 horas), en KCl.

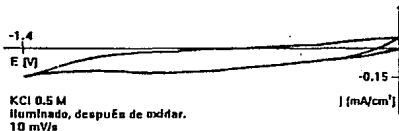


Figura 8.4.4a.3.- Voltamograma de reducción, después de oxidar (iluminado) de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sujeta con caimán sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  (6 horas)



Figura 8.4.4a.4.- Oxidación, después de reducir (oscuro) de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sujeta con caimán sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  (6 horas)

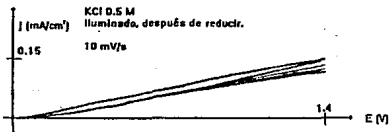


Figura 8.4.4a.5.- Oxidación, después de reducir (iluminado) de la pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sujeta con caimán sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  (6 horas)

8.4.4b.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ .

Se observa efecto de la iluminación, tanto en la zona de oxidación como en la de reducción, con el electrolito soporte solo o con el par redox (figura 8.4.4b.1). Sin embargo también se puede ver que el paso del tiempo casi no afecta el voltamograma, haciendo parecer que el electrodo es estable

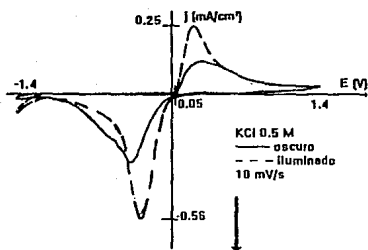


Figura 8.4.4b.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$

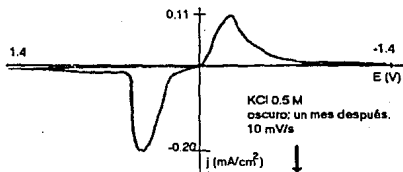


Figura 8.4.4b.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  (electrodo 10), en  $\text{KCl}$  0.5M después de un mes;

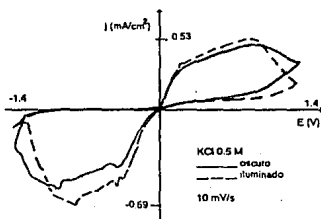


Figura 8.4.4b.3.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  (electrodo 8) con  $\text{KCl}$  0.5 M

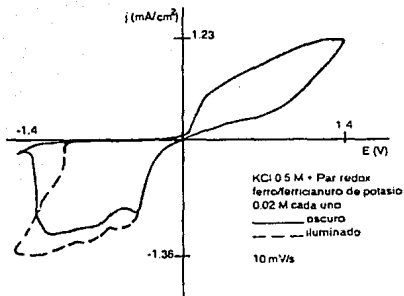


Figura 8.4.4b.4.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  (electrodo 8) con KCl 0.5 M + par ferro/ferrici 0.02 M cada uno.

En la figura 8.4.4b.4., donde se tiene una solución de KCl 0.5M + par ferro/ferricianuro de potasio, se observa un efecto en la iluminación en la zona de reducción, pero aún se tiene la curva de oxidación. Se puede hablar de un efecto de fotorreducción, pero no de uno rectificador.

#### 8.4.4c.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3$ sinterizado a $1300^\circ\text{C}$ .

En este electrodo se puede ver de la figura 8..4.4c.1, que el efecto de la iluminación es muy poco, y el voltamograma a 100 mV/s se parece mucho al del electrodo de plata. Podría estar confirmando la hipótesis de alta porosidad en las pastillas de óxido de iterbio, y una reacción combinada de semiconductor con contacto metálico por absorción del electrolito hasta dicho contacto.

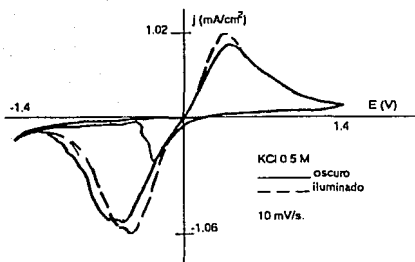


Figura 8.4.4c.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$  (electrodo 1)

8.4.4d.- Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , sujeta únicamente con el caimán.

Se observa un gran parecido con el voltamograma de Fe(caimán), aunque también es notorio que la luz aumenta la respuesta de corriente en ambas zonas, pero principalmente en la zona de oxidación.

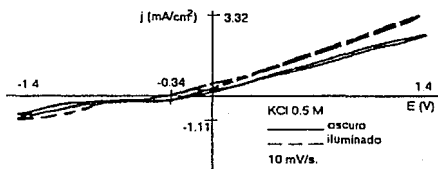


Figura 8.4.4c.1.- pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , sujeta únicamente con el caimán.

Este voltamograma podría confirmar que la pastilla es lo suficientemente porosa para permitir la reacción con el contacto del caimán, que se cuidó estuviera completamente afuera de la solución. Aunque también se puede observar un pequeño efecto de fotoconducción.

Se podría establecer una reacción combinada con el contacto y el material semiconductor.

#### 8.4.5.- Estudio Sistemático del Efecto del Aumento de Impurezas en las Muestras de $\text{Yb}_2\text{O}_3$

La resistividad a temperatura ambiente del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es alta, lo cual puede explicarse con el hecho de que la conductividad de los óxidos de tierras raras disminuye conforme aumenta  $Z$  (número atómico). El Yb es uno de los elementos más pesados, y por ende, con mayor  $Z$  ( $Z_{\text{Yb}}=70$ ). Siendo este el caso, lo que se puede hacer es introducir impurezas en el material para generar nuevos niveles de energía entre las bandas de valencia y la de conducción, creando "escalones", y así la energía requerida para salvar la banda prohibida se reduce. Esta es la razón por la cual se decidió impurificar con diversos materiales semiconductores, cuyas bandas de energía prohibida están bien determinadas y se encuentran en el intervalo de 1.3 - 3.2 eV, y observar los efectos de dichas impurificaciones.

##### 8.4.5.1.- Electrodo de $\text{WS}_2$ en electrolito soporte (KCl 0.5M) + par redox

Se tienen resultados de trabajos anteriores<sup>(26)</sup> con el  $\text{WS}_2$ , que hacen pensar la conducción tipo-p para este material bajo estas condiciones de preparación, presentando además una respuesta lenta a la iluminación. Se observa en la figura 8.4.5.1.1 dicha influencia de la iluminación, pero se presenta tanto en la zona anódica como en la catódica.





#### 8.4.5.2a.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ (1:9) sinterizado a $620^\circ\text{C}$ .

Aquí también se observa de la figura 8.4.5.2a.1 el efecto de la iluminación como una respuesta de diferente magnitud en la corriente. Sin embargo, no se puede establecer con claridad qué proceso es el más favorecido, esto puede deberse a un efecto anisotrópico de su estructura cristalina, así en algunas partes de la pastilla del electrodo presenta semiconducción tipo-p y en otras semiconducción tipo-n.

En los electrodos de  $\text{WS}_2$  la banda  $d_{z^2}$  esta llena con dos electrones que le dan el poder semiconductor al material, dado que su ancho de banda prohibida es de 1.95 eV y su relativa abundancia frente a la de otros materiales similares, se presenta como el sistema mas promisorio de los investigados.

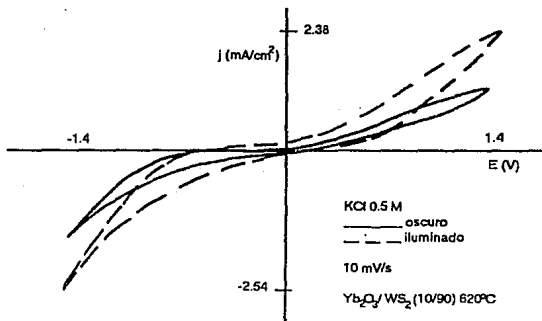


Figura 8.4.5.2a.1- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (1:9) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$  en KCl 0.5M.

8.4.5.2b.- Electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (1:9) sinterizado a  $1000^\circ\text{C}$ .

A esta temperatura de sinterizado ya no se tiene  $\text{WS}_2$  puro, sino que hay una pequeña cantidad del óxido, así que se esperarían respuestas diferentes. En KCl solo, no hay diferencia visible en oscuro e iluminado. Pero sí se encuentra en la figura 8.4.5.2b.1 un efecto de la iluminación sobre el electrodo cuando se agrega par redox, aunque parece que en las mismas proporciones para ambas reacciones.

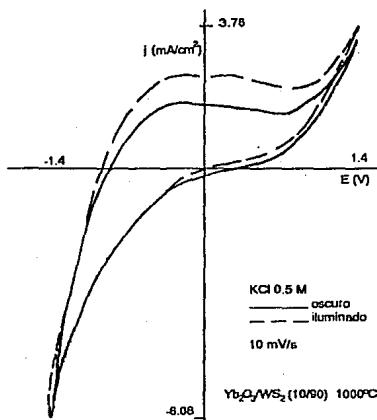


Figura 8.4.5.2b.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (1:9) sinterizado a  $1000^\circ\text{C}$

De la figura 8.4.5:2b.2 se encuentra el potencial de pico anódico al mismo valor para el proceso en oscuro que para el iluminado, así como el  $\Delta E$  entre el pico anódico y en donde se tiene corriente cero. así que no se observa ningún efecto sobre la cinética de reacción.

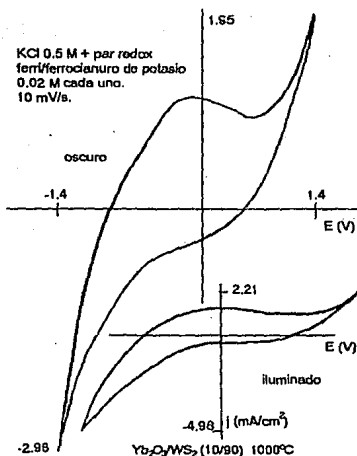


Figura 8.4.5.2b.2.- Voltamogramas del electrodo Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> en diferentes escalas para el proceso en oscuro y el iluminado con KCl 0.5M y par redox.

#### 8.4.5.2c.- Electrodo de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WS<sub>2</sub> (5:5) sinterizado a 620°C.

Se observa de la figura 8.4.5.2c.1. un efecto de la iluminación, pero especialmente en la zona de oxidación, que podría indicar que se comporta como semiconductor tipo-n. De la figura 8.4.5.2c.2 se tiene un efecto negativo de la iluminación sobre la zona de oxidación que podría deberse a un efecto rectificador del semiconductor tipo n, sin embargo no se obtiene una fotooxidación considerable. La razón por la cual en algunos casos no se puede establecer con claridad el tipo de conducción del semiconductor podría deberse a que se generan muchos estados superficiales, causados por las impurificaciones y el

sinterizado ineficiente, de tal manera que se introducen muchos niveles de energía nuevos ubicados dentro de la banda prohibida.

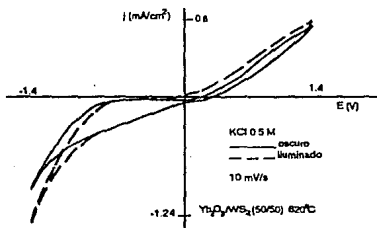


Figura 8.4.27.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (5:5) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$ , en  $\text{KCl}$  0.5M.

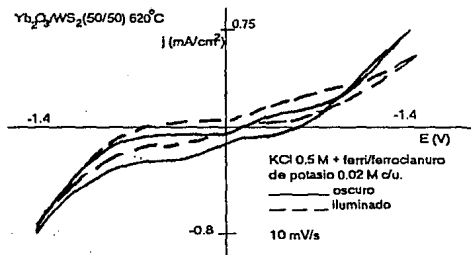


Figura 8.4.28.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (5:5) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$  en  $\text{KCl}$  0.5M + par redox.

#### 8.4.5.2d.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$ (5:5) sinterizado a $1000^\circ\text{C}$ .

Se observa de la figura 8.4.5.2d.1. efecto de la iluminación, principalmente a velocidades de barrido altas, aunque a 10 mV/s y con par redox la respuesta es visiblemente mayor en la oxidación. En la

figura 8.4.5.2d.2 se vuelve a encontrar que que la respuesta en oxidación disminuye con respecto a cuando sólo se tiene KCl. De tal manera que se podría pensar que es efecto del par redox. No está ocurriendo la fotooxidación de la especie reducida como lo hacen los semiconductores tipo-n bajo iluminación. Tal vez el par redox quede por debajo de la banda de valencia en el momento que tenemos el fenómeno de establecimiento de potencial de banda plana.

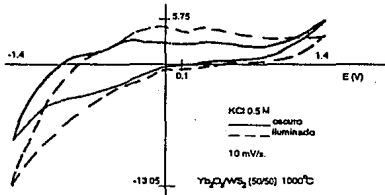


Figura 8.4.5.2d.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (5:5) sinterizado a  $1000^\circ\text{C}$ , en KCl 0.5M.

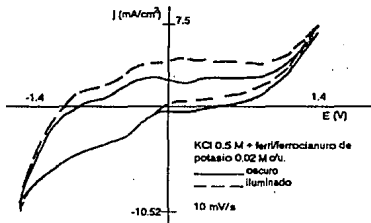


Figura 8.4.5.2d.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{WS}_2$  (5:5) sinterizado a  $1000^\circ\text{C}$ , en KCl 0.5M + par redox.

#### 8.4.5.3.- Electrodos de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Se efectuaron estudios voltamperométricos en electrolito soporte (KCl 0.5M) oscuros y bajo iluminación, y KCl 0.5 M más par redox

(ferrocianuro/ferricianuro de potasio 0.02M cada uno), oscuros y bajo iluminación para electrodos de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

#### 8.4.5.3a.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1:9) sinterizado a $620^\circ\text{C}$ .

Se observa de la figura 8.4.5.3a.1. una notoria influencia de la iluminación, para los dos procesos, el de oxidación y el de reducción.

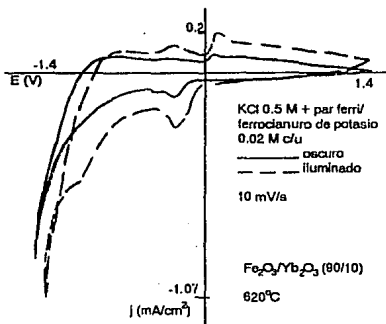


Figura 8.4.5.3a.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1:9) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$ .

También se encuentra que las corrientes obtenidas no mejoran las encontradas para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solo. Son muy pequeñas, y por lo tanto no mejora las propiedades fotoconductoras del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### 8.4.5.3b.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1:9) sinterizado a $1200^\circ\text{C}$ .

Aquí sí se nota de la figura 8.4.5.3b.1., aunque la señal es muy pequeña mucho muy parecida a la de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, que la zona que aumenta su fotoconductividad es la de oxidación.

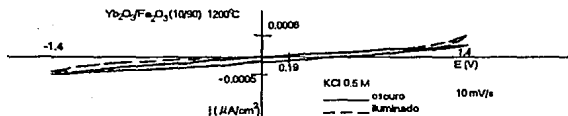


Figura 8.4.5.3b.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1:9) sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , en KCl 0.5M.

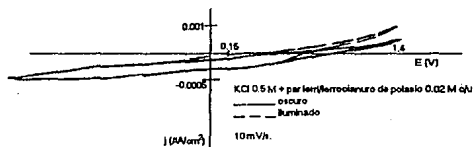


Figura 8.4.5.3b.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1:9) sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ .

#### 8.4.5.3c.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5:5) sinterizado a $620^\circ\text{C}$ .

La respuesta en electrolito soporte solo es igual en oscuro o iluminado a altas velocidades de barrido, notándose un ligero cambio a  $10 \text{ mV/s}$ , sin embargo con el par redox se observa un gran aumento en la fotoconductividad en ambas regiones.

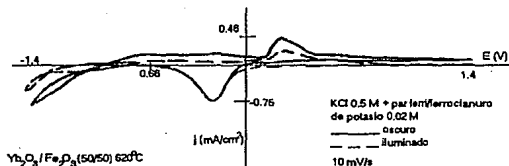


Figura 8.4.5.3c.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5:5) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$ .



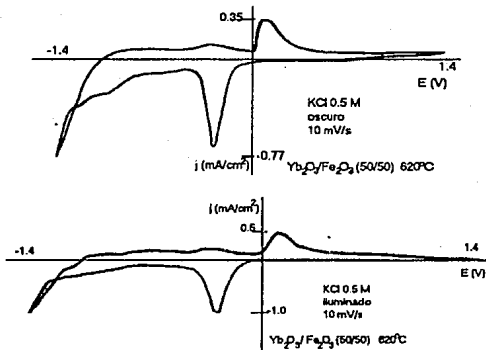


Figura 8.4.5.3c.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5:5) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$  en diferente escala para los procesos en oscuro e iluminado, en KCl 0.5M.

#### 8.4.5.3d.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5:5) sinterizado a $1200^\circ\text{C}$ .

Aquí también se encuentra efecto de iluminación sobre el electrodo en ambas zonas del voltamograma.

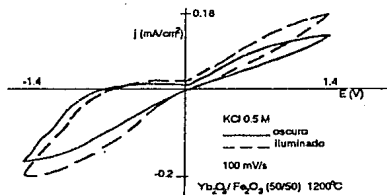


Figura 8.4.5.3d.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5:5) sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ .

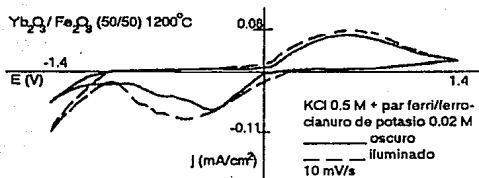


Figura 8.4.5.3d.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5:5) sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  en  $\text{KCl}$  0.5M + par redox.

Se observa de la figura 8.4.5.3d.2 un desplazamiento del potencial de pico catódico en iluminado y un ancho de  $E_{\text{pico}}-E(i=0)$  mayor que en oscuro. Esto nos puede indicar que al iluminar se tiene una reacción de reducción mas lenta que en oscuro, pero con mayor respuesta de corriente tal vez por efecto del desdoblamiento de bandas y de una menor energía a salvar para que la especie oxidada se reduzca.

#### 8.4.5.4.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CdS}$

Se hicieron voltamogramas en electrolito soporte ( $\text{KCl}$  0.5M) oscuros y bajo iluminación, y  $\text{KCl}$  0.5 M más par redox (ferrocianuro/ferricianuro de potasio 0.02M cada uno), oscuros y bajo iluminación para los electrodos de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ :

#### 8.4.5.4a.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ (1:9) sinterizado a $620^\circ\text{C}$ .

La forma del voltamograma, según se observa en la figura 8.4.5.4a.1 es diferente a los sistemas estudiados anteriormente. También existe mayor fotoconductividad en ambas direcciones de la curva en el voltamograma que muestra la figura 8.4.5.4a.2, donde se tiene par redox. El potencial de pico de oxidación se encuentra prácticamente en el mismo valor en oscuro que iluminado.

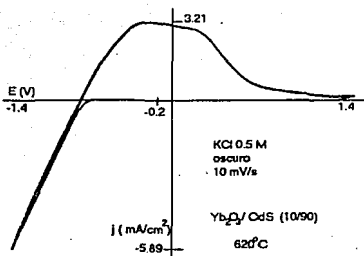


Figura 8.4.5.4a.1- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $Yb_2O_3/CdS (1:9)$  sinterizado a 620°C, en KCl 0.5M, bajo oscuridad.

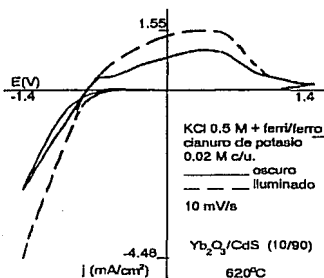


Figura 8.4.5.4a.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $Yb_2O_3/CdS (1:9)$  sinterizado a 620°C, en KCl 0.5M + par redox.

#### 8.4.5.4b.- Electrodo de $Yb_2O_3/CdS (5:5)$ sinterizado a 620°C.

Los electrodos con esta proporciones se rompen al someterlos a un potencial, así que sólo se pudo obtener un voltamograma donde se observa un comportamiento muy similar al caso anterior.

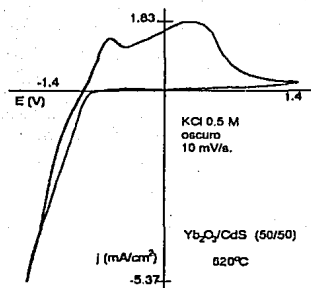


Figura 8.4.5.4b.1- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CdS}$  (5:5) sinterizado a  $620^\circ\text{C}$

#### 8.4.5.5.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5).

Se hicieron voltamogramas en electrolito soporte (KCl 0.5M) oscuros y bajo iluminación, y KCl 0.5 M más par redox (ferrocianuro/ferricianuro de potasio 0.02 M cada uno), oscuros y bajo iluminación.

El voltamograma resultante es muy parecido a los de óxido de iterbio sólo, a excepción de una segunda señal de reducción, aunque aquí se tiene una respuesta de fotoconductividad más clara en ambas regiones de la curva según lo muestra la figura 8.4.5.5.1.

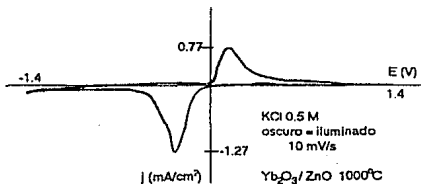


Figura 8.4.5.5.1- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) en KCl 0.5M

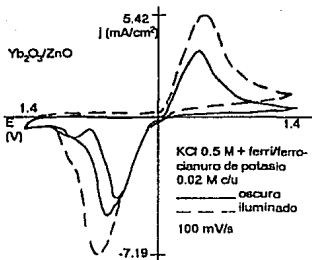


Figura 8.4.5.5.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO (5:5), en KCl + par redox.

Comparando las figuras 8.4.5.5.1 y 8.4.5.5.2 se observa que a bajas velocidades de barrido (10 mv/s) no se nota diferencia de la corriente en oscuro e iluminando, pero al aumentar la velocidad a 100 mV/s la fotocorriente se ve con claridad aunque se manifiestan ambos procesos: fotooxidación y fotorreducción. Los potenciales de pico anódico y catódico están desplazados casi imperceptiblemente con respecto a los que se encuentran en oscuro y sus anchuras de Epico-E(i=0) son mayores. Esto podría indicar un proceso más lento bajo iluminación.

Lo anterior también podría aplicarse para el resultado del estudio con par redox, según se observa de la figura 8.4.5.5.3.. Al comparar estos resultados con los de ZnO solo, se encuentra que la corriente en oscuro y la fotocorriente producida es diez veces mayor con el Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aquí tendríamos un efecto importante de la combinación de los materiales. Estas corrientes también podrían ser atribuidas a la descomposición del material, principalmente del ZnO que es anfótero, pero no se encuentra algún ataque apreciable sobre la superficie del electrodo. Aquí sería conveniente continuar las investigaciones con el apoyo de un equipo de microscopía electrónica para confirmar dichos ataques al electrodo.

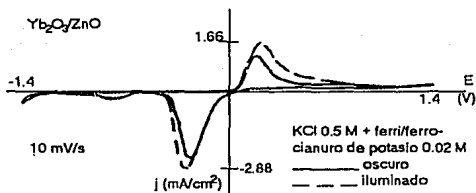


Figura 8.4.5.5.3.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5)

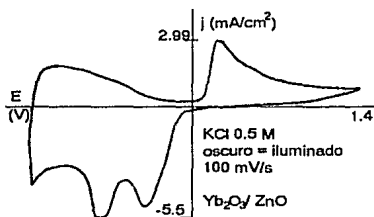


Figura 8.4.5.5.4.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5)

De la figura 8.4.5.5.4 se notan dos procesos bien definidos de reducción y sólo uno de oxidación, que en la figura 8.4.5.5.5 donde se tiene además el par redox, también se observan. Al iluminar, el sistema donde se tiene par redox, estos dos procesos se confunden en un solo pico que es mas del doble de respuesta de corriente que se ve en oscuro, aunque comparando con KCl sólo este no es un aumento en la corriente total.

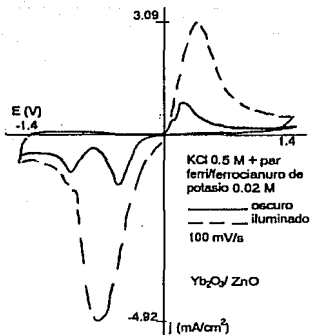


Figura 8.4.5.5.5.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $Yb_2O_3/ZnO$  (5:5), en KCl + par redox.

8.4.5.6.- Estudio para el Electrodo de  $Yb_2O_3/ZnO$  (5:5) en KCl barriendo el potencial en la zona de oxidación y en reducción en experimentos separados.

Se realizó el estudio voltamperométrico en electrolito soporte (KCl 0.5M) oscuros y bajo iluminación para:

8.4.5.6a.- Electrodo de  $Yb_2O_3/ZnO$  (5:5). Zona de oxidación.

Se hicieron barridos de potencial habiendo pasado por la zona de reducción con anterioridad, y se observa de la figura 8.4.5.6a.1 que la señal depende de ésta reducción anterior, porque la corriente disminuye conforme pasa el tiempo, y si se vuelve a reducir, la corriente de oxidación vuelve a aumentar, de tal manera que no se puede comparar con el iluminado. Esto se podría explicar si existiera una dependencia del proceso de oxidación con un anterior proceso de reducción, y que si éste último no se llevara a cabo, no se podría encontrar serpuesta anódica.

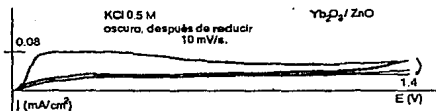


Figura 8.4.5.6a.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) en oscuro, con KCl. Se hizo un barrido catódico primero y después los barridos anódicos, porque haciendo unicamente los barridos de oxidación no se observaba nada.

#### 8.4.5.6b.- Electrodo de $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (5:5). Zona de reducción.

Se hizo un barrido de potencial habiendo oxidado primero, y aunque se observa de la figura 8.4.5.6b.1 que el primer barrido es de gran respuesta de corriente, los subsiguientes se estabilizan, así que sí se puede iluminar y se encuentra que hay un efecto de la luz sobre el electrodo, pero no aumenta la corriente y además la señal se manifiesta mucho después que en oscuro.

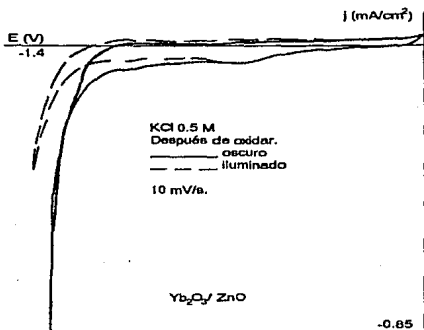


Figura 8.4.5.6b.1.- Respuesta voltamperométrica de reducción del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) en KCl, después de oxidar.



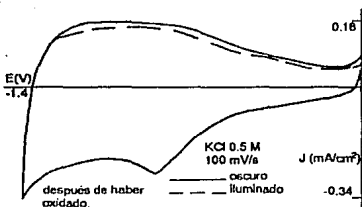


Figura 8.4.5.6b.2.- Respuesta voltamperométrica de reducción a 100 mV/s del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5), en KCl, después de haber oxidado.

8.4.5.6c. Estudio para el Electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) en KCl + especie electroactiva barriendo el potencial en la zona de oxidación y en reducción en experimentos separados.

Se realizaron voltamogramas oscuros y bajo iluminación en KCl 0.5 M más:

I) Ferricianuro de potasio 0.02 M barriendo reducción.

En éste voltamograma existen dos señales de reducción, que si se sigue ciclando el potencial, va desapareciendo una para quedar sola claramente la señal a potenciales más negativos, como se puede ver en la figura 8.4.5.6c.1. También se observa efecto de la iluminación en la corriente, con un desplazamiento insignificante del potencial de pico catódico.

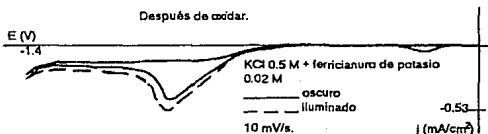


Figura 8.4.5.6c.1.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5)

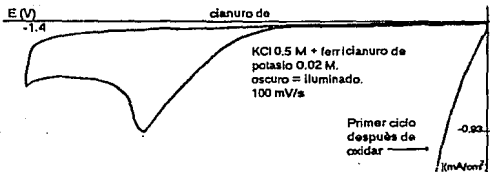


Figura 8.4.5.6c.2.- Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5)

De la figura 8.4.5.6c.2 se puede ver claramente la corriente de reducción del primer ciclo inmediatamente después de oxidar, y que al ciclar otra vez el potencial sin pasar por oxidación, la curva de reducción disminuye hasta mantenerse constante con un solo pico catódico. Aquí también se observa que no hay efecto de la iluminación

## II) ferrocianuro de potasio 0.02 M barriendo oxidación.

Se intentó hacer un voltamograma de comparación entre oscuro e iluminado a 10 mV/s, tomando la primera señal de respuesta después de reducir, y se tiene un apreciable efecto de fotoconductividad del electrodo (figura 8.4.5.6c.3).

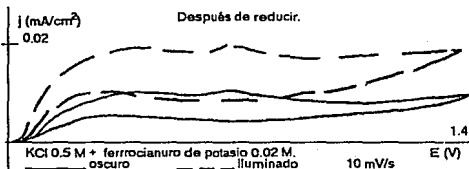


Figura 8.4.5.6c.3 Respuesta voltamperométrica del electrodo de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5)

8.4.5.6d.- Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) con contacto de clip de platino.

Se hicieron experiencias voltamperométricas en oscuros y bajo iluminación en  $\text{KCl}$  0.5 M más:

I) Ferricianuro de potasio 0.02 M barriendo reducción.

Sin haber oxidado previamente, sólo se observa una señal de reducción y una señal más negativa que puede ser la barrera del electrodo. También hay un ligero efecto de fotoconductividad.

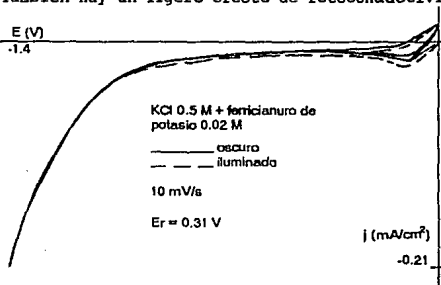


Figura 8.4.5.6d.1.- Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) con contacto de clip de platino, en  $\text{KCl}$  mas par redox.

II) ferrocianuro de potasio 0.02 M barriendo oxidación.

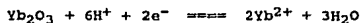
Sin haber reducido previamente, no hay respuesta a ninguna sensibilidad de corriente y tampoco bajo iluminación. Con este experimento se confirma que el proceso de oxidación depende de haber reducido algo primero.

8.4.5.6f.- Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) con contacto de clip de platino sobre pintura de plata

Se hicieron experiencias voltamperométricas en oscuros y bajo iluminación en  $\text{KCl}$  0.5 M más:

I) Ferricianuro de potasio 0.02 M barriendo reducción.

Sin oxidación previa, se tiene una señal muy parecida a la del electrodo de la misma composición, y con efecto de la iluminación sobre la respuesta de corriente según se observa en la figura 8.4.5.6f.1.. El potencial pico de oxidación se desplaza un poco con respecto al experimento en oscuro. Una posible explicación de esta reducción observada en casi todos los voltamogramas de mezclas con óxido de iterbio es que el iterbio se está oxidando de iterbio es que el iterbio se este reduciendo según la reacción



que tiene lugar a un E de aproximadamente  $-1.3$  V a pH neutro según el diagrama de Pourbaix para Yb. Esta descomposición del óxido sería discutible porque estaría formando sales de  $\text{Yb}^{2+}$  que tienen coloraciones verdosas y jamás se observó dicho color en las soluciones de los experimentos.

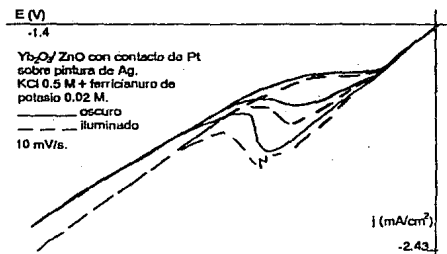


Figura 8.4.5.6f.1.-Pastilla de  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (5:5) con contacto de clip de platino sobre pintura de plata

II) ferrocianuro de potasio 0.02 M barriendo oxidación.

No se observó ninguna señal. Esto nos dice que la reacción de oxidación sigue siendo función de que se haya reducido algo primero, así que si no se ha reducido al óxido de iterbio, no se puede observar ninguna señal anódica.

III) par redox ferro/ferricianuro de potasio 0.02 M cada uno.

Se ve muy parecido al electrodo de la misma composición, con un efecto en la fotoconductividad mayor en la zona de oxidación.

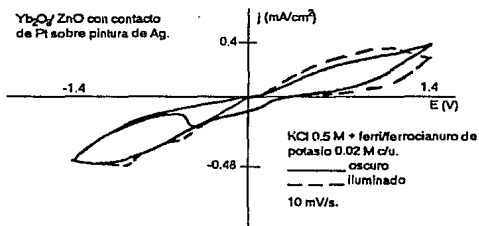


Figura 8.4.5.6f.2.- Pastilla de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO (5:5) con contacto de clip de platino sobre pintura de plata

8.4.5.6g.- Voltamograma de electrodo de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO (5:5) con luz intermitente

Con luz intermitente a intervalo de 20 segundos, con KCl 0.5 M más par redox (ferrocianuro/ferricianuro de potasio 0.02 M cada uno). Se esperaría observar la respuesta inmediata al efecto de iluminación como la caída de corriente cuando se oscurece, de tal manera que la voltametría reflejaría estas señales.

No se encuentra una respuesta rápida al cambio de oscuridad a luz y viceversa (tomando en cuenta el primer barrido), pero la señal es visiblemente más grande que la obtenida en oscuro nada más

(figuras 8.4.5.6g.1 y 8.4.5.6g.2). Se puede asumir que la mezcla de semiconductores no sufre cambios de respuesta rápida a la iluminación.

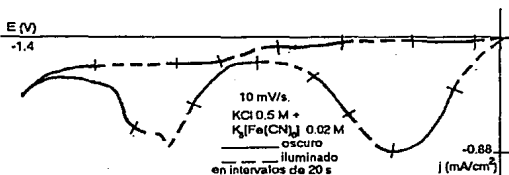


Figura 8.4.5.6g.1.- Voltamograma de reducción, con luz intermitente, del electrodo  $Yb_2O_3/ZnO$  (5:5)

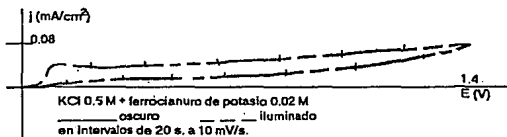


Figura 8.4.5.6g.2.- Voltamograma de oxidación, con luz intermitente, del electrodo  $Yb_2O_3/ZnO$  (5:5)

## CAPITULO IX

### Conclusiones

I/ Las resistividades de los semiconductores se encuentran comprendidas en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^9$  ohm cm, y la resistividad relativa encontrada para el óxido de iterbio (III) (según la figura 8.3.1.a) es del orden de  $10^7$  ohm cm. Lo anterior dificulta su utilización como electrodo dentro de una celda electroquímica ya que se debe suministrar mucha energía para obtener fotoconductividad de éste material. Los resultados de conductividad pueden ser la suma de dos efectos muy importantes:

a) La resistividad real del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es alta, de acuerdo al hecho de que la conductividad de los óxidos de tierras raras disminuye conforme aumenta Z (número atómico). El Yb es uno de los elementos más pesados, y por ende, con mayor Z ( $Z_{\text{Yb}}=70$ ).

b) Las condiciones de sinterizado no son las óptimas, resultando pastillas porosas. La solución a éste problema es encontrar las condiciones óptimas de preparación de la muestra, lo cual llevaría a interaccionar con algún grupo que haga investigación de estado sólido.

En las condiciones de la presente investigación, es el caso que el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  no es un electrodo óptimo (como único material componente) para ser usado dentro de una celda fotoelectroquímica, pero sí puede servir de soporte para hacer cerámicos con otros semiconductores (como es la tendencia de su utilización).

II/ Todos los electrodos presentan fotoconductividad. La mayoría de dichos electrodos tiene características de semiconductor tipo n predominantemente (favorecen la fotooxidación).

Es claro el efecto de la iluminación sobre los materiales, ya que se encuentra fotocorriente en casi todos los casos. En algunos electrodos si es muy evidente que la fotorreacción de oxidación es mayor, sin embargo no se puede establecer con claridad en todos los casos cual reacción se ve favorecida, si la de oxidación o la de reducción.

III/ La razón por la cual en algunos casos no se puede establecer el tipo de características de conducción del semiconductor (tipo-n o tipo-p), se debe a que se generan muchos estados superficiales, causados por las impurezas y al sinterizado, que introducen nuevos niveles de energía ubicados dentro de la banda prohibida de energía. Este efecto puede ser atribuido al sinterizado incompleto de las muestras y a algunos efectos de anisotropía de las estructuras cristalinas de los mismos.

También se observa la existencia de un fenómeno de absorción de electrolito en la pastilla semiconductor de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , lo que da como resultado un voltamograma que combina las propiedades del material con las del sustrato de plata. Esto nos dice que la pastilla es porosa y que se deben intentar otras condiciones de sinterizado.

Con el  $\text{ZnO}$  se observa una respuesta similar a la del  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  pero con más reacciones de reducción. Esto podría interpretarse de



diferente forma que la de absorción de electrolito, Más bien representaría reacciones intrínsecas del electrodo. A pesar de lo anterior, el tiempo de vida del ZnO con  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  es mucho mayor.

IV/ Mezclar el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  con los materiales señalados anteriormente conduce a encontrar respuestas de fotocorriente similares a los de los materiales impurificadores solos, de tal forma que se cumple el objetivo de obtener propiedades de interconversión de energía luminosa en electroquímica, pero no se aumenta dicha interconversión.

La estabilidad del ZnO aumenta al mezclarlo con el óxido de iterbio, por lo que se puede proponer mejorar las condiciones de preparación de los electrodos con dicho óxido para conseguir un buen material de soporte para electrodos semiconductores cerámicos.

## Bibliografía

- 1.-Hyde, F.J.. Semiconductores. Ed. URMO, Espana (1971).
- 2.-Gerischer, H.. J. Electrochem. Soc. 113 [11] 1174 (1966).
- 3.-Castro Acuña, C.M., Genesca, J. y Rius de Riepen, M.. Celdas Fotoelectroquímicas. Afinidad, Tomo XL, Pag. 127-132, Marzo-Abril (1983).
- 4.-Leempoel, P., Castro-Acuña, M., Fan, F-R.F., y Bard A.J.. J. Phys. Chem. 86 1396 (1982).
- 5.-Fujishima A., Honda K.. B. Chem. Soc. Jpn. 44 1148 (1971).
- 6.-Chazalviel, J.N.. Experimental Techniques for the Study of Semiconductor-Electrolyte Interface. Electrochimica Acta 33[4] 461-475 (1988).
- 7.-Board. Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol 4. Chap 1: The Lanthanides. Pergamon Press. Great Britain (1973).
- 8.-Clarck, R.J.. The Rare Elements, Occurrence and Technology. Chap. 6: The Technology of Rare Elements. Elsevier (1990)
- 9.-The Rare Earths Encyclopedia. Vol II. pp 346-395. (1982)
- 10.-Hayashi, K. (Kyocera Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo JP 01,172,262 [89,172,262] (Cl. CO4B35/10) 07 jul. 1989, Appl. 87/331,621, 26 Dec 1987. Chem. Abs. 112:61589h. High-strength alumina based ceramics and their manufacture.
- 11.-Kawakubo, T. et al. (Toshiba Corp.) Jpn Kokai Tokkyo Koho JO 01,201,075 [89,201,075] (Cl. CO4B35/48), 14 Aug 1989, Appl 88/23,904, 05 Feb 1988. 4pp. Chem. Abs. 112: 13180q. Zirconia based ceramic materials for nuclear reactor structural materials.
- 12.-a) Patente encontrada en Chem. Abs 115: P238254d, P34230h. Cerámicos que contienen...  
b) Patente encontrada en Chem. Abs. 115: P255615q. Catalyst Contg. IVB or VIB metal and for condensation of alkylenediamine and monoalkalineamine. (i).  
c) Patente encontrada en Chem. Abs. 115: P238282m. Sintering aid, in silicon nitride ceramic manuf...
- 13.- Filippova, S.E. et al. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Matter. 1990, 26(7), 14481-5 Inhibitors for amorphous oxide crystallization.
- 14.-Suzuki, H. et al. (Sanyo Electric Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 01,298,506 [89,290,506] (Cl. CO1B13/14), 22 Nov. 1989, Appl.

- 88/118,483, 16 May 1989, 4pp. Chem. Abs. 113: 89762y.  
Preparation of Oxid Superconductors.
- 15.-Sawanobori, S. et al. (Sumita Optical Glass Mfg. Co. Ltd.) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 01,270,537 [89,270,537] (Cl. CO3C3/247), 27 Oct. 1989, Appl. 88/97.270, 20 Apr. 1988; 4pp. Chem. Abs. 112: 184654b. Fluorophosphate optical glass of low refractive index and low dispersion.
  - 16.-Myers, J. (Kigre, Inc.) U.S. US 4875,920 (Cl. 65-30.14, CO3C21/00), 24 Oct. 1989, Appl. 128,676, Dec. 1987; 9 pp.. Chem. Abs. 112:61566s. Manufacture of ion exchangeable, thermal shock, resistant phosphate glass.
  - 17.-Lino, T. et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 01,236,607 [89,236,607]C (Cl. HO1G4/12), 21 Sept. 1989. Appl. 88/63,955. Chem. Abs. 112:190338t. Barium Titanate based ceramic.
  - 18.-Brody. Materials Handbook. McGraw Hill Tenth Ed.
  - 19.-CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Ed. (1982-83).
  - 20.-CRC. Handbook of Materials Science. (1975).
  - 21.-Bard, A.J.. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol VI. Marcel Dekker Inc. USA (1976). pp.56.
  - 22.-Merk Index. An Encyclopedia of chemical, drugs and biological. 11th Edition. Merck & Co. Inc. USA (1989).
  - 23.-Thorpe, E. Enciclopedia Química Industrial. Vol. VI. Labor S:A: España 1982.
  - 24.-West, A.. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons (1984).
  - 25.-Shalimova, K.V.. Física de Semiconductores. Mir, URSS (1975).
  - 26.-Torres, A.; Ramos, A.; y Castro-Acuña, C. Memorias del VII Congreso Nacional de Electroquímica. "Estudio del WS<sub>2</sub> como electrodo Semiconductor Policristalino". pp 161-164. (1992)
  - 27.-Myamlin, V., y Pleskov, Y.. Electrochemistry of Semiconductors. Plenum Press, N.Y. 1967.
  - 28.-Hannay. Treatise of Solid State Chemistry. Vol.2. The Imperfect Solids-Semiconductors.
  - 29.-Bard, A.J., Faulkner, L.R.. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons, USA (1980).
  - 30.-Chartier, P. Resumen del curso: Electroquímica de Semiconductores. IPN, CINVESTAV. 1979.

- 31.-Crove, A.S. Physics Technology of Semiconductors Devices. John Wiley & Sons. USA (1976).
- 32.-Meas, Y. y Poillerat G. Resumen de curso: Bases de la Cinética Electroquímica Moderna. IPN, CINVESTAV. noviembre 1980.
- 33.-Gatos, H., The Surface of Metals and Semiconductors. Capitulo: Experimental Techniques for the Study of Semiconductor Electrodes. John Wiley and Sons. USA (1960).
- 34.-Rose, R.M., Shepard. L.A. and Wulff. The Structure and Properties of Materials. Vol. IV, John Wiley and Sons, USA (1967).
- 35.-Preparation and Characterization of Materials. Photovoltaic Materials. Academic Press (1981).
- 36.-Nozik, A.J.. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. Ann.Rev.Phys.Chem., 29: 189 (1978).
- 37.-Bard, A.J.. Photoelectrochemistry. Science, 207, 139-144 (1980).
- 38.-Gerischer, H.. J.Electroanal.Chem., 82:133 (1977).
- 39.-Wrighton, M.S.. Photoelectrochemical Conversion of Optical Electricity and Fuels. J.Am.Chem.Soc., 12 [9], 303-310 (1979).
- 40.-Wilson, R.H.. Electron Transfer Processes at Semiconductor Electrolyte Interface. CRC. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. 10 Issue 1, 1-41 (1980).
- 41.-Bard, A.J.. Design of Semiconductor Photoelectrochemistry Systems for Solar Energy Conversion. J.Phys.Chem., 86: 172-177 (1982).
- 42.-Bard, A.J.. Solar Energy Conversion Through Photoelectrochemistry at Semiconductors. Proceedings of The Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. Houston, Texas. 1984.
- 43.-Faulkner, L.R.. Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts. J.Chem.Ed., 60 [4], 262-264 (1983).
- 44.-Bard, A.J. and Wrighton, M.S., J.Electrochem.Soc., 124:1706 (1977).
- 45.-Finklea, H.O.. Photoelectrochemistry: Introductory Concepts. J.Chem.Ed., [4], 325-327 (1983).
- 46.-Gerischer, H., Kolb, D. and Sass, J.. The Study of Solid Surfaces By Electrochemical Methods. Advances in Physics. 27[3], 437-498 (1978).
- 47.-Costa, J.M.. Fundamentos de Electrónica. Ed Alhambra, España (1981).

- 48.-Vassos, B.H., and Ewing, G.W.. Electroquímica Analítica. Ed. Limusa. Mexico (1987).
- 49.-Smith, D.E.. Thermodynamic and Kinetic Properties of the Electrochemical Cell. J.Chem.Ed., 60 [4], 299-301 (1983).
- 50.-Posadas, D.. Introduccion a la Electroquímica. Monografía. OEA, USA (1980).
- 51.-Mabbot, G.A.. Introduction to Cyclic Voltametry. J.Chem.Ed.. 60 [4], 697-701 (1983).
- 52.-Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, R.E. and Kelly, M.J.. Cyclic Voltametry, J.Chem.Ed., 60 [4], 290-292 (1983).
- 53.-Kissinger & Heinemann. Laboratory Techniques in Electroanalytical. Marcel Dekker, Inc. (1984).
- 54.-Kaelble. Handbook of X Rays.
- 55.-Aguilar, G.. La Física Contemporanea. UNAM, Mexico (1983).
- 56.-a) Brophy, Rose & Wulff. Propiedades Termodinámicas. Sinterización. Ed. Limusa Wiley (1968. México.  
b) Hausner, H.H.. Handbook of Powder Metallurgy. Chem. Publishing Co.Inc., N.Y. (1973).
- 57.-a) Yang H.G. & Im, H.B.. Preparation and Properties of Sintered CdS Films. J. Electrochem. Soc. 133 [3] 479-485 (1988).  
b) Panov.V.P., et al. Fiz.Tech. Poluprovodn (Leningrad) 1990, 24(2), 389-90. Instability of the Conduction in Cadmium-Sulfide films caused by Photostimulated oxygen diffusion.
- 58.-Brentano, J.C. & Goldberg, C.. The Electrical Conductance of Pressed Powders, in particular ZnO. Physical Review, 94 [1] (1954).
- 59.-Moriyoshi, Y. et al. The Fabrication of the Translucent ZnO by Sintering. Journal of Materials Science. Letters. 12 (1977).
- 60.-Tsubomura, H. et al. Dye Sensitized Zinc Oxide: Aqueous Electrolyte: Platinum Photocell. Nature 261 (1976).
- 61.- Haneda. et al. Nippon Hramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi 1990, 98(3), 285-91. Preparation of Ytterbium iron garnet powders by homogeneous precipitation methods and its sintering.
- 62.-Baglio J.A., et al. J. Electrochem. Soc. 129 1461 (1982).
- 63.-Chem. Abs. 107: 48131y. Preparation of p-type polycrystalline tungsten disulfide electrodes.
- 64.- Pourbaix, Marcel. Atlas D'equilibres Electrochimiques. Gauthier-Willard (Ed). Paris, Francia. 1963.