

01149

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
POSGRADO EN INGENIERÍA**



***ESTUDIO DE MATERIALES DEL TIPO Cd-Zn-S MEDIANTE
VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA:
Pronóstico de su Uso en Procesos Fotoelectrolíticos de
Producción de Combustibles***

T E S I S

PRESENTADA POR

ING. ELEC. WENCESLAO MARTÍNEZ MILLÁN

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
(ÁREA ENERGÍA)

DIRECTOR DE TESIS: *DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ*

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TEMIXCO MORELOS,

ENERO DEL 2000.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En este proyecto de tesis se estudian las películas policristalinas y nanoestructuradas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con el fin de validar su uso en la fotoelectrolisis. Para cumplir con este objetivo se emplearon técnicas de caracterización de tipo morfológico, óptico y electroquímico, particularmente la técnica de impedancia electroquímica, misma que permitió un entendimiento mayor de los procesos de transferencia y almacenamiento de carga en la interfase semiconductor – electrolito

En la elaboración de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ policristalinas se utilizó la técnica de serigrafía y sinterizado en aire. El problema que se encontró fue la inestabilidad electroquímica de dichas películas una vez inmersas en el electrolito de Na_2SO_3 (medio alcalino), debido a la presencia de fases de óxidos, principalmente de óxidos de zinc. Una forma de mejorar la estabilidad de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ sin recurrir al sinterizado en atmósfera inerte fue doparlas con silicio. Los niveles de dopado empleados fueron de 4 y 8 % en relación a la suma de pesos del CdS y ZnS. Esto trajo como consecuencia que las películas dopadas con silicio aumentarían su estabilidad y su fotocorriente, por lo que se concluye que son las apropiadas para la fotoproducción de hidrógeno en medios alcalinos. Debido a que los datos obtenidos en esta tesis parecen indicar que la segregación y reactividad de los óxidos son las causantes de la inestabilidad de las películas, otra forma de mejorar la estabilidad de las mismas es la de hornearlas en ambientes inertes. Sin embargo consideramos que el dopado con silicio es una solución viable y económica y que trae otros beneficios adicionales, entre ellos mayor fotocorriente.

El modelado por impedancia electroquímica de los sistemas policristalinos estables e inestables hace concluir que la heterogeneidad de la superficie es alta, y que hay correlaciones importantes entre la estequiometría del material y los parámetros que describen la resistividad del mismo y la resistencia a la transferencia de carga. Así mismo permite entender la desviación de la idealidad de los gráficos de Mott- Shottky

En lo que se refiere a las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ nanoestructuradas, el depósito por inmersión dio materiales ricos en Zn. Los datos indican que la adherencia y estabilidad electroquímica de estas películas es superior a sus analogas policristalinas, y que el corrimiento de las propiedades ópticas hacia el azul da como resultado fotocorrientes más

bajas en iluminación con luz blanca. El pronóstico de los sistemas nanoestructurados en la producción fotoelectrolítica de hidrógeno es bueno si se utiliza combinado con sistemas de concentración de luz ultravioleta. El corrimiento de la fotorespuesta a valores muy positivos sugiere que la producción de H_2 con estos materiales debería de hacerse en medios ácidos. El modelado por impedancia electroquímica de estos sistemas indica que el material de ZnS se comporta como una interfase ideal semiconductor/electrolito, propia de materiales policristalinos. Por el contrario, la película de CdS presenta un comportamiento anómalo, indicativo de interfases muy complejas, tal como se esperaría de un material nanoestructurado.

DEDICATORIAS

A mis padres: **Rosa Ma. Millán M. y Andrés Martínez M.**

Por su confianza, comprensión, cariño y apoyo incondicional, sin los cuales no habría concluido esta etapa de mi vida, mil gracias.

A Mis hermanos: **Adrián y Eva**

Por haberme dado su apoyo y fortaleza en esta meta fijada.

A mis tíos, primos y sobrinos

A todo ellos muchas gracias por darme su apoyo y amistad, mil gracias.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Marina E. Rincón González, por su incondicional ayuda e invaluable enseñanzas recibidas durante el desarrollo de mi proyecto de investigación.

Agradezco al Dr. Arturo Fernández Madrigal y a su esposa la Sra. Erendira de Gante por su apoyo incondicional, así como sus enseñanzas recibidas en la elaboración de este proyecto.

Mi eterno agradecimiento al Dr. Ignacio González M. y a todo su equipo de la UAM por haberme orientado, así como el haberme facilitado sus instalaciones para la realización de parte de esta tesis.

Quiero agradecer el apoyo recibido, así como las invaluable enseñanzas de la Dra. Margarita Miranda Hernández y al M. en C. Gerardo Arriaga Hurtado.

Al Dr. Raúl Suárez por los consejos y observaciones realizadas en este trabajo.

Al Dr. Wilfrido Rivera Gómez Franco por su apoyo en los tramites académicos y a sus enseñanzas como profesor.

Agradezco al Ing. Oscar Gómez Daza, a José Campos y a todo el personal académico por compartir sus conocimientos conmigo.

Con especial cariño a mis amigos de la maestría, quiero agradecerles el que cada uno, en su tiempo y a su manera, contribuyeron para la finalización de esta tesis.

Agradezco también al Centro de Investigaciones en Energía de la Universidad Autónoma de México (UNAM) por haberme brindado el tiempo y el espacio para la realización de esta tesis

Y en especial por que esta tesis se realizo gracias al apoyo económico de CONACYT y al proyecto ES-105399 de DGAPA otorgados en el CIE-UNAM.

A TODOS ELLOS
¡MUCHAS GRACIAS!

INDICE GENERAL

	Página
Resumen	i
Dedicatorias y Agradecimientos	iii
Indice General	vi
Indice de figuras y diagramas	x
Indice de Tablas	xviii
Lista de símbolos	xx
Capítulo 1.- Introducción.	1
Antecedentes	1
Objetivo General y Particulares	4
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2 1- PRINCIPIOS DE CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS	7
2 2 - SEMICONDUCTORES Y UNION SEMICONDUCTOR - ELECTROLITO	9
2.2 1.- Semiconductores	9
2.2.1 1 - Semiconductores intrínsecos	10
2.2.1 2 - Semiconductores Extrínsecos	11
2.2 2 - Interfase Semiconductor-Electrolito	12
2.2.3 - Reacción de transferencia de carga de la unión semiconductor - electrolito bajo iluminación	15

2.3.- CELDA FOTOELECTROLÍTICA (CFE).	16
2.3.1 - Requerimientos para la operación eficiente de una CFE....	17
a) - Estabilidad.	18
b) - Potencial de Banda Plana....	19
c) - Brecha de Banda	20
d) - Eficiencia cuántica.	20
2.4.- VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	21
2.5.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	24
2.5.1.- Elemento de Fase Constante (EFC)...	28
2.5.2.- Modelaje con circuitos eléctricos....	30
2.5.2.1.- Circuito R-C en serie	30
2.5.2.2.- Circuito R-C en paralelo.	32
2.5.2.3.- Circuito en serie R_s + Circuito R-C en paralelo....	34
2.5.2.4.- Circuito equivalente de la unión semiconductor/electrolito.	36

Capítulo 3. Caracterización Óptica, Estructural y Fotoelectroquímica de Películas Fotocatalíticas de $(CdS)_x:(ZnS)_{1-x}$ ($0 < X < 1$) obtenidas por Serigrafía y Sinterizado.

3.1.- INTRODUCCIÓN.	38
3.2.- EXPERIMENTACIÓN	39
3.2.1 - Materiales....	39
3.2.2.- Preparación de los Fotoelectrodos	39
3.2.3.- Caracterización de las películas.	40
3.3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.3.1.- Caracterización óptica.	40
3.3.2.- Caracterización estructural.	41
3.3.3.- Mediciones de Corriente - Potencial..	44
3.3.4.- Mediciones de Mott Schottky (M-S)	46

3.3.5.- Mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	50
3.4.- CONCLUSIONES.	57
Capítulo 4. Efecto del Impurificado con Si en la Cristalinidad, Estabilidad Electroquímica y Fotorrespuesta de Películas Policristalinas de $(\text{CdS})_{1-x-y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ obtenidas por Serigrafía y Sinterizado.	58
4.1.- INTRODUCCIÓN	58
4.2.- EXPERIMENTACIÓN.	59
4.2.1.- Materiales	59
4.2.2.- Preparación de los fotoelectrodos	59
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.3.1.- Caracterización óptica.	61
4.3.2.- Caracterización estructural	62
4.3.3.- Mediciones de corriente - potencial	65
4.3.4.- Mediciones de Mott Schottky (M-S)	68
4.3.5.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	71
4.4.- CONCLUSIONES	80
Capítulo 5. Comparación de Películas Nanoestructuradas vs. Policristalinas en Sistemas Fotocatalíticos y/o Fotoelectrolíticos: el caso de la mezcla $(\text{CdS})_{0.5w}:(\text{ZnS})_{0.5w}$	81
5.1.- INTRODUCCIÓN	81
5.2.- EXPERIMENTACIÓN.	81
5.2.1.- Materiales	81
5.2.2.- Preparación de fotoelectrodos	81
5.2.3.- Caracterización de las películas	82

5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
5.3.1.- Caracterización óptica	82
5.3.2.- Caracterización estructural	85
5.3.3.- Mediciones de corriente - potencial	87
5.3.4.- Mediciones de Mott- Schottky (M-S)	89
5.3.3.- Mediciones de Espectroscopía de Impedancia	
Electroquímica (EIS)	92
5.4.- CONCLUSIONES.	100
CAPÍTULO 6. “Pronóstico del Uso de Películas Compuestas de	
(CdS)X(ZnS)1-X en Procesos Foelectrolíticos de Producción de	
Hidrógeno”.....	102
6.1.- RESUMEN Y PRONÓSTICO.....	102
6.2.- TRABAJOS FUTUROS	103
ANEXO 1	105
Referencias.....	107

INDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS

Capítulo 1	Introducción	
Capítulo 2.	Marco Teórico	
2.1	Principios de operación para dos tipos de celdas fotoelectroquímicas a) Celda fotoelectrolítica; b) Celda fotovoltaica electroquímica	8
2.2	Diagrama de niveles de energía para los sólidos: a) Conductores, b) Aislantes, c) Semiconductores.	10
2.3	Interfase de un semiconductor tipo n/electrolito: a) justo en el instante del contacto hay una diferencia de niveles de Fermi del semiconductor (E_F) y del electrolito (donde $E_F \neq E_{redox}$), b) después de un cierto tiempo hay un equilibrio termodinámico en la interfase semiconductor-electrolito (doblamiento de bandas, donde $E_F = E_{redox} - qV_n$ se define como la diferencia en energía entre E_c y E_F en el bulbo del semiconductor, y V_b es el doblamiento de la unión ϕ_b es la altura de la barrera	12
2.4	Comparación de las escalas del nivel de energía para el sistema redox H^+/H_2 caída de potencial en la capa de Helmholtz (V_H), brecha de banda del semiconductor (E_g), afinidad electrónica (χ), función de trabajo (Φ_{SC}), doblamiento de banda (V_b) y potencial de banda plana (V_{fb}), así como las escalas de energía de estado sólido y electroquímica, Φ_{EI} es la función de trabajo del electrolito	14

2.5	Transferencia de carga bajo iluminación de una unión semiconductor electrolito	15
2.6	Esquema de una celda fotoelectroquímica usada para la fotoelectrólisis del agua.	17
2.7	Características favorables de un fotoánodo de semiconductor para una celda fotoelectrolítica: a) Largo tiempo de estabilidad, b) Potencial de banda plana negativo; c) Brecha de banda adecuada, d) Eficiencia cuántica alta	17
2.8	Criterios de estabilidad para la descomposición electrolítica de los semiconductores: a) estabilidad del semiconductor debido a que los potenciales de descomposición catódicos (nE_d) y anódicos (pE_c) caen fuera de la brecha de banda del semiconductor; b) <i>inestabilidad del semiconductor</i> debido a que los potenciales catódico y anódico están dentro de la brecha de banda; c) estabilidad catódica, <i>inestabilidad anódica</i> ; d) <i>inestabilidad catódica, estabilidad anódica</i>	19
2.9	Ejemplo de forma de onda usada en voltamperometría cíclica.	21
2.10	Curva típica de I-V (Voltamperograma cíclico)	22
2.11	Esquema de un circuito equivalente que representa un fenómeno de transferencia de carga.	26
2.12	Circuito en serie de dos componentes, $R = 100 \text{ Ohm}$, y $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$	30
2.13	Gráfica de Z'' vs Z' (Gráfico de Nyquist) para el circuito serie de la figura 2 12	31
2.14	Gráficos de Bode a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia b) ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia	32

2.15	Circuito en paralelo con dos elementos $R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$	33
2.16	Gráfico de Nyquist para el circuito R-C en paralelo de la figura 2.15	33
2.17	Gráficos de Bode. a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs logaritmo de la frecuencia b) ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia	34
2.18	Circuito serie-paralelo con $R_s = 10 \text{ } \Omega$ $R_{ct} = 100 \text{ } \Omega$, y $C_{dl} = 20 \text{ } \mu\text{F}$	35
2.19	Gráfico de Nyquist para el circuito serie paralelo de la figura 2.18.	35
2.20	Gráficos de Bode para el circuito de la figura 2.18 a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase e impedancia compleja vs logaritmo de la frecuencia	36
2.21	Circuito General que simulan los sistemas semiconductor/electrolito	37

Capítulo 3 Caracterización Óptica, Estructural y Foelectroquímica de Películas Fotocatalíticas de $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ($0 < x < 1$) Obtenidas por Serigrafía y Sinterizado.

3.1	Gráfica de reflectancia difusa obtenida para las películas de $(\text{CdS})_x (\text{ZnS})_{1-x}$ con diferentes estequiometrías.	41
-----	---	----

3.2	Patrones de Difracción de rayos X (XRD) de las diferentes películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con diferente % en peso, en donde en cada gráfica corresponde a las siguientes películas: a) ZnS ; b) CdS ; c) (50:50); d) (60:40); e) (80:20) Así mismo se definen los compuestos (picos) hallados en las películas: CdS (hawleyita = c); CdS (grenockita = h); ZnO (zincita = *); ZnS (Wurtzita 2H y 8H = +); Substrato (ITO = s). $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (sulfuro de cadmio zinc = T).....	43
3.3	Curvas de Voltamperometría obtenidas en condiciones de oscuridad de las diferentes películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$	45
3.4	Curvas de Voltamperometría obtenidas en condiciones de oscuridad e iluminación de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, donde se puede apreciar la fotorespuesta de la películas estable (80:20) y la inestable (50:50). ..	46
3.5	Modelado Mott Schottky para películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ estables (80:20) e inestables (50:50), a las frecuencias de 100 y 10 Hz.....	47
3.6	Comparación de las potenciales de banda plana de las películas de (80:20) y (50-50) vs. los potenciales de reducción del hidrógeno y oxidación del agua en un electrolito de sulfito de sodio a un pH=9; La escala de potenciales esta referida a la escala NHE. ..	49
3.7	Gráficos de Bode (ángulo de fase vs. log. de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$	51
3.8	Gráficos de Bode (log. del modulo Z vs. log. de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$	52
3.9	Gráficos de Nyquist (Z real vs. Z imaginaria) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$	53

3 10	Circuitos equivalentes que simulan el comportamiento de la impedancia de los compuestos a todas las proporciones de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$. a) Circuito general, b) Circuito que simula los compuestos estables: c) Circuito que simula a los inestables	54
------	---	----

Capítulo 4. Efecto del Impurificado con Silicio en la Cristalinidad, Estabilidad Electroquímica y Fotorespuesta de Películas Policristalinas de $(\text{CdS})_{1-x-y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ Obtenidas por Serigrafía y Sinterizado

4 1	Gráfica de reflectancia total de las películas de $(\text{CdS})_{1-x-y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ a) Películas impurificadas con 4 % de silicio, b) Películas impurificadas con 8 % de Silicio...	61
4 2	Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de $(\text{CdS})_{1-x-y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ estudiadas. a) 4% Si; b) 8 % Si. Así mismo se definen los compuestos (picos) hallados en estas películas: Silicio (Si), ZnO (zincita = *); substrato (ITO = S), $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (sulfuro de cadmio zinc = T); SiO_2 (óxido de silicio = +), Cd_4SiS_6 (sulfuro de cadmio silicio = -), CdS (hawleyita = c), CdS (greenockita = h)...	64
4.3	Curvas en oscuridad de la densidad de corriente vs. potencial, como una función de la composición de las películas de $(\text{CdS})_{1-x-y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ en 0.1 M de Na_2SO_3 (pH=9) a) dopado con 4 %, b) 8 % de Si	65

4.4	Curvas de densidad de corriente vs potencial en oscuridad (denotado con el subíndice osc.) e iluminación (denotado con el subíndice ilum. de los sistemas estables de $(\text{CdS})_{1-x-y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$ a) 4 % de silicio; b) 8% de silicio... .. 67	67
4.5	Curvas de $1/C^2$ vs Potencial (Gráficos de Mott-Schottky) de los sistemas estables de $(\text{CdS})_{1-x-y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$ obtenidos a 10 Hz en Na_2SO_3 0.1 M... .. 68	68
4.6	Comparación de las bandas de conducción y de valencia de las películas (80:20:8), (80:20:4), (60:40:8), (60:40:4), y (50:50:4) vs. los potenciales de reducción del hidrógeno y oxidación del agua en un electrolito de pH=9. La escala de potenciales esta referida a la escala NHE.. .. 70	70
4.7	Gráficos de Nyquist (Z real vs. Z imaginaria) de las películas dopadas con Si. a) En oscuridad (denotado con el subíndice osc.), a la izquierda las películas dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio; b) En iluminación (denotado con el subíndice ilum.), a la izquierda dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio... .. 75	75
4.8	Gráficos de Bode (ángulo de fase vs. log. de la frecuencia) de las películas dopadas con Si. a) En oscuridad (denotado con el subíndice osc.), a la izquierda las películas dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio. b) En iluminación (denotado con el subíndice ilum.), a la izquierda dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio.. .. 76	76

4 9	Gráficos de Bode (log. del modulo Z vs log de la frecuencia) de las películas dopadas con Si a) En oscuridad (denotado con el subíndice osc.), a la izquierda las películas dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio; b) En iluminación (denotado con el subíndice illum), a la izquierda dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio. 77
4 10	Circuitos equivalentes que simulan el comportamiento de la impedancia de los compuestos a todas las proporciones de CdS.ZnS Si.: a) Circuito que simula los compuestos estables, b) Circuito que simula a los inestables 78

Capítulo 5 Comparación de Películas Nanoestructuradas vs. Policristalinas en Sistemas Fotocatalíticos y/o fotoelectrolíticos

5.1	a) Reflectancia difusa de las películas policristalinas de $CdS_{1-x}ZnS_x$, b) Transmitancia de las películas nanoestructuradas 84
5.2	Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las diferentes películas de $(CdS)_x.(ZnS)_{1-x}$ a) policristalinas, b) nanoestructuradas Así mismo se definen los compuestos hallados en estas películas CdS (hawleyita = c), CdS (grenockita = h), ZnO (zincita = *); ZnS (Wurtzita 2H y 8H = +), Substrato (ITO = s), $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S$ (sulfuro de zinc-cadmio = z), $(Cd_{0.8}Zn_{0.2})S$ (sulfuro de cadmio zinc = T), SnO_2 (Casiterita = O) 86

5.3	Curvas voltamperometricas en oscuridad e iluminación de las películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ de las películas nanoestructuradas y policristalinas.....	88
5.4	Comparación de los Gráficos de $1/C^{-2}$ vs. Potencial (Gráficos de Mott - Schottky) de las películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$: a)Policristalinas; b) nanoestructuradas.....	91
5.5	Comparación de las curvas de Nyquist (Z_{im} vs. Z_{re}) de las películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ en oscuridad: a) sistemas policristalinos; b) sistemas nanoestructurados	95
5.6	Comparación de las curvas de Bode (ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ en oscuridad; a) sistemas policristalinos; b) sistemas nanoestructurados.....	96
5.7	Comparación de las curvas de Bode (logaritmo de la impedancia $ Z $ vs. logaritmo de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ en oscuridad: a) sistemas policristalinos; b) sistemas nanoestructurados.....	97
5.8	Circuitos que modelan el comportamiento de las películas nanoestructuradas	99
Capítulo 6	Pronóstico del Uso de Películas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ Modificadas en su Superficie para su Uso en Procesos Fotoelectrolíticos de Producción de Hidrógeno	

INDICE DE TABLAS

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Lista de elementos, símbolos correspondientes y las relaciones de dispersión.. 30

Capítulo 3 Caracterización Óptica, Estructural y Fotoelectroquímica de Películas Fotocatalíticas de $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ ($0 < X < 1$) obtenidas por Serigrafía y Sinterizado.

3.1 Diferentes proporciones en peso de las películas elaboradas por serigrafía y sinterizado de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ sinterizado 30

3.2 Potencial de Banda plana (V_{fb}) y Número de portadores (N_D) para las diferentes películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ 39

3.3 Valores de los elementos de los circuitos equivalentes mostrados en la figura 2.6, que mejor se ajustan a los datos experimentales de impedancia correspondientes a las diferentes películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ 48

58

Capítulo 4. Efecto del Impurificado con Si en la Cristalinidad, Estabilidad Electroquímica y Fotorespuesta de Películas Policristalinas de $(\text{CdS})_{1-x,y}:(\text{ZnS})_x:\text{Si}_y$ obtenidas por Serigrafía y Sinterizado.

4.1 Diferentes proporciones en peso de las películas $(\text{CdS})_{1-x,y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$ elaboradas por serigrafía y sinterizado 60

4.2 Comparación de valores de E_g de compuestos con y sin Silicio 62

4.3	Potenciales de banda plana (V_{fb}) y Número de portadores (N_D) obtenidos a 10 Hz en 0.1 M de Na_2SO_3	69
4.4	Valores de los elementos de los circuitos equivalentes que simulan los sistemas compuestos de $(CdS)_{1-x} \cdot \gamma \cdot (ZnS)_x \cdot Si\gamma$	79

Capítulo 5. Comparación de Películas Nanoestructuradas vs. Policristalinas en Sistemas Fotocatalíticos y/o Fotoelectrolíticos.

5.1	Diferentes películas nanoestructuradas de $(CdS)_x \cdot (ZnS)_{1-x}$ preparadas por el método de inmersión	82
5.2	Potencial de Banda plana (V_{fb}) y Número de portadores (N_D) para las diferentes películas nanoestructuradas	92
5.3	Valores de los elementos de los circuitos equivalentes que representan a los sistemas policristalinos y nanoestructurados.	98

Capítulo 6 “Pronóstico del Uso de Películas $(CdS)_x \cdot (ZnS)_{1-x}$ Modificadas en su Superficie para su Uso en Procesos Fotoelectrolíticos de Producción de Hidrógeno”

LISTA DE SÍMBOLOS

La siguiente lista muestra los símbolos utilizados en los capítulos de este trabajo de tesis

C	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
C_{dl}	Capacitancia de la capa de Helmholtz ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
C_H	Capacitancia en el electrolito cerca de la superficie ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
CNLS	Ajuste no lineal complejo
C_{sc}	Capacitancia en la región de agotamiento ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
CFE	Celda Fotoelectroquímica
C_{ss}	Capacitancia de los estados de superficie ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
e^-	Carga del elemento (coulombs)
e^-	Electron
E	Energía del fotón (eV)
E_c	Energía de la Banda de conducción (eV)
ECS	Electrodo de calomel saturado
E_f	Energía del Nivel de Fermi (eV)
EFC	Elemento de Fase Constante
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
E_g	Energía de la brecha de Banda prohibida (eV)
$E_{ox/red}$	Potencial de óxido-reducción (V)
E_v	Banda de valencia (eV)
f	Frecuencia (Hz)
F	Constante de Faraday igual a 9.65×10^4 coulombs/mol e^-
h^-	huecos
i	Número imaginario = -1
I	Corriente producida en la celda fotoelectrolítica (Amp/cm ²)
k	Constante de Boltzmann = 1.3806×10^{-23} (J/K)
kT/e	Voltaje térmico igual a 0.0259V a 300 K
L	Inductancia (Henry)
m	Pendiente de la curva C^{-2} vs V
M-S	Mott- Shottky
n	# de moles de e^- requeridos para reducir un mol e^-
nEd	Potencial de descomposición anódica (V)
N_D	Concentración de iones aceptores o donadores (cm^{-3})
NHE	Potencial Redox normal estándar de hidrógeno H^+/H_2 (V)
Ox	Reacción de oxidación
Pe	Potencia de entrada de la celda (mW/cm^2)
pEd	Potencial de descomposición catódica (V)
Ps	Potencia de salida de la celda (mW/cm^2)
RCE	Región de Carga I:spacial (nm)
R	Resistencia (ohm)
R_{dl}	Resistencia de la capa de Helmholtz
R_m	Resistencia de bulbo del semiconductor
R_s	Resistencia de la solución electrolítica

LISTA DE SÍMBOLOS

R_{sc}	Resistencia en la zona del espacio de carga del semiconductor (ohm)
R_{ss}	Resistencia de los estados de superficie (ohm)
R_{ct}	Resistencia que representa una transferencia de carga (ohm)
Red	Reacción de reducción
Redox	Reacción de óxido reducción (V)
SSE	Electrodo de sulfato mercurioso
sc	Semiconductor
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
U_c	Potencial del electrodo (eV)
V	Potencial aplicado (V)
V_B	Doblamiento de banda (eV)
V_{fb}	Potencial de banda plana (V)
V_H	Caída de potencial en la capa de Helmholtz (V)
W	Impedancia de Warburg (ohms)
XRD	Difracción de rayos X
Y	Admitancia (siemen)
Z	Impedancia (ohm)
$ Z $	Modulo de la impedancia
Z_{im}	Impedancia real (ohm)
Z_{reat}	Impedancia imaginaria (ohm)
CdS	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta solamente de sulfuro de cadmio.
ZnS	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta solamente de sulfuro de zinc.
(80:20)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 80 % en peso de sulfuro de cadmio y 20 % en peso de sulfuro de zinc
(60:40)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 60 % en peso de sulfuro de cadmio y 40 % en peso de sulfuro de zinc.
(50:50)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 50 % en peso de sulfuro de cadmio y 50 % en peso de sulfuro de zinc.
(80:20:4)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 80 % en peso de sulfuro de cadmio, 20 % en peso de sulfuro de zinc y 4 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS.
(80:20:8)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 80 % en peso de sulfuro de cadmio, 20 % en peso de sulfuro de zinc y 8 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS.
(60:40:4)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 60 % en peso de sulfuro de cadmio, 40 % en peso de sulfuro de zinc y 4 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS.
(60:40:8)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 60 % en peso de sulfuro de cadmio, 40 % en peso de sulfuro de zinc y 8 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS
(50:50:4)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado. compuesta de 50 % en peso de sulfuro de cadmio, 50 % en peso de sulfuro de zinc y 4 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS.

LISTA DE SÍMBOLOS

(50 50:8)	Película elaborada por serigrafía y sinterizado, compuesta de 50 % en peso de sulfuro de cadmio, 50 % en peso de sulfuro de zinc y 8 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS
CdS-4 %	Película elaborada por serigrafía y sinterizado, compuesta de sulfuro de cadmio, con 4 % en peso de silicio con respecto al peso del sulfuro de cadmio
CdS-8 %	Película elaborada por serigrafía y sinterizado, compuesta de sulfuro de cadmio, con 8 % en peso de silicio con respecto al peso del sulfuro de cadmio
ϵ	Constante dieléctrica del semiconductor (F/cm)
ϵ_0	Permitividad del vacío – 8.85×10^{-14} F/cm
η	Eficiencia de la celda (%)
θ	Angulo (grados)
λ	Longitud de onda (nm)
ρ	Resistividad (kohms-cm)
σ	Conductividad eléctrica (1/kohms-cm)
τ	Constante de tiempo (s)
Φ_{EI}	Función de trabajo del electrolito (V)
Φ_{SC}	Función de trabajo (eV)
ω	Frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$)
χ	Afinidad electrónica (eV)
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔEF	Diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor (eV)

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES.

La humanidad entera se enfrenta hoy día a un grave problema: el deterioro ambiental que sufre nuestro planeta, debido en gran parte al uso de combustibles fósiles en sistemas de transformación inadecuados. La contaminación ambiental va en aumento, causando con ello diversos cambios climatológicos como las sequías, huracanes, inundaciones, etc. Todos estos problemas pueden reducirse si se fomenta el uso de nuevos combustibles que eviten la emisión de contaminantes a la atmósfera. Para ello es necesario el empleo de nuevas fuentes de generación de energía y dentro de estas están las fuentes renovables. Biomasa, Eólica, Solar, etc.

Actualmente la producción y uso de energía deben satisfacer diversos requerimientos económicos, tecnológicos y de protección al medio ambiente. El petróleo, por ejemplo, es un combustible fósil adecuado desde el punto de vista tecnológico, ya que sus procesos de extracción y refinación están bien desarrollados. Sin embargo, el uso continuo e indiscriminado de este recurso ha causado un enorme deterioro ecológico en nuestro planeta. Caso diferente ha sido el de las fuentes renovables de energía, mismas que han pasado por diversas etapas de adaptación y desarrollo, superadas a los niveles de producción del petróleo. Esto ha provocado que el desarrollo tecnológico de estas fuentes renovables se encuentre limitado, por lo que no se aprovechan ni se explotan adecuadamente en beneficio de la humanidad entera, a pesar de que cuentan con la ventaja de que el deterioro que provocan sobre el medio ambiente es mínimo.

El hidrógeno es uno de los combustibles que ofrece grandes ventajas, principalmente en comparación con los de origen fósil, ya que posee la característica de ser un combustible limpio, con un alto contenido energético, además de que el producto de su combustión es vapor de agua. Por estas características el H_2 representa uno de los combustibles del futuro con mayor perspectivas de producción [1]. Actualmente uno de los métodos más utilizados para la producción del hidrógeno, por razones económicas, consiste en la reformación de vapores de hidrocarburos [2]. En este proceso, dichos vapores son convertidos catalíticamente en hidrógeno y óxidos de carbono. Las reacciones de reformado son altamente endotérmicas, por lo que es necesario realizar el proceso mediante la combustión de gas o aceite. Otro proceso de

Capítulo 1

producción consiste en la oxidación parcial de aceites pesados y la gasificación del carbón mineral. En ambos casos se generan grandes cantidades de CO_2 , lo cual es indeseable, por lo que se han propuesto otros métodos alternativos en la producción de hidrógeno.

La producción de hidrógeno empleando las fuentes renovables de energía es una de las grandes alternativas viables para reducir las emanaciones de contaminantes al medio ambiente, causantes del deterioro ecológico actual. En particular, la fotoelectrólisis del agua es muy atractiva, y en ella se utiliza el efecto fotovoltaico de una unión semiconductor/electrolito para producir hidrógeno y oxígeno. Generalmente los materiales semiconductores que se utilizan requieren de características ópticas eficientes para la utilización del espectro solar. Es decir, la fotoelectrólisis debe concebirse como un sistema solar-fotovoltaico para la producción de H_2 . Los primeros resultados empleando la fotoelectrólisis fueron reportados por Fujishima y Honda [3], usando al TiO_2 como fotoelectrodo. Actualmente los volúmenes de producción de hidrógeno con este método son del orden de litros por hora, lo que debe ser incrementando a valores de toneladas por día. Para lograrlo deben resolverse diversos problemas asociados con la estabilidad de los materiales en las soluciones, como por ejemplo la fotocorrosión inducida durante el proceso de producción del hidrógeno. La fotocorrosión provoca un cambio indeseable en el comportamiento de la interfase semiconductor-electrolito, que es la responsable del efecto fotovoltaico que antecede a la producción de hidrógeno. Es pues importante, desde el punto de vista tecnológico y científico, estudiar y desarrollar nuevos y mejores materiales que permitan reducir este problema y obtener altas tasas de producción del hidrógeno. Es conveniente remarcar que en la fotoelectrólisis del agua el costo de producción del hidrógeno es bajo.

Existe un gran número de materiales que pueden ser empleados para producir hidrógeno mediante la fotoelectrólisis del agua, estos son principalmente materiales semiconductores tales como el CuInSe_2 , CdTe , MoSe , CdS , ZnS , ZnTe , GaAs , InP , etc., a los que se les modifica su superficie con el fin de incrementar su estabilidad a la fotocorrosión. Las principales características que deben poseer estos materiales son a) anchos de banda entre 1.6 a 2.4 eV, b) buena absorción y c) bajo costo. El rango de E_g es con el fin de asegurar que se lleva a cabo la reacción de disociación del agua, para lo cual es necesario aplicar una diferencia de potencial de 1.6 eV, superior al teórico de 1.23 eV [4]. Por otro lado la adecuada absorción de la radiación solar sobre la superficie de dicho fotoelectrodo es importante para el

Capítulo 1

uso eficiente del espectro solar, así como también la elaboración de los materiales mediante técnicas de bajo costo que haga competitiva la producción de H_2 [5]

En el Centro de Investigación en Energía de la UNAM (CIE), algunas de las actividades de investigación que se han realizado en el Departamento de Materiales Solares han consistido en la producción de hidrógeno mediante el proceso de fotoelectrólisis. Para ello se ha utilizado el compuesto $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$ como fotoelectrodo, el cual se ha modificado mediante la adición de Molibdeno, lo que ocasiona el incremento de la fotocorriente. Los resultados hasta ahora reportados han mostrado que estos fotoelectrodos permanecen estables, tanto en su composición como en su estructura, después de ser sometidos al proceso de fotoelectrólisis, lo que indica su estabilidad a la fotocorrosión [4]. Así mismo, se ha especulado que la acción benéfica de elementos como el Silicio y Molibdeno es porque actúan como catalizadores en la reacción de fotoelectrólisis [5].

A nivel internacional existen numerosos trabajos relacionados con el tema. Richard E. Racheleau, por ejemplo, trata sobre los métodos de análisis del potencial requerido para llevar a cabo la producción de hidrógeno en sistemas fotoelectroquímicos, tomando en cuenta las características de la unión semiconductor-electrolito [6]. No obstante la abundancia de trabajos sobre fotoelectrólisis del agua, existe poca investigación que permita entender y cuantificar de forma más fundamental los procesos faradaicos/capacitivos que se llevan a cabo en la interfase semiconductor-electrolito, particularmente la correlación de estos procesos con las técnicas de fabricación del material.

Capítulo 1

OBJETIVO GENERAL Y PARTICULARES

En este proyecto de tesis se elaboraron y caracterizaron fotoelectrodos de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con el fin de emplearlos en la producción de hidrogeno a través de la fotoelectrólisis del agua. Dichos fotoelectrodos se prepararon por dos diferentes técnicas, mismas que permitieron obtener películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con diferente superficie: a) policristalina modificada con Si y b) nanoestructurada. Estos estudios permitirán determinar la influencia de la morfología en el proceso de la fotoelectrólisis, así como la sensibilidad/complejidad de las técnicas empleadas (en especial la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) en estos parámetros del material.

Para llevar a cabo este objetivo general los siguientes objetivos particulares se cubrieron durante el desarrollo de la tesis:

1. Preparación y caracterización de semiconductores tipo n mediante dos técnicas diferentes: i) serigrafía y sinterizado en aire; ii) depósito por inmersión en baños químicos modificado para el crecimiento de nanoestructuras.
2. Estudio bajo oscuridad e iluminación de la interfase semiconductor-electrolito mediante espectroscopía de impedancia electroquímica
3. Estudios comparativos de diversos circuitos eléctricos utilizados en el modelado de los diagramas de Bode y Nyquist, correspondientes a las interfases semiconductor-electrolito de los diferentes materiales elaborados.
4. Selección de los circuitos eléctricos más adecuados en la emulación del comportamiento de las interfases a) semiconductor policristalino modificado $(\text{Cd,ZnS:Si})/\text{solución}$ y b) semiconductor nanoestructurado/solución.
5. Racionalización de los elementos del circuito eléctrico en función de los procesos electroquímicos y fisicoquímicos que tienen lugar.
6. Correlación de estos elementos con las técnicas de preparación del material y la factibilidad de producción de H_2 .

Capítulo 1

La información contenida en esta tesis está estructurada de la siguiente manera:

El capítulo 2 presenta el marco teórico que permite clasificar las celdas fotoelectroquímicas, entender al material semiconductor, al comportamiento idealizado de la interfase semiconductor-electrolito. Así mismo de las bases teóricas de las técnicas electroquímicas utilizadas en la caracterización de dichas interfaces, en particular de la Voltamperometría Cíclica y de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

En el capítulo 3 se aborda el estudio y caracterización de las películas policristalinas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, elaboradas por serigrafía y sinterizado. Los estudios de caracterización se basan en análisis ópticos, morfológicos y electroquímicos (el uso de las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica) en condiciones de iluminación y oscuridad. Los estudios electroquímicos se llevan a cabo utilizando un electrolito de Na_2SO_3 0.1 M con un $\text{pH} = 9$.

En el capítulo 4 se presenta el efecto del dopado con silicio en las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ elaboradas también por la técnica de serigrafía y sinterizado. Se utilizaron dos niveles de dopado de silicio, 4 y 8 % en peso relacionado a la suma de pesos de CdS y ZnS. La comparación de los materiales dopados y sin dopar se detalla en este capítulo.

En el capítulo 5 se describe la preparación de películas nanoestructuradas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, y se hace la comparación de las propiedades de los materiales policristalinos y los nanoestructurados particularmente los sistemas CdS, ZnS y la película compuesta (50:50).

El capítulo 6 analiza las conclusiones de los capítulos previos desde la perspectiva de la factibilidad de fotoproducción de hidrógeno, y propone ideas para mejorar la estabilidad de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ en trabajos futuros.

Capítulo 1

En este proyecto de tesis se hace uso de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y de la Voltamperometría Cíclica para estudiar la interfase semiconductor-electrolito, elaborando películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ por dos técnicas diferentes, las cuales modifican substancialmente su superficie. La primera consiste en emplear la técnica de serigrafía y sinterizado para elaborar películas policristalinas a partir de la mezcla de polvos previamente obtenidos de CdS, ZnS, y Si en sustratos de vidrio conductor [4]. La segunda consiste en utilizar la técnica de depósito químico por inmersión de sustratos de vidrio conductor y con baños químicos modificados para el crecimiento de nanoestructura [7]. Ambos tipos de superficies serán caracterizados con el fin de determinar el efecto que tiene la morfología de la película en la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis.

La técnica de estudio Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se escogió por ser la más apropiada para caracterizar la respuesta de Interfases complejas. En los estudios EIS el sistema responde a la aplicación de una pequeña señal periódica ac (corriente alterna) Estas mediciones se aplican a diferentes frecuencias, de allí el nombre de Espectroscopia de Impedancias. El análisis de los diferentes tiempos de respuesta del sistema contiene información acerca de la interfase, su estructura y la cinética de las reacciones que se llevan a cabo. Los diferentes gráficos en esta técnica proporcionan información complementaria. Los diagramas de Nyquist o Argand, que es la gráfica de la impedancia real versus la impedancia compleja, así como los diagramas de Bode, que son el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el ángulo de fase φ , versus el logaritmo de la frecuencia angular [8], son ajustados mediante el software Equivert (también conocido como Boukamp), quien da como salida una propuesta de un circuito eléctrico equivalente al de la celda electroquímica.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1.- PRINCIPIOS DE CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

Las celdas fotoelectroquímicas son dispositivos donde es posible realizar la producción de hidrógeno en forma directa [9]. Dichas celdas están constituidas, por electrodos preparados con materiales semiconductores, los cuales son sumergidos en una solución electrolítica e iluminados con una fuente luminosa, como por ejemplo la del sol.

Una manera de clasificar a las celdas fotoelectroquímicas, es de acuerdo al cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de las reacciones fotoelectroquímicas que se llevan a cabo en la interfase semiconductor electrolito. Esta clasificación se muestra en el siguiente diagrama.

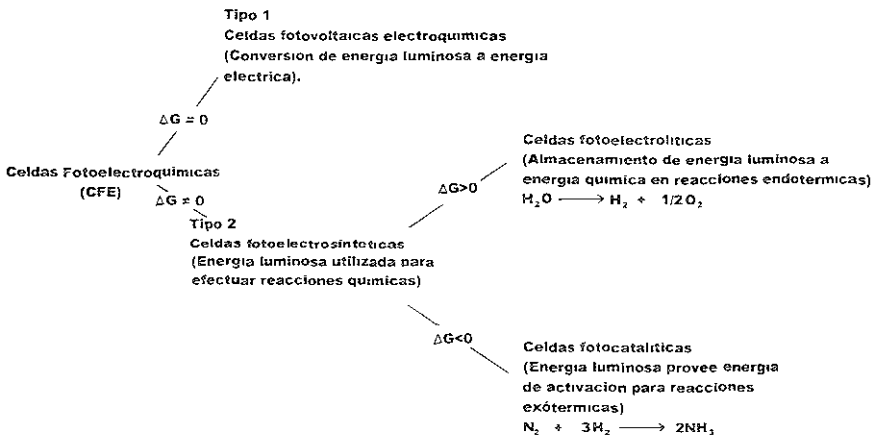


Diagrama 2.1.- Clasificación de las celdas fotoelectroquímicas

En este diagrama se observa que para las celdas fotoelectroquímicas del Tipo 1 hay sólo un par redox presente en el electrolito y las reacciones de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo son inversas entre sí. El fotoefecto total es la circulación de carga externa, al producirse un fotovoltaje y una fotocorriente, no existiendo cambios químicos en el electrolito.

En la celda fotoelectroquímica del Tipo 2, dos pares redox efectivos están presentes en el electrolito, existiendo cambios químicos bajo iluminación. Si el cambio de energía libre en la reacción completa del electrolito es positivo, la energía luminosa es convertida a energía

Capítulo 2

química en un proceso llamado fotoelectrólisis (celda fotoelectrolítica). Por otro lado, si en la reacción completa del electrolito se tiene un cambio de energía libre negativo, entonces la energía luminosa provee la energía de activación para la reacción y el proceso es llamado fotocatálisis.

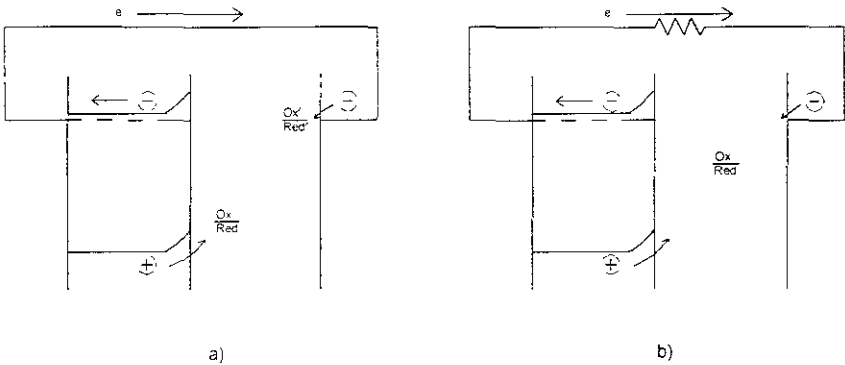
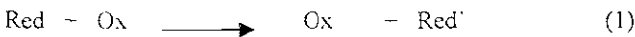


Figura 2.1.- Principios de operación para dos tipos de celdas fotoelectroquímicas a) Celda fotoelectrolítica; b) Celda fotovoltaica electroquímica

En la figura 2.1 se muestran los principios de operación de dos tipos de celdas fotoelectroquímicas (CFE) utilizando un fotoelectrodo semiconductor tipo n y un metal (platino) como contraelectrodo. Si existen dos pares redox (Ox/Red) en la solución electrolítica, entonces los huecos oxidan Red a Ox sobre la superficie del semiconductor y cuando los electrones alcanzan el metal (contraelectrodo) pueden reducir Ox' a Red' del otro par Redox (Ox'/Red') (figura 2.1a).

Cuando el potencial redox $E_{Ox'/red}$ es más positivo que el de $E_{Ox/red}$, el resultado total del proceso electroquímico es



Termodinámicamente es una reacción ascendente conduciendo a almacenar energía química. Entre las diversas posibilidades se encuentra la disociación de agua ($Red = 2H_2O$, $Ox = O_2 + 4H^+$, $Ox' = 4H^+$ y $Red' = 2H_2$) siendo la más importante y prometedora.

Capítulo 2

Por otro lado, si existe un par redox que reacciona con el fotoánodo y el cátodo, en este caso no ocurre un almacenaje de energía química, pero es posible obtener energía eléctrica mediante un circuito externo. Este tipo de celda es llamada celda fotovoltaica electroquímica (Figura 2.1b.)

2.2.- SEMICONDUCTORES Y UNIÓN SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO

2.2.1.- Semiconductores

De manera general los semiconductores se definen como materiales cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes (10^{12} Ohms-cm), misma que disminuye al incrementarse su temperatura, y la de los conductores (10^{-6} a 10^{-5} Ohms-cm), que crece al aumentar la temperatura [10]. Esta definición resulta insuficiente, ya que algunos materiales conductores pueden tener una resistividad mayor que la de los materiales semiconductores y su resistividad puede disminuir al aumentar la temperatura. Para poder definir, de modo más preciso es necesario emplear algunos de los conceptos de la mecánica ondulatoria.

Los fenómenos de conducción en el semiconductor, dependerán esencialmente del ancho de banda prohibida, y se dan los siguientes casos:

1 - En los conductores, las bandas de valencia y de conducción se encuentran unidas (figura 2.2a), por lo que siempre existirá la posibilidad de que los estados libres de la banda de conducción sean ocupados por los electrones de la banda de valencia, y por lo tanto, aún cuando la energía de los electrones sea muy pequeña, siempre habrá una cierta conducción eléctrica.

2.- En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas por una banda prohibida, de una anchura E_g muy grande en comparación con la energía que los electrones puedan adquirir por agitación térmica, a la temperatura ordinaria, es decir $E_g \gg kT$ (figura 2.2b).

3 - En el caso de los semiconductores la situación es intermedia al de las dos anteriores, ya que las bandas de valencia y de conducción están separadas por una banda prohibida de una anchura comparable a la energía térmica, o en el rango $< a 4 \text{ eV}$, es decir $E_g \geq kT$ (fig 2.2c)

Capítulo 2

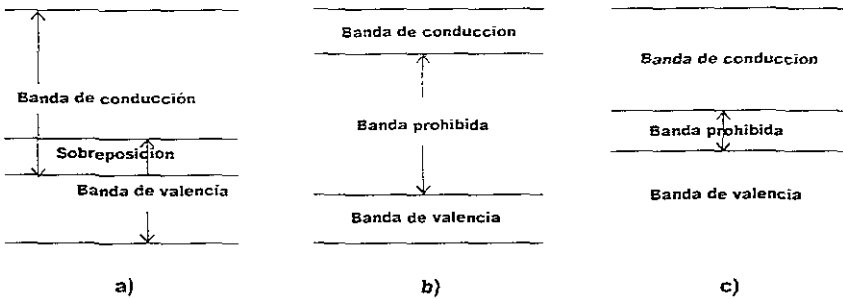


Figura 2.2.- Diagrama de niveles de energía para los sólidos a) Conductores; b) Aislantes; c) Semiconductores.

Esto permite que a temperaturas relativamente bajas, pueda existir una cierta conductividad en algunos sólidos semiconductores

Es conveniente notar, que en el caso de los conductores, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura debido a que la agitación térmica de los átomos de la red cristalina hace que disminuya la movilidad de los electrones

En el caso de los aislantes y de los semiconductores la conductividad aumenta, ya que el número de electrones que pueden atravesar la banda prohibida crece al elevarse la temperatura y, aún cuando la movilidad disminuye, ésta disminución en la movilidad no es lo suficientemente grande como para que predomine sobre el primer efecto

2.2.1.1.- Semiconductores intrínsecos

El nombre de intrínseco proviene del latín *intrinsecus*, de *intra*, dentro y *secus*, consigo. Es la cualidad o valor que es propio de una cosa, por sí misma, y que no le viene de fuera, que lo tiene en todas circunstancias y no depende de consideraciones. En estos semiconductores, no existen impurezas o imperfecciones, y sus átomos tienen el número exacto de electrones que se unen en forma covalente entre ellos mismos. Como ejemplo de ello tenemos al silicio y al germanio.

Capítulo 2

2.2.1.2.- Semiconductores extrínsecos

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas en un cristal semiconductor puro, es posible obtener un exceso de electrones o de huecos, de acuerdo con la naturaleza de dichas impurezas. Tal es el caso del CdS, ZnS, etc

Semiconductores tipo n. Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como el Ge, Si, C, etc), se le introduce otro de la quinta columna (Sb, As, P, etc.), los átomos de éste último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento, dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna, formaran uniones covalente con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna. El quinto electrón de valencia, quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece, y su comportamiento será, aproximadamente, igual al de un electrón libre dentro del cristal

Las impurezas que pueden producir un electrón, de la manera antes indicada, se denominan impurezas donadoras, y el semiconductor se llama tipo n, debido a que tiene un exceso de electrones (portadores de carga negativa)

Semiconductores tipo p

Si a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica, se le introduce como impureza un elemento de la tercera columna (In, B, Ga, etc), los átomos de dicha impureza, ocuparán los lugares de algunos átomos del primer elemento. Puesto que cada impureza tiene únicamente tres electrones de valencia, una de las cuatro uniones de este átomo, con los átomos del elemento de la cuarta columna, quedará incompleta y podrá aceptar un electrón de otra unión, provocando de esta manera, la generación de un hueco. A estas impurezas se les llama aceptadoras y el semiconductor es tipo p, debido a que tiene un exceso de huecos (portadores de carga positiva).

Capítulo 2

2.2.2- Interfase Semiconductor -Electrolito

Todos los fenómenos asociados con las celdas fotoelectroquímicas se basan en la formación de una interfase entre un semiconductor y un electrolito. De tal forma que cuando un semiconductor es inmerso en un electrolito, normalmente hay una diferencia de niveles energéticos ($E_f \neq E_{redox}$) entre ellos (figura 2.3a), por lo que van a tender a formar un equilibrio termodinámico en la interfase, que trae como consecuencia un doblamiento de bandas en el semiconductor (figura 2.3b), y la formación de una región de carga espacial (RCE) en la superficie del semiconductor, adyacente a la interfase con la solución electrolítica [11].

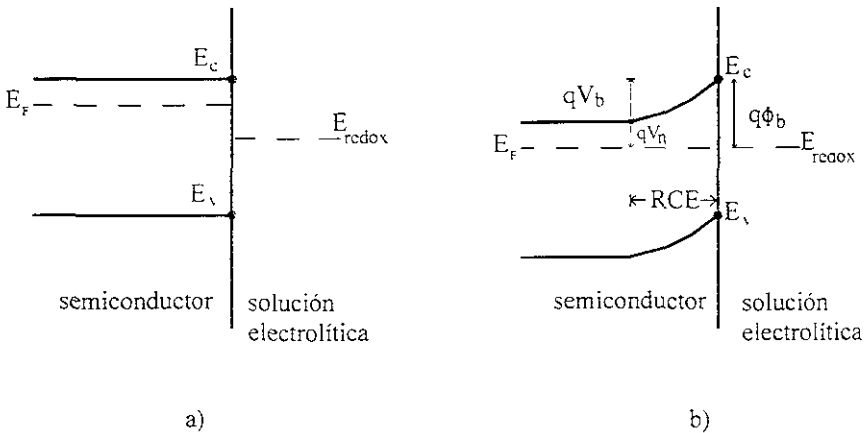


Figura 2.3.- Interfase de un semiconductor tipo n / electrolito: a) justo en el instante del contacto hay una diferencia en los niveles de Fermi del semiconductor (E_f) y del electrolito (donde $E_f \neq E_{redox}$), b) después de un cierto tiempo hay un equilibrio termodinámico en la interfase semiconductor-electrolito (doblamiento de bandas, donde $E_f = E_{redox}$). qV_n se define como la diferencia en energía entre E_c y E_i en el bulbo del semiconductor, y V_b es el doblamiento de banda de la unión. ϕ_b es la altura de la barrera.

El grosor de la RCE es usualmente del orden de 1 a 10^3 nm [12], dependiendo de la densidad de portadores y constante dieléctrica del semiconductor. La RCE generalmente se desarrolla en un semiconductor en contacto y equilibrio con una segunda fase (electrolito), siempre que el potencial químico inicial de electrones sea diferente en las dos fases. Para

Capítulo 2

semiconductores, el potencial químico de electrones es dado por el nivel de Fermi. Para electrolitos líquidos, el potencial químico es determinado por el potencial redox de los pares redox presentes en el electrolito. Estos potenciales redox son identificados como el nivel de Fermi en el electrolito. Si el nivel de Fermi inicial en un semiconductor tipo n está por encima del nivel de Fermi inicial del electrolito, entonces existe un equilibrio entre los niveles debido a una transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Esto produce una RCE positiva en el semiconductor (también llamada capa de agotamiento ya que la región se agota de los portadores de carga mayoritarios). Como resultado de este equilibrio la banda de corte de valencia y de conducción se doblan hacia arriba, estableciendo una barrera de potencial contra la transferencia de electrones dentro del electrolito. Un caso inverso ocurre cuando se utiliza un semiconductor tipo p, donde las bandas son dobladas hacia abajo.

También existe una RCE en el electrolito adyacente a la interfase del electrodo sólido conocida como capa de Helmholtz. Esta capa consiste de iones cargados del electrolito, y de iones absorbidos sobre la superficie del electrodo sólido. El ancho de la capa de Helmholtz es generalmente del orden de 5-10 Angstroms. El potencial de caída a través de la capa de Helmholtz depende del equilibrio iónico específico obtenido en la superficie.

Una consecuencia muy importante de la presencia de la capa de Helmholtz en el electrodo semiconductor es que afecta marcadamente el doblamiento de las bandas de éste. Sin la capa de Helmholtz, el doblamiento de las bandas sería igual a la diferencia de los niveles de Fermi iniciales entre las dos fases. Sin embargo, la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz modifica el doblamiento de la banda como se muestra en la figura 2.4.

En la figura 2.4 se muestran las escalas de energía y potencial comúnmente utilizadas en física del estado sólido y en electroquímica. El punto de cero energía de la escala de los físicos es el vacío, mientras que el potencial estándar del par redox hidrógeno-ión hidrógeno (H^+/H_2) constituye el cero de la escala de potencial electroquímica. Ha sido demostrado que la función de trabajo efectiva, o el nivel de Fermi para el par Redox (H^+/H_2) es -4.5 eV con respecto al vacío [13]. De aquí que utilizando este factor de escala, los niveles de energía correspondientes a algún par redox puedan ser correlacionados con los niveles de energía de las bandas de valencia y de conducción en el electrodo semiconductor.

Capítulo 2

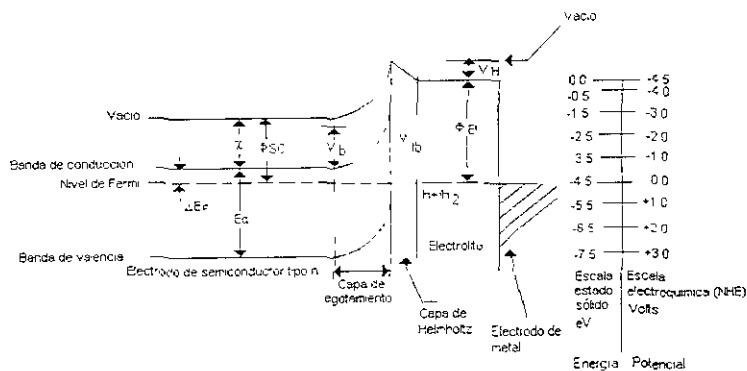


Figura 2.4.- Comparación de las escalas del nivel de energía para el sistema redox H^+/H_2 , donde se muestran los diversos parámetros usados, tales como: caída de potencial en la capa de Helmholtz (V_H), brecha de banda del semiconductor (E_g), afinidad electrónica (χ), función de trabajo (Φ_{SC}), doblamiento de banda (V_b) y potencial de banda plana (V_{fb}), así como las escalas de energía de estado sólido y electroquímica, Φ_{EL} es la función de trabajo del electrolito.

Para hacer esta conexión entre niveles de energía del electrolito y el semiconductor, es necesario definir el potencial de banda plana (V_{fb}), como un parámetro crítico que caracteriza al electrodo semiconductor. El potencial de banda plana es definido como el potencial del electrodo en el cual las bandas del semiconductor son planas (región espacial cero en el semiconductor). Ésta es una medida que se debe tomar respecto a un electrodo de referencia, usualmente el de hidrogeno (NHE), el de sulfato mercurioso o el de calomel. El doblamiento de las bandas será.

$$V_b = U_c - V_{fb}$$

Donde U_c es el potencial del electrodo (nivel de Fermi) del semiconductor en condiciones de equilibrio y oscuridad, e igual al potencial del par redox en el electrolito.

El efecto de la capa de Helmholtz sobre el doblamiento de la capa en el semiconductor está contenido dentro del potencial de banda plana. Este importante parámetro es una

Capítulo 2

propiedad tanto del seno del semiconductor como del electrolito, como se nota en la siguiente relación [13]

$$V_{fb} \text{ (NHE)} = (\chi + \Delta E_f + V_{H}) - 4.5 = (\Phi_{SC} - V_{H}) - 4.5$$

Donde χ es la afinidad electrónica del semiconductor. Φ_{SC} es la función de trabajo del semiconductor. ΔE_f es la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor. V_H la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz, y 4.5 es el factor de escala relacionado con el nivel Redox H^+/H_2 en vacío.

2.2.3.- Reacción de transferencia de carga de la unión semiconductor-electrolito bajo iluminación

Cuando la unión semiconductor electrolito es iluminada, fotones con energías mayores a la brecha de banda del semiconductor son absorbidos y crean pares electrón hueco en el semiconductor. Los fotones absorbidos en la capa de agotamiento producen pares electrón hueco que se separan bajo la influencia de un campo eléctrico presente en la región de carga espacial (figura 2.5) Los pares electrón hueco producidos por la absorción de fotones más allá de la capa de agotamiento se separarán, si los portadores minoritarios pueden difundirse a la capa de agotamiento antes de recombinarse con los portadores mayoritarios.

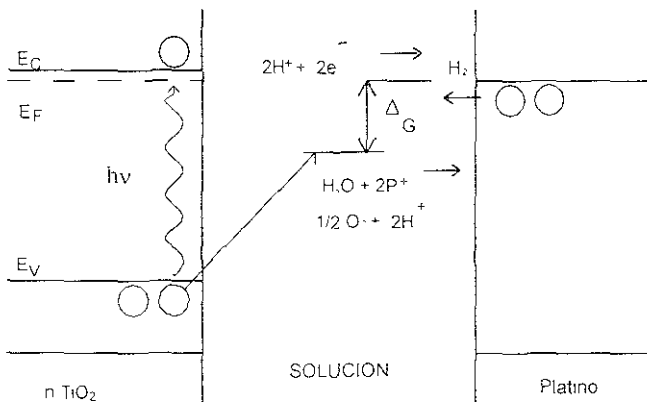


Figura 2.5.- Transferencia de carga bajo iluminación de una unión semiconductor electrolito.

Capítulo 2

La fotoproducción y subsecuente separación de los pares electrón – hueco en la capa de agotamiento causan que el nivel de Fermi en el semiconductor regrese a su posición en estado aislado (ausencia de otra fase), la cual se caracteriza por bandas planas. Bajo condiciones de circuito abierto entre un electrodo de semiconductor iluminado y un metal como contraelectrodo, el fotovoltaje producido entre los electrodos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial redox en el electrolito. Bajo condiciones de circuito cerrado no existe un fotovoltaje entre los dos electrodos, sin embargo existe un flujo de carga (fotocorriente). Los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor son arrastrados a la superficie donde son subsecuentemente inyectados dentro del electrolito para llevar a cabo una reacción Redox. Para semiconductores tipo *n*, los portadores minoritarios (huecos) son inyectados para producir una reacción de oxidación (producción de oxígeno en el caso de la oxidación del agua), mientras que para un semiconductor tipo *p*, los portadores minoritarios (electrones) son inyectados para producir una reacción de reducción catódica (producción de hidrógeno en el caso de reducción de protones). Los portadores mayoritarios en ambos casos son arrastrados al seno del semiconductor, del cual salen vía un contacto óhmico, conectado externamente al contraelectrodo. En éste llevan a cabo reacciones redox inversas a las que ocurren en el electrodo semiconductor.

2.3.- CELDA FOTOELECTROLÍTICA (CFE)

Becquerel en 1839 fue el primero en observar fotoefectos en los electrodos de las celdas fotoelectroquímicas, al ser éstas iluminadas con una fuente de luz. Desde ese tiempo ha habido poco interés en este campo. Históricamente el interés en entender propiedades de los semiconductores en dispositivos de estado sólido ha resultado en avances en la fotoelectroquímica de semiconductores. Algunas aplicaciones de este tipo de conversión de energía (fotoelectrolisis) han sido mostradas por Fujishima et al en 1969, utilizando un sistema en el cual un semiconductor tipo *n* (TiO_2) fue conectado a un electrodo de platino y expuesto a la luz ultravioleta [3]. El sistema fotoelectrolítico utilizado es el que se muestra en la figura 2.6, con el cual se obtuvieron largos periodos de trabajo (del orden de años), y se encontró que la fotocorriente comenzaba a fluir con longitudes de onda menores a 415 nm, que correspondían a la brecha de banda del TiO_2 ($E_g = 3 \text{ eV}$).

Capítulo 2

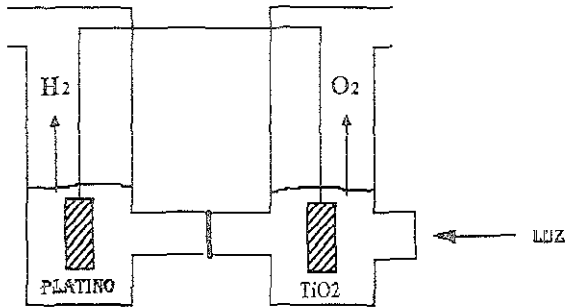


Figura 2.6- Esquema de una celda fotoelectroquímica usada para la fotoelectrólisis del agua.

2.3.1.- Requerimientos para la operación eficiente de una CFE

Las condiciones requeridas para un semiconductor tipo n utilizado como fotoánodo en una celda fotoelectrolítica son:

- a).- Largo periodo de estabilidad durante la fotoelectrólisis
- b).- Suficiente potencial de banda plana negativo
- c).- Brecha de banda adecuada ($E_g < 2 \text{ eV}$)
- d).- Eficiencia cuántica alta

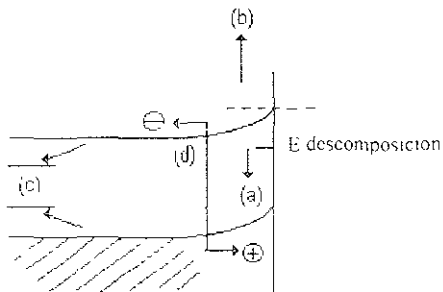


Figura 2.7.- Características favorables de un fotoánodo de semiconductor para una celda fotoelectrolítica a) Largo tiempo de estabilidad, b) Potencial de banda plana negativo, c) Brecha de banda adecuada, d) Eficiencia cuántica alta

Capítulo 2

A continuación se describe cada una de estas condiciones:

a).- Estabilidad

Los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor se caracterizan por tener fuertes potenciales de reducción y oxidación, respectivamente. En vez de ser inyectados dentro del electrolito para conducir reacciones Redox, estos huecos y electrones pueden oxidar o reducir al semiconductor causando la descomposición de éste. Esta posibilidad es un problema serio para dispositivos fotoelectroquímicos en la práctica, ya que la descomposición del electrodo conduce a un corto tiempo de vida del electrodo obteniendo así una celda inoperable

Un modelo simple de estabilidad del electrodo ha sido presentado por Bard y Wrighton en 1977 [14]. En este modelo, las posiciones relativas de las reacciones de descomposición son comparadas con las bandas de corte de valencia y conducción del semiconductor. La estabilidad termodinámica absoluta del electrodo es asegurada si el potencial redox de la reacción de descomposición anódica del semiconductor (pE_d) cae por debajo (tiene un valor positivo mayor en la escala E.C.S.) de la banda de corte de valencia (E_v), y si el potencial redox de la reacción de descomposición catódica (nE_d) cae por arriba (tiene un valor negativo mayor en la escala E.C.S.) de la banda de corte de conducción (E_c) (ver figura 2.8a). Esta situación no existe en ninguno de los semiconductores estudiados a la fecha. Más comúnmente, uno o ambos de los potenciales redox de las reacciones de descomposición anódica y catódica caen dentro de la brecha de banda (figura 2.8 b-d). La estabilidad del electrodo depende entonces de la competencia entre la reacción de descomposición del semiconductor termodinámicamente posible y la reacción redox en el electrolito termodinámicamente posible. Esta competencia es gobernada por la cinética relativa de las dos reacciones posibles.

Capítulo 2

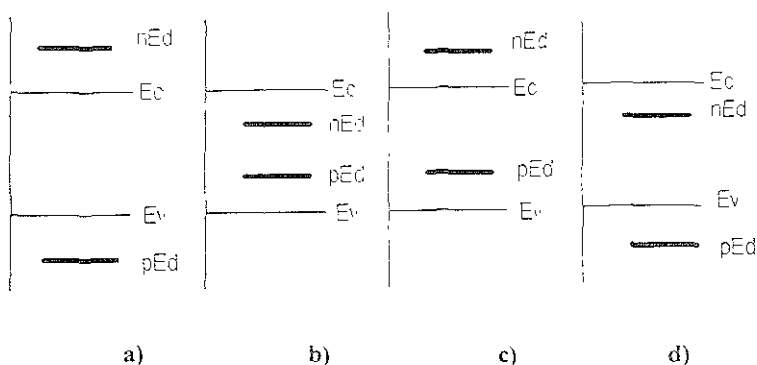


Figura 2.8.- Criterios de estabilidad para la descomposición electroquímica de los semiconductores a) estabilidad del semiconductor debido a que los potenciales de descomposición catódicos (nE_d) y anódicos (pE_d) caen fuera de la brecha de banda del semiconductor, b) inestabilidad del semiconductor debido a que los potenciales catódico y anódico están dentro de la brecha de banda, c) estabilidad catódica, inestabilidad anódica, d) inestabilidad catódica, estabilidad anódica

En casos donde los potenciales Redox de las reacciones de descomposición del electrodo son termodinámicamente más favorables que las reacciones redox del electrolito, el electrodo semiconductor es inestable, particularmente si la reacción de descomposición del electrodo no es inhibida cinéticamente. Este es el caso del ZnO, Cu₂O y CdS [15]

En general, que las reacciones redox termodinámicamente más favorables también predominan cinéticamente. Este efecto ha sido utilizado para estabilizar electrodos semiconductores, estableciendo un par redox en el electrolito con un potencial redox más negativo que el potencial de descomposición anódico (o más positivo que el potencial de descomposición catódico), tal que la reacción redox del electrolito ocurre preferencialmente a la reacción de descomposición, y agota con los portadores minoritarios fotogenerados

b).- Potencial de Banda Plana

Cuando un semiconductor es polarizado a su potencial de banda plana (V_{fb}) no existe un espacio de carga o campo eléctrico en el semiconductor [16]. Los potenciales de banda plana son generalmente determinados a través de mediciones de capacitancia, usando la ecuación de Mott-Schottky (ver anexo 1) [11]. En general, los potenciales de banda plana

Capítulo 2

tienen buena correlación con el origen del potencial de corrientes fotoánodicas [17], y dan información de cuanto potencial puede ser ahorrado en una reacción electroquímica dada.

Un potencial de banda plana más negativo que el potencial de reducción del hidrógeno en medio básico permite la producción de hidrógeno al iluminar sin la necesidad de potenciales externos (-0.8V vs NHE). En semiconductores muy dopados, la posición de la banda de conducción coincide con su potencial de banda plana. Si la banda de conducción es energéticamente mayor (potencial más negativo) que el potencial de evolución de hidrógeno, entonces los electrones fotogenerados pueden fluir al contraelectrodo y reducir protones, resultando en la evolución de hidrógeno. Por otro lado, se requiere el empleo de una fuente externa de voltaje o una diferencia de pH entre el anolito y el catolito cuando se emplean semiconductores que tienen su banda de conducción ubicada por debajo del potencial de evolución de hidrógeno.

c).- Brecha de Banda

Es deseable que la brecha de banda del semiconductor sea óptima en la utilización de la energía solar, ya que aún cuando los fotones sean completamente absorbidos, una parte de la energía del fotón ($E > E_g$) no es utilizada en la CFE, sino que ocurre la relajación vibracional de los estados excitados superiores antes de que la transferencia de carga tome lugar. Por lo tanto, la fracción $(E - E_g)/E$ de la energía del fotón es disipada como calor, y sólo la fracción E_g/E puede ser utilizada.

d).- Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica se define como el número de electrones o pares e^-/h^+ que fluyen en el sistema CFE por fotón absorbido, idealmente debería ser igual a uno. Para una eficiente utilización de energía de la luz, los fotones incidentes deberían ser absorbidos dentro del espacio de carga, ya que en esta zona existe una buena separación de portadores. Si la densidad de centros de recombinación en la región de carga espacial es alta, entonces la eficiencia cuántica disminuye. En algunos dispositivos utilizando WO_3 como fotoelectrodo se han reportado eficiencias cuánticas del 50 % [18]

Capítulo 2

2.4.- VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Un potencial en forma de onda, que frecuentemente se usa en los experimentos electroquímicos es la forma de onda lineal, donde el potencial cambia continuamente como una función lineal del tiempo. La razón de cambio del potencial con respecto al tiempo se conoce como velocidad de barrido (v)

El intervalo más simple que usa esta forma de onda es la voltamperometría de barrido lineal. El rango de potencial es barrido en una dirección, empezando en un potencial de inicio y finalizando en un potencial final. Una variante de esta técnica más comúnmente usada es la voltamperometría cíclica, en la cual la dirección del potencial se invierte al final del primer barrido. De esta manera, la forma de onda es usualmente la de un triángulo isósceles. Esta técnica tiene la ventaja de que el producto de la reacción de transferencia electrónica que ocurrió en el primer barrido (barrido directo) puede caracterizarse de nuevo en el barrido de regreso [19].

Además, es una herramienta poderosa para la determinación de potenciales redox, la detección de reacciones químicas que anteceden o siguen a la reacción electroquímica y útil en la evaluación de la cinética de la transferencia electrónica

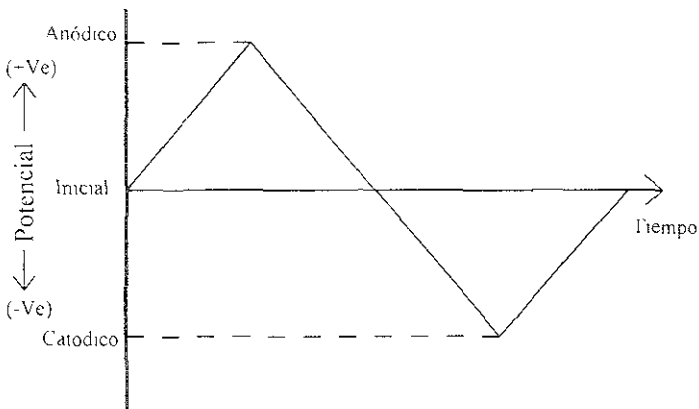


Figura 2.9.- Ejemplo de forma de onda usada en voltamperometría cíclica

Un ejemplo de forma de onda que puede ser usada en voltamperometría cíclica es la mostrada en la figura 2.9, en este ejemplo se asume que sólo la forma reducida de las especies está presente inicialmente. Así que se elige un barrido de potencial positivo para el primer medio ciclo, durante el cual se observa una corriente anódica. Debido a que la solución no se

Capítulo 2

agita. el producto generado durante el barrido directo (primer barrido) está disponible en la superficie del electrodo para el barrido de regreso (barrido inverso) resultando una corriente catódica

En la figura 2.9 el voltaje (potencial) aplicado está compuesto de dos triángulos isósceles. Primero, el voltaje se mantiene al potencial de inicio (reposo). la mayoría de los materiales no presentan corriente faradaica. Conforme el voltaje es barrido en la dirección positiva, los compuestos reducidos se oxidan en la superficie del electrodo. En un conjunto de valores particulares, la dirección de barrido se invierte y el material que fue oxidado en el barrido directo es reducido. Una vez que el voltaje regresa a su valor inicial, el experimento puede terminarse. En este ejemplo sin embargo, el barrido de voltaje se continua en dirección inversa induciendo más reducción. La asimetría en los barridos de potencial puede ser útil para probar la presencia de otras especies en la muestra, o en la investigación de productos electroactivos formados como resultado del barrido directo.

La forma básica de la respuesta en corriente para un experimento en voltamperometría cíclica se muestra en la figura 2.10.

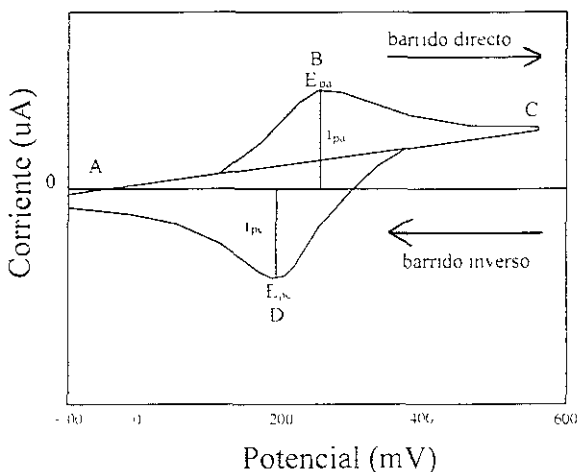


Figura 2.10.- Curva típica de I-V (Voltamperograma cíclico)

Al inicio del experimento, la solución contiene solamente la forma reducida de la pareja redox (R), así que a potenciales más bajos que el potencial redox, por ejemplo al potencial de inicio, no hay una conversión neta de R en O (la forma oxidada), punto A

Capítulo 2

Conforme el barrido se aproxime al potencial redox, hay una corriente anódica neta la cual se incrementa exponencialmente con el potencial. Conforme R se convierte en O, los gradientes de concentración se crean para ambos O y R, y la difusión ocurre bajo estas gradientes de concentración. En el pico anódico (punto B), el potencial redox es suficientemente positivo que cualquier R que llegue a la superficie del electrodo es instantáneamente oxidado a O. De tal forma que la corriente está limitada por la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo, y por ende la dependencia en el tiempo da como resultado una forma de pico asimétrica. En el barrido inverso (Punto C), la corriente continúa decayendo en función del tiempo hasta el potencial cercano al potencial redox. En este punto, ocurre una reducción neta de O a R lo que causa una corriente catódica que eventualmente produce una respuesta en forma de pico (punto D).

Si un sistema redox permanece en equilibrio a través del barrido de potencial, la reacción electroquímica se dice ser reversible. En otras palabras, el equilibrio requiere que las concentraciones en la superficie de O y R se mantengan a los valores requeridos por la ecuación de Nernst. Bajo estas condiciones, los siguientes parámetros caracterizan el voltamperograma de los procesos redox: a) la separación del potencial del pico ($E_{pa}-E_{pc}$) es igual a $57/n$ mV para todas las velocidades de barrido, donde n es el número de electrones equivalentes transferidos durante el proceso redox; b) la anchura del pico es igual a $28.5/n$ mV para todas las velocidades de barrido; c) la razón de las corrientes pico (i_{pa}/i_{pc}) es igual a 1 para todas las velocidades de barrido; d) la función de corriente pico se incrementa linealmente como una función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

La situación es muy diferente cuando la reacción redox no es reversible, cuando reacciones químicas están emparejadas con los procesos redox, o cuando ocurre la adsorción de los reactivos o de los productos en el electrodo. De hecho, estas son las situaciones de mayor interés químico y para las cuales las propiedades de diagnóstico de la voltamperometría cíclica es particularmente conveniente.

En esta tesis utilizamos la técnica de voltamperometría cíclica para saber que tan estables son nuestras películas, así como para saber la ganancia en fotovoltaje y fotocorriente de cada una de ellas.

Capítulo 2

2.5.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica poderosa que actualmente se ha establecido para el estudio e investigación de materiales, particularmente de los procesos de transferencia y almacenamiento de carga. EIS es una técnica electroquímica en la cual el sistema estudiado es perturbado eléctricamente por un potencial o corriente de forma sinusoidal de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también sinusoidal, se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [20, 21].

La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial está determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z|$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase (θ) del vector impedancia

Así, si se aplica al sistema un potencial sinusoidal $E = E_0 \sin \omega t$, donde E_0 es la amplitud, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia) y t = tiempo, la respuesta en corriente, también sinusoidal es $I = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, I_0 representa su amplitud y θ la diferencia de fase con respecto a E . En este sistema la magnitud de la impedancia $|Z| = E_0/I_0$ y el ángulo de fase es θ .

Una forma de obtener información rápida de las medidas de impedancia, así como presentar una idea general del comportamiento del sistema, es mediante representaciones gráficas de estas medidas (espectros de impedancia). Las representaciones gráficas más ampliamente utilizadas son los diagramas de Nyquist (diagramas en el plano complejo) y los diagramas de Bode. Ambas representaciones aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real (Z') e imaginaria (Z'') ó ser descrito como un módulo y un ángulo de fase:

$$\bar{Z} = Z' - jZ'' = |Z|(\cos\theta + j \sin\theta) \quad 2.1$$

Los diagramas de Nyquist representan los datos de impedancia en un plano complejo, con la componente real a lo largo del eje X y la componente imaginaria en el eje Y. Estos diagramas muestran un panorama global del comportamiento del sistema, ya que se puede

Capítulo 2

visualizar de manera rápida el tipo de arreglo que presentan los elementos eléctricos asociados a dicho comportamiento, así como qué elemento predomina en una región dada del espectro, y la magnitud de los elementos resistivos.

Los diagramas de Bode hacen uso del módulo y el ángulo de fase para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (f). La representación de $\log|Z|$ vs. $\log f$, y de θ vs. $\log f$, ofrecen la ventaja de que la frecuencia es la variable independiente por lo que es posible identificar los fenómenos a bajas y altas frecuencias y a altas frecuencias, para en intervalo de frecuencias generalmente amplio

Existan dos maneras de obtener información de las respuestas de impedancia, una es a través de un análisis algebraico basado en las ecuaciones cinéticas y termodinámicas que describen al proceso estudiado, y la otra es mediante circuitos eléctricos equivalentes como modelos de ajuste a las medidas de impedancia

La forma convencional de representar un fenómeno de transferencia de carga en sistemas electroquímicos mediante circuitos equivalentes, es utilizando un resistor asociado a la transferencia de carga en paralelo con un capacitor relacionado con la carga de la doble capa. Ambos elementos están dispuestos en serie con un segundo resistor, el cual corresponde a la resistencia de la solución. Este circuito se representa como $R_s(R_{ct}C_{dl})$ y se muestra en la figura 2.11. La representación en el diagrama de Nyquist de este circuito muestra un semicírculo que corta al eje real a altas frecuencias, dando el valor de R_s , y a bajas frecuencias dando el correspondiente R_{ct} .

Capítulo 2

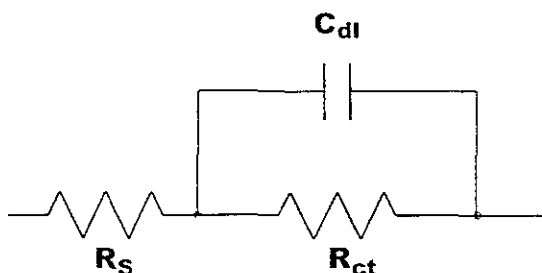


Figura 2.11 - Esquema de un circuito equivalente que representa un fenómeno de transferencia de carga.

Sin embargo no todos los procesos electroquímicos son tan simples como el anterior. ejemplo de esto son los electrodepósitos, en donde se requiere de una representación mediante circuitos equivalentes más compleja. En estos procesos de electrodepósito las representaciones gráficas de plano complejo y Bode, no son fáciles de interpretar, de manera que no es posible visualizar ni el circuito equivalente asociado al proceso, ni la magnitud de sus elementos eléctricos

La obtención precisa de los parámetros electroquímicos a partir de los datos de impedancia, para cualquier tipo de sistema electroquímico, ha sido ampliamente discutida en la literatura [21-23] Uno de los métodos más empleados es un ajuste no lineal complejo de los datos experimentales por mínimos cuadrados (CNLS por sus siglas en inglés). Aquí la palabra complejo se refiere a que se ajustan simultáneamente la parte real e imaginaria de la impedancia. Existen diversos programas computacionales comerciales que realizan este tipo de ajuste, por ejemplo "Equivalent Circuit" de Boukamp [24]

Para llevar a cabo el análisis mediante este programa es necesario que se proponga un circuito equivalente modelo para el sistema estudiado y conocer de manera aproximada los valores de los elementos del circuito equivalente, los cuales son tomados como valores iniciales para el ajuste. El algoritmo de dicho programa se basa en encontrar el conjunto de parámetros P del circuito equivalente (propuesto) que realice una minimización de la siguiente suma ponderada.

Capítulo 2

$$S = \sum_{i=1}^n \left\{ W_x \left[x_i - f_x(\omega_i, P) \right]^2 + W_y \left[y_i - f_y(\omega_i, P) \right]^2 \right\} \quad 2.2$$

donde W_x son los factores de ponderación, x_i y y_i son las componentes real e imaginario de los valores experimentales y las $f(\omega_i, P)$ son las componentes predichas por el circuito equivalente elegido, las cuales son función de la frecuencia ω , y el conjunto de elementos P del circuito.

Para comprobar que el ajuste realizado por CNLS es adecuado, se realiza un análisis de los errores residuales, definidos por Boukamp [24, 25] mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta_{re_i} = \frac{Z_{re_i} - Z_{re}(\omega_i)}{|Z_i|} \quad 2.3$$

$$\Delta_{im_i} = \frac{Z_{im_i} - Z_{im}(\omega_i)}{|Z_i|} \quad 2.4$$

donde Z_{re_i} y Z_{im_i} son las componentes experimentales de la impedancia para cada frecuencia angular ω_i ($\omega_i = 2\pi f_i$). $Z_{re}(\omega_i)$ y $Z_{im}(\omega_i)$ son las componentes calculadas a partir de los valores refinados del circuito equivalente de ajuste y $|Z_i|$ es el módulo de la impedancia. Si los residuales son grandes, es probable que sea por un mal ajuste del circuito equivalente elegido, aunque también puede deberse a la presencia de errores experimentales o a la inestabilidad del sistema estudiado.

Otra manera de poder obtener el circuito equivalente, el cual representa las características eléctricas del electrodo del sistema estudiado, es mediante la sustracción de elementos. Este método se basa en suponer que un intervalo de frecuencias dado, generalmente grande, los diferentes elementos del circuito (que representa la impedancia del sistema) se manifiestan en determinadas zonas de frecuencia. Así para las altas frecuencias se manifiesta la resistencia de la solución, un posible inductor debido a las conexiones eléctricas y la capacitancia de la doble capa. Para frecuencias intermedias y bajas generalmente se manifiestan los elementos eléctricos correspondientes a los procesos faradaicos y algunas etapas no-faradaicas [24-26]. La metodología se describe detalladamente en las referencias

Capítulo 2

anteriores. Cabe mencionar que la ventaja que ofrece este método es que se obtiene el circuito equivalente único que representa a la impedancia experimental, a diferencia del ajuste por mínimos cuadrados, en el cual más de un circuito puede representar la impedancia del sistema. La desventaja que se presenta es que, el procedimiento es tedioso y se tiene que tener cierta habilidad y conocimiento en arreglo de circuitos, para identificar y luego sustraer el elemento eléctrico correspondiente. Así como tener una idea de la magnitud del valor de cada elemento.

2.5.1.- Elemento de Fase Constante (EFC)

Además de poder simular los diversos fenómenos electroquímicos con los 3 elementos conocidos R, C y L, el programa Boukamp, puede usar otros cuatro elementos que están relacionados a la difusión [24]. Para la mayoría de los parámetros deben ser pasados al programa en la representación de admitancia (ohm^{-1} o siemens). Las dos excepciones son la resistencia R, la cual debe ser dada en ohms, y la inductancia (L) en Henries.

Un elemento muy general relacionado a la difusión es el elemento de fase constante o EFC (simbolizado en Boukamp por Q). Se encuentra frecuentemente en la electroquímica del estado sólido, sin embargo no hay todavía ninguna interpretación física general. El comportamiento EFC de las interfases se ha atribuido a una naturaleza fractal (geometría especial de la rugosidad) de la interfase. También ninguna derivación directa se ha dado para los efectos del bulto. La representación de la admitancia del EFC está dada por

$$Y^* = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \cos(n\pi/2) + j Y_0 \omega^n \sin(n\pi/2)$$

De hecho esta es una fórmula de dispersión muy general. Para $n = 0$ representa una resistencia con $R \approx Y_0^{-1}$, para $n = 1$ una capacitancia con $C = Y_0$, para $n = 0.5$ una impedancia Warburg y para $n = -1$ una inductancia con $L = Y_0^{-1}$.

Otro elemento de difusión muy conocido es la Impedancia de Warburg (Simbolizada por W en Boukamp), conocida también como línea de transmisión semi-infinita. La relación de dispersión obedece la segunda ley de Fick para un problema de difusión infinita (una dimensión). La forma general es

Capítulo 2

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega = Y_0 [\omega/2 + j \omega/2]$$

Donde Y_0 es el parámetro de ajuste que contiene el coeficiente de difusión y otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico ω es la frecuencia angular: $\omega = 2\pi f$.

Finalmente hay dos elementos relacionados a la difusión que trata con difusión de longitud finita. El primero describe la difusión a través de un medio donde una frontera esta obstruyendo las especies de difusión, por ejemplo un electrodo conductor mezclado (delgado) Esto resulta en una relación de dispersión con una función tangente - hiperbólica. (simbolizado en Boukamp por T):

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega \tanh [B j\omega]$$

Donde Y_0 y B contiene el coeficiente de difusión y otros sistemas dependientes de los parámetros.

El segundo elemento de difusión de longitud finita trata con el caso donde una frontera impone una concentración fija (o actividad) para las especies de difusión, así que es permeable a las especies de difusión. Este tipo de relación de dispersión se haya generalmente en electrodos donde se produce el oxígeno, así como también en difusión relacionada a la corrosión Esta relación de dispersión en la representación de la admitancia una función cotangente hiperbólica (símbolo en Boukamp. O):

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega \coth [B j\omega]$$

En la tabla 2.1 se da la lista de algunos elementos correspondientes a las relaciones de dispersión y símbolos usados en Boukamp para simular los elementos de circuitos.

Capítulo 2

Descripción del elemento	Símbolo en Boukamp	Relaciones de dispersión		Parámetros
		Admitancia	Impedancia	
Resistencia	R	1/R	R	R
Capacitancia	C	$j\omega C$	$-j/\omega C$	C
Inductancia	L	$-j/\omega L$	$j\omega L$	L
EFC	Q	$Y_0(j\omega)^q$	$(j\omega)^{-q} \cdot Y_0$	Y_0, n

Tabla 2.1.- Lista de elementos, símbolos correspondientes y las relaciones de dispersión

2.5.2.- Modelaje con circuitos eléctricos

A continuación se presentan las combinaciones de elementos de circuitos, que servirán para modelar un sistema electroquímico dado.

2.5.2.1.- Circuitos R-C en serie

En el caso de una conexión en serie de una resistencia y un capacitor (figura 2.12), la impedancia está dada por: $Z(j\omega) = R + 1/j\omega C = R - j/\omega C$. Los resultados pueden ser representados gráficamente usando los dos tipos de gráficos: el gráfico de Nyquist y los gráficos de Bode. El gráfico de Nyquist, como ya se dijo, es un gráfico de Z'' vs. Z' , es decir, de las componentes imaginaria y real de la impedancia a varias frecuencias. Un gráfico de Nyquist para un circuito en serie R-C ($R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$) se muestra en la figura 2.13. Este consiste en una línea continua perpendicular al eje real.

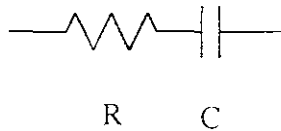


Figura 2.12.- Circuito en serie de dos componentes, $R = 100 \text{ Ohm}$, y $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$.

Capítulo 2

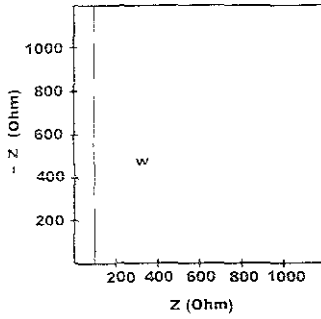


Figura 2.13.- Gráfica de Z'' vs Z' (Gráfico de Nyquist) para el circuito serie de la figura 2.12

Los gráficos de Bode son gráficos del log de $|Z|$ (magnitud) y ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia (figura 2.14). El gráfico de $\log |Z|$ versus logaritmo de la frecuencia contiene un quiebre o frecuencia de esquina. Este punto corresponde a la frecuencia característica del sistema $\omega = 1/RC = 500 \text{ s}^{-1}$ o una constante de tiempo $\tau = RC = 0.002$. El ángulo de fase cambia de 90° a bajas frecuencias a 0 a altas frecuencias (figura 2.14b). Este circuito corresponde a un electrodo polarizado idealmente en solución.

Capítulo 2

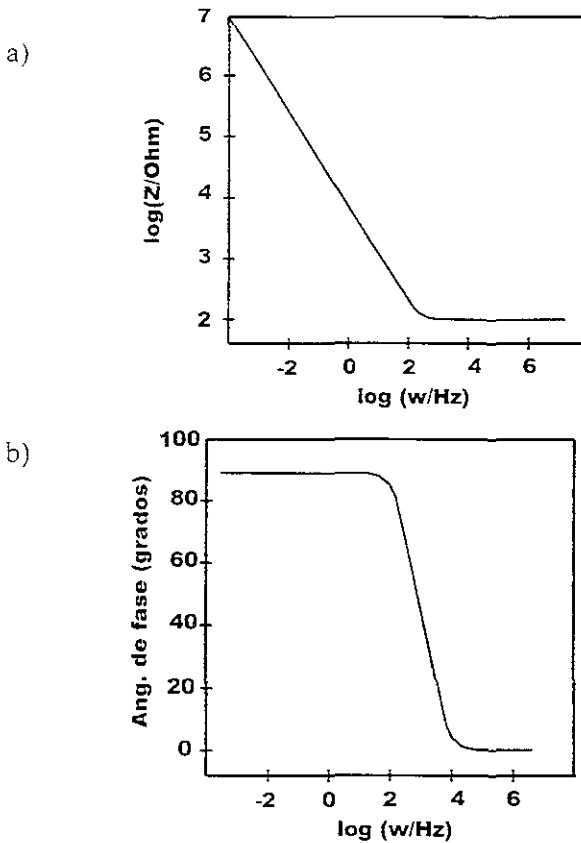


Figura 2.14.- Gráficos de Bode: a) logaritmo de $|Z|$ (magnitud) vs logaritmo de la frecuencia; b) ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia

2.5.2.2.- Circuito R-C en paralelo

Hay dos límites para la impedancia: $\omega = 0$, $Z = R$ y $\omega \rightarrow \infty$, $Z = 0$. Utilizando los mismos valores de los elementos de R y C usados previamente, pero ahora en paralelo (figura 2.15), un gráfico de Nyquist (figura 2.16) muestra un semicírculo de radio $R/2$, cuyo centro está sobre el eje real, y la frecuencia en el máximo del círculo igual a $\omega = 1/RC$, la frecuencia de quiebre característica del circuito (inversa de la constante de tiempo característica). Como se observa en el gráfico de Bode (figura 2.17), es la misma para el circuito R-C en serie y en paralelo.

Capítulo 2

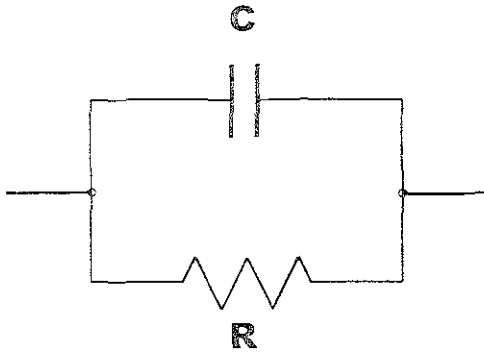


Figura 2.15.- Circuito en paralelo con dos elementos $R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$.

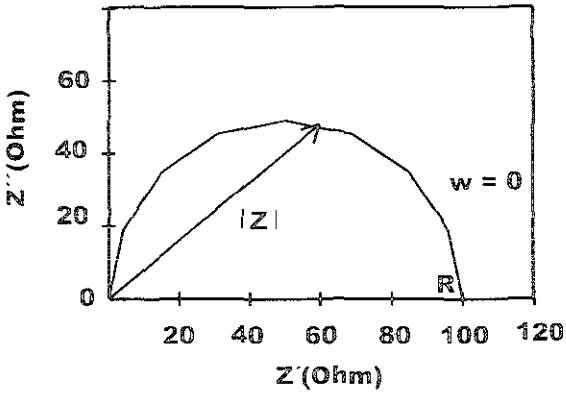
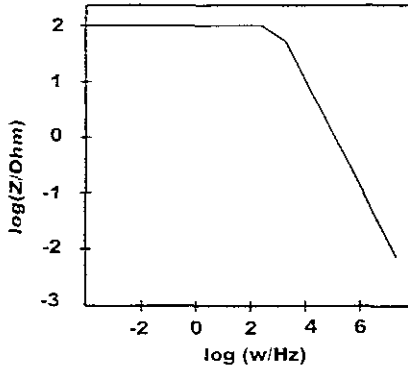


Figura 2.16.- Gráfico de Nyquist para el circuito R-C en paralelo de la figura 2.15

Capítulo 2

a)



b)

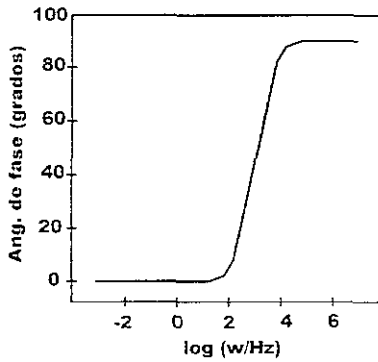


Figura 2.17.- Gráficos de Bode: a) logaritmo de Z_i (magnitud) vs logaritmo de la frecuencia, b) ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia

2.5.2.3.- Circuito en serie: R_s + Circuito R-C en paralelo

Finalmente, la impedancia del circuito mostrado en la figura 2.19 consiste de una conexión en serie de la resistencia R_s con la conexión en paralelo de R_{ci} - C_{di} , y está dada por.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ci}} + j\omega C_{di}}$$

El gráfico de Nyquist y de Bode correspondientes se muestran en las figuras 2.19 y 2.20, respectivamente, para $R_{ci} = 100 \Omega$, $R_s = 10 \Omega$ y $C_{di} = 20 \mu F$. La diferencia principal entre este circuito y los anteriores, reside en el hecho de que cuando $\omega \rightarrow \infty$, $Z \rightarrow R_s$, y $\phi = 0$, debido a la presencia de R_s , y para $\omega \rightarrow 0$, $Z \rightarrow R_s + R_{ci}$. La frecuencia correspondiente al

Capítulo 2

máximo de Z'' está aún igual a $\omega = 1/R_{ct}C_{dl} = 500 \text{ s}^{-1}$. Además los gráficos de Bode de $\log Z$ muestran que hay dos puntos de quiebra (doblamientos)

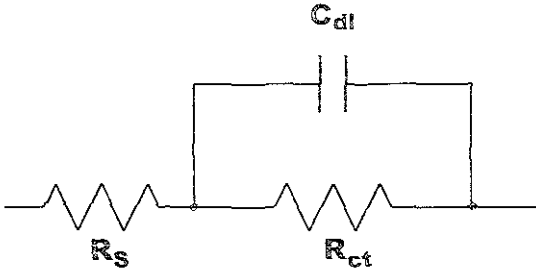


Figura 2.18.- Circuito serie-paralelo con: $R_s = 10 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$, y $C_{dl} = 20 \mu\text{F}$

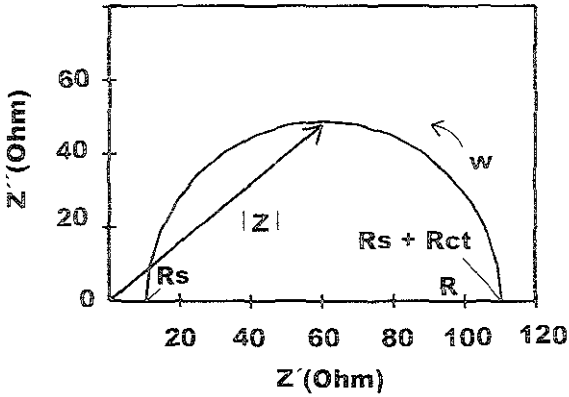


Figura 2.19.- Gráfico de Nyquist para el circuito serie paralelo de la figura 2.18

Capítulo 2

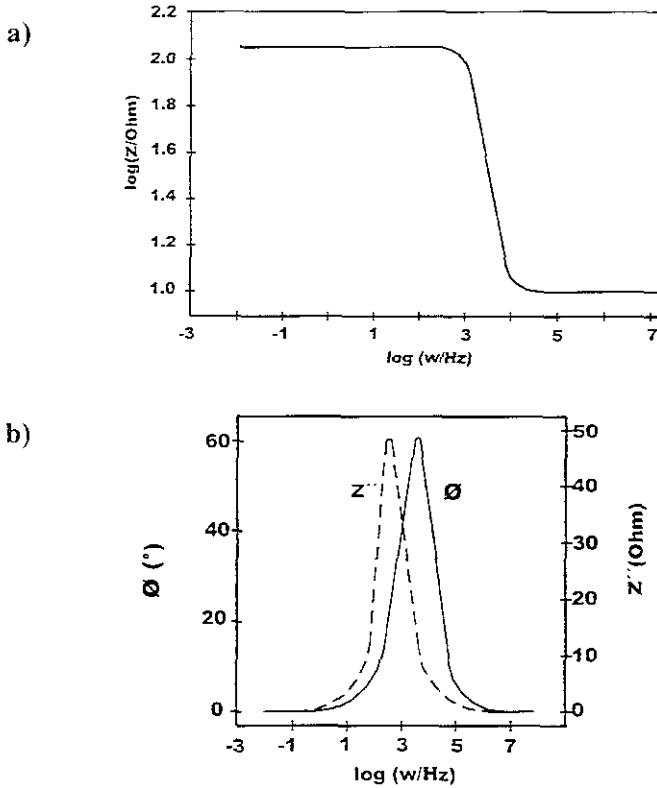


Figura 2.20.- Gráficos de Bode para el circuito de la figura 2 18: a) logaritmo de $|Z|$ (magnitud) vs logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase e impedancia compleja vs. logaritmo de la frecuencia

2.5.2.4.- Circuito equivalente de la unión semiconductor/electrolito

La espectroscopia de impedancia electroquímica se ha convertido en una herramienta poderosa en el estudio de uniones semiconductor/electrolito, ya que los procesos de almacenamiento y transferencia de carga en la unión pueden ser modelados con circuitos equivalentes apropiados. La descripción convencional del circuito equivalente de la unión semiconductor/electrolito está indicada en la figura 2.21 [27]: R_m , C_{sc} y R_{sc} , representan la resistencia de bulbo, la capacitancia y resistencia en la zona de espacio de carga del semiconductor respectivamente; R_{ss} y C_{ss} , la resistencia y capacitancia de los estados de

Capítulo 2

superficie. C_{dl} y R_{dl} la capacitancia y resistencia de la capa de Helmholtz, y R_s la resistencia de la solución

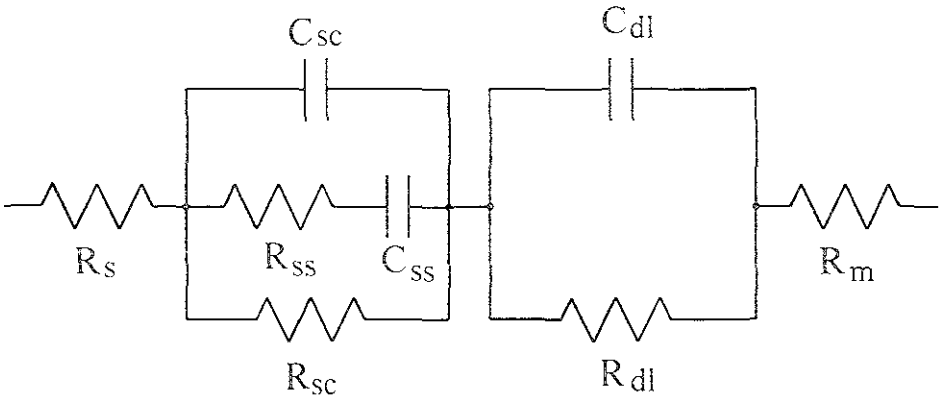


Figura 2.21.- Circuito general que simulan los sistemas semiconductor/electrolito

La simplificación del circuito presentado en la figura 2.21 depende de las condiciones experimentales

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS FOTOCATALÍTICAS DE $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($0 < x < 1$) OBTENIDAS POR SERIGRAFÍA Y SINTERIZADO

3.1.- INTRODUCCIÓN

Las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ son objeto de considerable interés debido a su posible aplicación como películas absorbedoras en celdas solares, en donde se espera que la combinación de ambos materiales rinda un mayor fotovoltaje a circuito abierto y una mayor fotocorriente de corto circuito [27]. Otra área de aplicación de estas películas, debido al potencial de banda plana suficientemente negativo y a sus buenas propiedades de absorción en la zona visible del espectro solar, ha sido la producción fotocatalítica de hidrógeno [28-34].

La síntesis de estas películas por serigrafía y sinterizado es un método económico y conveniente que ha sido utilizado por algunos autores con el uso de CdCl_2 o ZnCl_2 [35-38]. Se ha reportado [37] que la efectividad del CdCl_2 como medio de crecimiento decrece bruscamente con el incremento del Zinc en la pasta, resultando en una pobre microestructura y una baja transmitancia óptica. Similarmente se ha reportado, la presencia de defectos complejos en las películas compuestas debidos a la incorporación de iones de cloruro (Cl) en los granos de CdS, mismos que funcionan como trampas, afectando las propiedades fotoeléctricas del material compuesto [36].

En este capítulo de la tesis, reportamos con más detalle el método de preparación de las películas semiconductoras de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ preparadas por el método de serigrafía y sinterizado sin el uso de aglutinantes, como los anteriormente citados, y presentamos las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de las mismas. Comparamos los resultados de estas películas con los obtenidos en sistemas similares en emulsión reportados en la literatura [33]. Nuestros esfuerzos están guiados a producir un aumento fotocatalítico de las películas debido a su potencial de banda plana más negativo, causado por la incorporación de CdS en ZnS, y además debido al posible efecto de la naturaleza rectificadora de la heterounión CdS:ZnS, la cual puede lograr una eficiente separación de carga más eficiente y una mejora en la fotoproducción de hidrógeno para la descomposición del agua [39 - 40].

Capítulo 3

3.2.- EXPERIMENTACIÓN

3.2.1.-Materiales.- Los materiales empleados fueron polvos comerciales tipo reactivo de CdS (Aldrich), ZnSO₄ (Aldrich). Tioacetamida (Aldrich). Todas las soluciones fueron preparadas en agua doblemente destilada. El ZnS en polvo fue obtenido al precipitar 100 ml de baño químico conteniendo 10 ml de ZnSO₄ 1M, 11 ml de Trietanolamina (50 % vol), 4 ml de Tioacetamida 1M, y 75 ml de agua doblemente destilada a un pH de 10.

3.2.2.- Preparación de los Fotoelectrodos.- Para la preparación de las películas de (CdS)_x(ZnS)_{1-x} (0<X<1), se mezcló una diversas cantidades en peso (ver tabla 3.1) de CdS y ZnS usando etilenglicol como aglutinante. La pasta de CdS:ZnS fue impresa en sustratos de vidrio conductor (ITO, R= 30 Ω) usando una malla de poliéster del número 43 (el número indica que en un centímetro están igualmente espaciados 43 hilos de la malla). Estas películas fueron horneadas a 110 °C por una hora para remover el etilenglicol. Después fueron sinterizados a 450 °C en aire por una hora. El espesor de la película se determinó por medio de una unidad Alpha Step 100, y fue de 3 - 4 μm después del proceso de sinterizado.

CdS (% peso)	ZnS (% peso)	Compuesto ternario deseado
100	0	CdS
80	20	Cd _{0.73} Zn _{0.27} S
60	40	Cd _{0.57} Zn _{0.43} S
50	50	Cd _{0.4} Zn _{0.6} S
0	100	ZnS

Tabla 3.1.- Diferentes proporciones en peso de las películas elaboradas por serigrafía y sinterizado de (CdS)_x:(ZnS)_{1-x}.

La tabla 3.1 contiene las proporciones del porcentaje en peso de la composición de la pasta, utilizados para la elaboración de las 5 películas aquí caracterizadas: así como la composición atómica del compuesto ternario deseado. De tal forma que se utiliza la siguiente nomenclatura para designar a las películas (CdS)_x(ZnS)_{1-x}, el primer número entre paréntesis se refiere al porcentaje en peso de sulfuro de cadmio, el segundo número se refiere al

Capítulo 3

porcentaje en peso del sulfuro de zinc. Así por ejemplo, la película designada como (80.20), da a entender que en la película se empleó para su elaboración 80 % en peso de sulfuro de cadmio, 20 % en peso de sulfuro de zinc. Las películas que contienen únicamente un sulfuro metálico, se designarán como CdS o ZnS.

3.2.3.- Caracterización de las películas.- La morfología de las películas se determinó en un equipo de difracción de Rayos X (Difractómetro Rigaku). En la caracterización óptica se utilizó un espectrofotómetro (Shimadzu UV-3101PC) con una esfera integradora que usa como referencia el sulfato de Bario. Para la caracterización fotoelectroquímica se usó la voltamperometría cíclica y la espectroscopía de impedancia electroquímica (se utilizó un equipo Gamry 100). La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica típica de 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo fue la película semiconductor, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado (SSE) (+0.6V relativo al NHE). El electrolito acuoso fue de 0.1 M Na_2SO_3 (pH = 9). Los fotoelectrodos fueron iluminados con una lámpara de luz blanca de 100 W, produciendo una iluminación de aproximadamente 100 mW/cm^2 . Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de régimen no estacionario (sin agitar), para lo cual la celda electroquímica se burbujó con N_2 previo a la corrida y entre las mediciones. Los espectros de impedancia electroquímica fueron hechos a un voltaje constante (potencial de reposo), en un rango de frecuencia de 0.1 a 5 kHz. La amplitud de la señal oscilatoria de perturbación fue de 5 mV.

3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1.- Caracterización óptica.- Los espectros de reflectancia total (difusa más especular) obtenidas para las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ en función de la longitud de onda (nm) se muestran en la figura 3.1. En ella podemos observar contrario a lo reportado en la literatura [35-38], que no hay una relación lineal entre la proporción de los componentes y el corrimiento de la brecha de banda. El umbral de absorción es dominado por el lg del componente CdS. Un pequeño corrimiento hacia el azul de cerca de 25 nm se observa cuando el contenido de ZnS se incrementa hasta en un 50 % en peso. Esto nos indica que la formación de compuestos ternarios con estequiometría similar a la de la pasta no se da en todo el rango

Capítulo 3

de composición, o quizás por las moderadas condiciones de sinterizado, o bien por la ausencia del medio líquido proporcionado por el ZnCl_2 o por CdCl_2

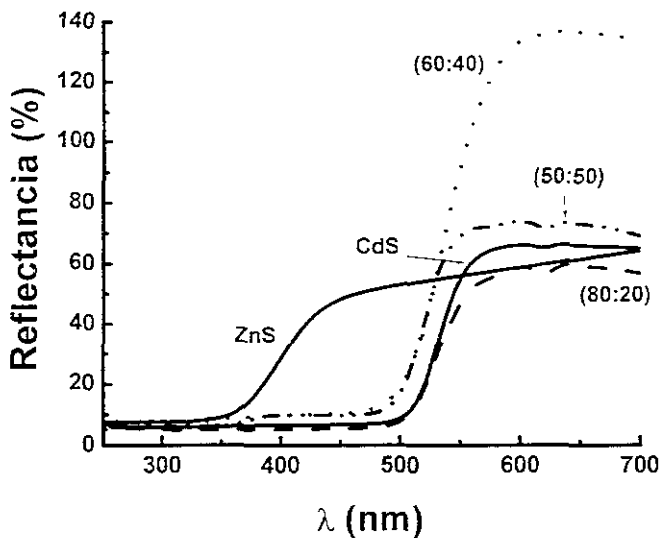


Figura 3.1.- Gráfica de reflectancia difusa obtenida para las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con diferentes estequiometrías

3.3.2.- Caracterización estructural.- La transformación incompleta de compuestos binarios en compuestos ternarios es verificada por los patrones de difracción de rayos X de las películas estudiadas. Las películas de CdS y ZnS muestran la presencia de fases cristalográficas mixtas y óxidos. En la figura 3.2a se muestra una cristalinidad muy baja (o tamaños de grano muy pequeños) para el precipitado del baño químico (ZnS), incluso después de hornearlo a 450°C . Los mayores picos pueden ser asignados a la forma hexagonal de ZnS (wurtzita, JCPDS: 36-1450, 39-1363) y a ZnO (zincita JCPDS. 36-1415). Para las películas sinterizadas elaboradas a partir de polvos comerciales de CdS, en la figura 3.2b se muestra los picos correspondientes a las formas hexagonal (JCPDS: 41-1049) y cúbica (JCPD: 10-0454) del CdS, predominando la fase hexagonal. La intensidad del espectro es más baja que el de la

Capítulo 3

figura 3.2a y puede deberse a diferencias en los espesores y porosidad de las películas. El espesor más grueso de películas sinterizadas ricas en Zn (comparándolas con películas ricas en CdS) cuando son sujetas a una única temperatura de sinterizado ha sido reportado en el pasado en muestras preparadas por serigrafía y sinterizadas usando aglutinantes de CdCl_2 y/o ZnCl_2 [37].

En las muestras, la diferencia en espesor en las películas sinterizadas no es tan dramática y puede en verdad estar relacionada a la presión de vapor más baja del ZnS. La diferencia en intensidades en rayos X, sin embargo, es una combinación de la densidad de la película y del espesor, el primero altamente relacionado con el tamaño de grano y a la porosidad. Las películas compuestas $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ muestran la presencia de solamente un compuesto ternario $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (JCPDS: 14-1302) no obstante el valor de "X". Es decir la estequiometría se ajusta a expensas de este compuesto y de las fases binarias remanentes. La figura 3 2c, muestra el espectro de difracción de rayos X de la película (50:50). Aquí los picos de difracción de mayor intensidad corresponden al compuesto ternario pero también se observa la presencia de una fase de ZnO. La intensidad de la fase de ZnO decrece en las películas con menor contenido en ZnS, es decir en la película (60:40) (figura 3 2d), y en la (80:20) (figura 3 2e). El rendimiento electroquímico de estas películas puede estar relacionado con la abundancia de ZnO en las películas. Los óxidos semiconductores interactúan fácilmente con los iones H^+ y OH^- , lo cual origina la bien conocida dependencia del potencial de banda plana con el pH [45].

Capítulo 3

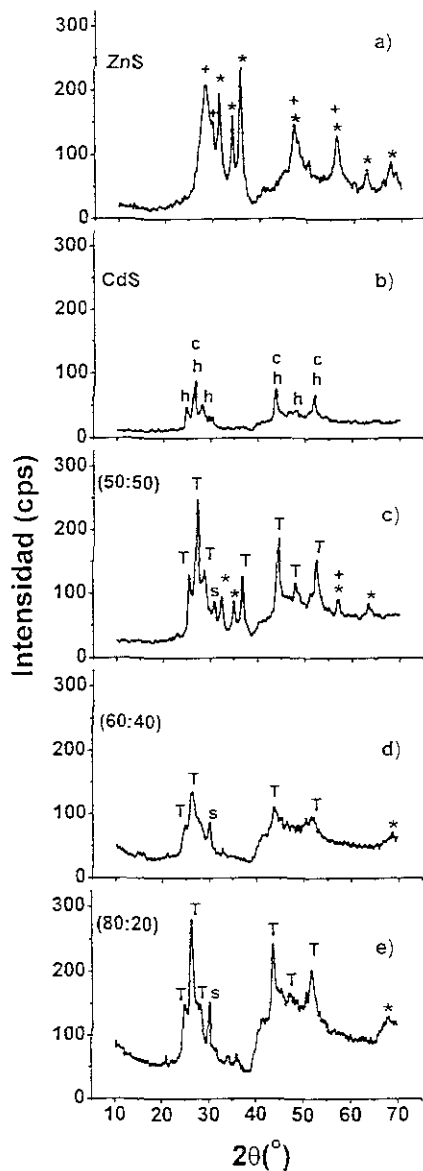


Figura 3.2.- Patrones de Difracción de rayos X (XRD) de las diferentes películas de $(\text{CdS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ con diferente % en peso, en donde cada grafica corresponde a las siguientes películas: a) ZnS; b) CdS, c) (50:50); d) (60:40). e) (80:20) Así mismo se definen los compuestos (picos) hallados en las películas. CdS (hawleyita = c); CdS (greenockita = h). ZnO (zincita = *), ZnS (Wurtzita 2H y 8H = +); Substrato (ITO = s). $(\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{S}$ (sulfuro de cadmio zinc = T).

Capítulo 3

3.3.3.- Mediciones de Corriente - Potencial.- En la figura 3.3 se muestran las curvas del potencial vs densidad de corriente en función de la composición de las películas y en una solución de Na_2SO_3 0.1 M (pH = 9) obtenidos en oscuridad. La velocidad de barrido se mantuvo a 25 mV/s. De la figura es claro que las curvas densidad de corriente vs potencial dependen fuertemente de la composición de la película. La corriente anódica y catódica observada en las películas (50:50) y (60:40) está relacionada con la fuerte inestabilidad de estas películas. Es decir, la disolución de la película semiconductora es el proceso anódico dominante. Por el contrario, las películas sinterizadas de CdS, ZnS y la película compuesta (80:20) son estables en el intervalo de potencial estudiado (-1.5 a 0.3 V vs SSE). Estos resultados son contradictorios con los resultados de sistemas en emulsión estudiados por Chandra en los cuales las mezclas de CdS:ZnS en el rango de (60:40) y (50:50) dieron una fuerte velocidad de evolución de H_2 [35]. Una explicación puede ser la presencia de óxidos amorfos e hidróxidos, particularmente de compuestos de Zn, formados durante la etapa de sinterizado y que pueden ser oxidados/disueltos a potenciales positivos. Cabe aclarar que la calidad de las películas también es un factor importante en la estabilidad electroquímica de las películas. La composición (50:50), por ejemplo, dió lotes muy inestables en algunos casos, e inestables en otros. La reproducibilidad de la calidad de las películas deberá optimizarse en futuros estudios.

Capítulo 3

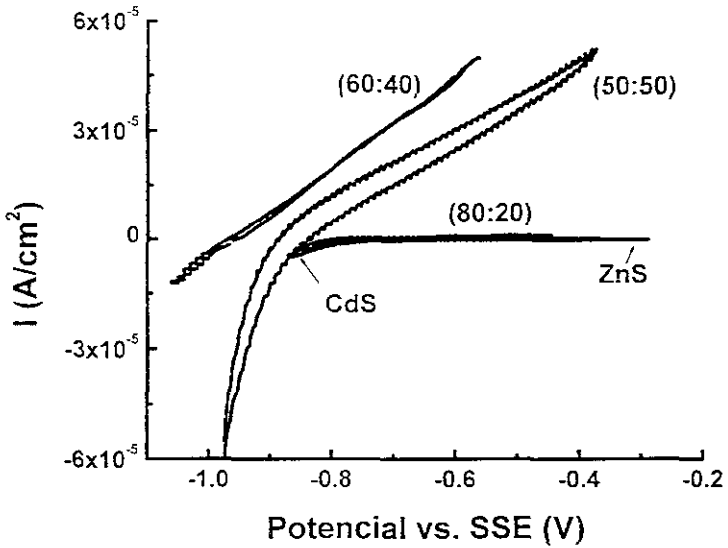


Figura 3.3.- Curvas de Voltamperometría obtenidas en condiciones de oscuridad de las diferentes películas de $(\text{CdS})_x (\text{ZnS})_{1-x}$

En la figura 3 4 se muestran las curvas I-V en iluminación obtenidas para el sistema estable (80.20) y para la película (50 50) Donde es clara la ganancia en corriente anódica bajo iluminación. Así mismo, se observa que la fotocorriente aumenta a mayor contenido de CdS y que el potencial de banda plana se desplaza a valores más negativos en películas ricas en CdS La dirección de la fotocorriente en estos sistemas esta de acuerdo con el comportamiento fotoanódico esperado de las películas tipo n.

Capítulo 3

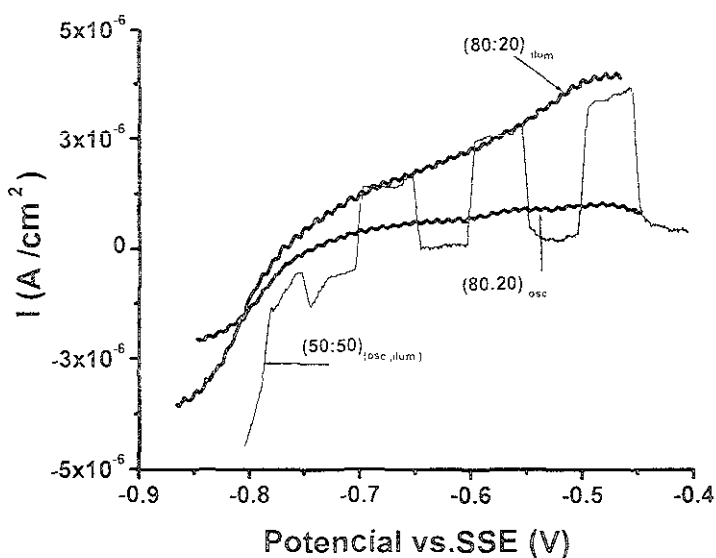


Figura 3.4.- Curvas de Voltamperometría obtenidas en condiciones de oscuridad e iluminación de las Películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, donde se puede apreciar la fotorespuesta de la película estable (80.20) y la inestable (50.50).

3.3.4.- Mediciones de Mott Schottky (M-S)- Debido a las diferencias en estabilidad electroquímica de las películas, la sensibilidad de los gráficos M-S a la actividad de la interfase semiconductor/electrolito fue inferida de los resultados de los sistemas activos y pasivos. El potencial de banda plana de las películas se determinó de la medición de la capacitancia interfacial en función del potencial de electrodo aplicado.

Capítulo 3

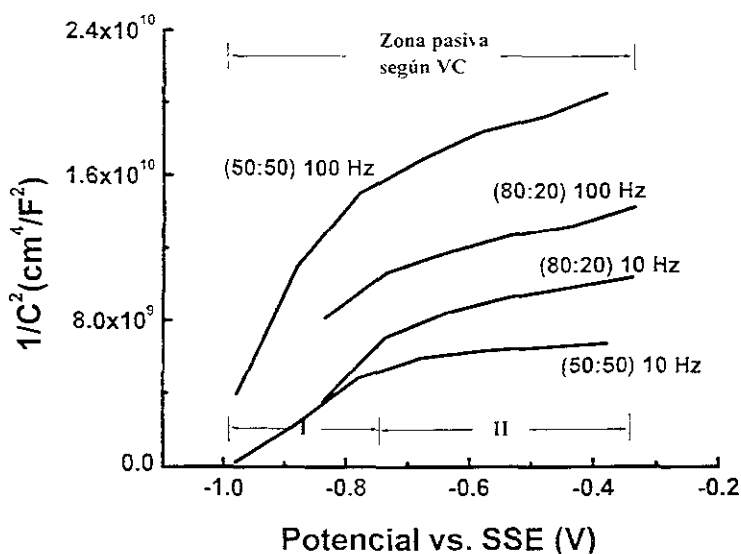


Figura 3.5 - Modelado Mott Schottky para películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, estables (80:20) e inestables (50:50), a las frecuencias de 100 y 10 Hz

En la figura 3.5 se muestran los gráficos de Mott Schottky obtenidos a 10 y 100 Hz en Na_2SO_3 0.1 M. Las curvas fueron corridas de derecha a izquierda (polarización catódica) en la región de la curva I-V donde la corriente faradaica está ausente para la película (80:20), pero es apreciable en el sistema (50:50). La no linealidad y la dependencia en frecuencia de las curvas son claras en ambos sistemas y sugiere que varias interfases (varias fases semiconductoras) contribuyen a la caída de potencial. También puede interpretarse la no linealidad como debida a que la concentración de impurezas no es uniforme y a que existe una fuerte contribución de estados de superficie. Las pendientes de las dos regiones lineales son similares a diferentes frecuencias para el sistema estable (80:20), pero muy diferente en el sistema de la película (50:50). Esto es congruente con los cambios en la composición de la superficie del sistema inestable causados por la reacción disolución de la película. La función de los estados de superficie en almacenar carga y/o promover la transferencia de carga al electrolito ha sido ya discutida [41, 42]. Como una primera aproximación, los potenciales de

Capítulo 3

banda plana pueden obtenerse de la intercepción de la región lineal más negativa. Estos valores son muy similares en ambos sistemas, no obstante la diferente estequiometría y/o reactividad (-0.55 V vs. NHE a 100 Hz; -0.36/0.33 V vs. NHE a 10 Hz). La tabla 3.2 muestra la concentración de impurezas (N_D) para los niveles profundos y superficiales de estas películas en función de la frecuencia. Se calcularon de las pendientes de las curvas después de obtener la constante dieléctrica (ϵ) de mediciones independientes de capacitancia, substituyendo al electrolito por contactos óhmicos de una aleación de In/Ga ($\epsilon = 5.3$ para la película (50:50); $\epsilon = 5.36$ para la (80:20))

CdS:ZnS	Frecuencia	V_{fb} (vs NHE)	N_D	
			I	II
(80:20)	100	-0.55	2.38×10^{13}	3.30×10^{15}
(80:20)	10	-0.34	7.51×10^{14}	3.30×10^{15}
(50:50)	100	-0.55	6.61×10^{14}	2.64×10^{15}
(50:50)	10	-0.38	8.71×10^{14}	6.61×10^{15}

Tabla 3.2.- Potencial de Banda plana (V_{fb}) y Numero de portadores (N_D) para las diferentes películas $(CdS)_x:(ZnS)_{1-x}$

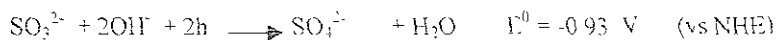
Los potenciales de banda plana de estas muestras están graficados en la figura 3.6, donde se comparan con la oxidación del sulfito, y la oxidación-reducción del agua después de hacer la corrección a un pH = 9.

Reacción de reducción:



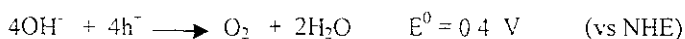
$$E_c (\text{pH}=9) = -0.88 - 0.059 \text{ pOH} = 0.58 \quad (3.1)$$

Reacciones de oxidación [43, 44]



Capítulo 3

$$E_a(\text{pH}=9) = -0.93 - 0.059 \text{ pOH} = 0.63 \quad (3.2)$$



$$E_a(\text{pH}=9) = 0.43 + 0.059 \text{ pOH} = 0.73 \quad (3.3)$$

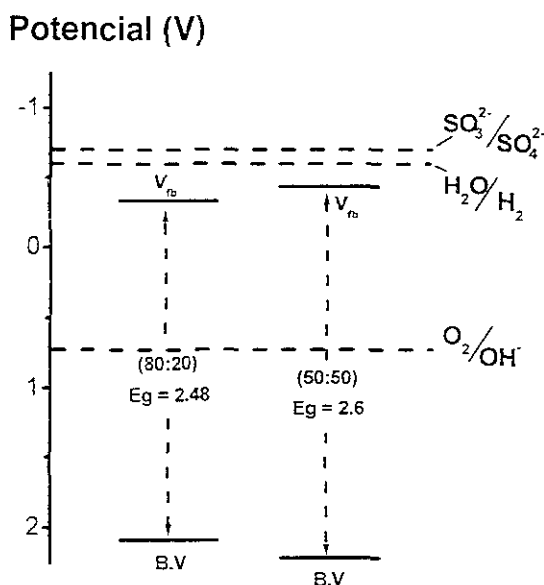


Figura 3.6.- Comparación de las potenciales de banda plana de las películas de (80:20) y (50:50) vs los potenciales de reducción del hidrógeno y oxidación del agua en un electrolito de sulfato de sodio a un $\text{pH}=9$. La escala de potenciales esta referida a la escala NHE

Bajo condiciones ideales, como las que supone el modelo Mott-Schottky, el potencial de banda plana es aproximadamente el fondo de la banda de conducción del material semiconductor. En las muestras analizadas en este trabajo, la no linealidad de las curvas indica que se está fuera del modelo idealizado, por lo que V_{fb} también refleja pérdidas a través de la

Capítulo 3

capa de Helmholtz. La franca oxidación del par redox (fotocorriente) indica que la Banda de Conducción está al menos a potenciales más negativos que -0.63 V, por lo que la caída a través de la doble capa es del orden de 300 mV en el sistema (80:20) a 10 Hz. Aún considerando lo anterior, la posición de la banda de valencia de estas películas, relativa a los potenciales redox de las reacciones de oxidación incrementa la probabilidad de que la transferencia de carga tome lugar a través de los estados de superficie. Además, los valores relativamente grandes de capacitancia ($\sim 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) y su pequeña variación con el potencial aplicado, típico de la capacitancia de la capa de Helmholtz, indica el dominio de ésta y la posible presencia de barreras (campos eléctricos) mal definidos en el lado del semiconductor. Esto no es sorpresa debido a los potenciales redox tan negativos de la reacción de oxidación del sulfito, que puede causar que la superficie del semiconductor pase fácilmente de condiciones de agotamiento a las de acumulación.

3.3.5.- Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los diagramas de Bode de las películas elaboradas se presentan en las figuras 3.7 y 3.8, y el de Nyquist en la figura 3.9. En todos los casos la medición de la impedancia compleja en función de la frecuencia se llevó a cabo al potencial de reposo.

El análisis de la figura 3.7 muestra una división clara entre los sistemas inestables y estables. En los sistemas inestables (60:40) y (50:50), el máximo en ángulo de fase es característico de reacciones faradaicas, mientras que en los sistemas estables, las películas binarias, el comportamiento es altamente capacitivo, particularmente a bajas frecuencias. Por otro lado, la incipiente caída del ángulo de fase a bajas frecuencias en el sistema (80:20) indica cierta inestabilidad, aunque no de la magnitud observada en las películas con composición (60:40) y (50:50). Las mismas conclusiones pueden ser obtenidas del análisis de la figura 3.8, donde es clara la presencia de dos resistores y un capacitor en los sistemas inestables, y un comportamiento más capacitivo en los sistemas estables.

Capítulo 3

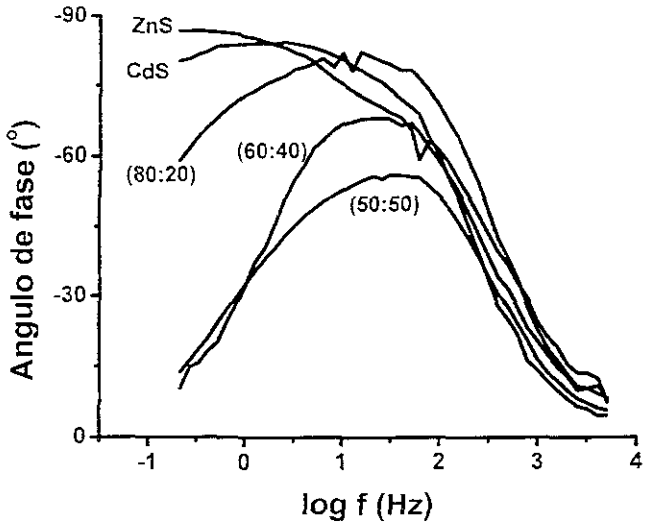


Figura 3.7.- Gráfico de Bode (ángulo de fase vs. log de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$

Capítulo 3

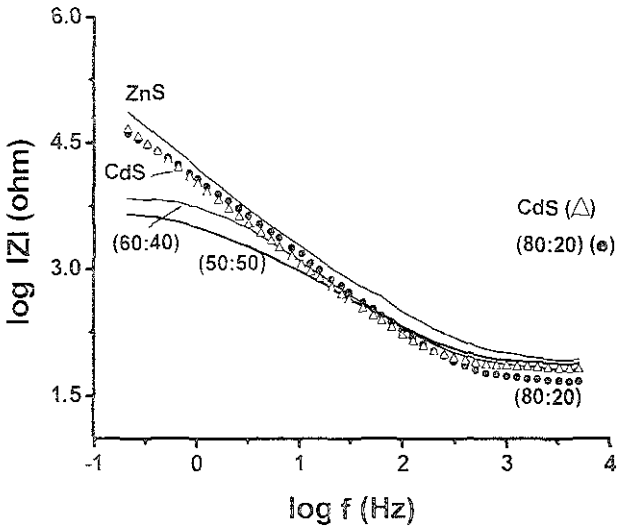


Figura 3.8- Gráficos de Bode (log del modulo vs log de la frecuencia) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$

Capítulo 3

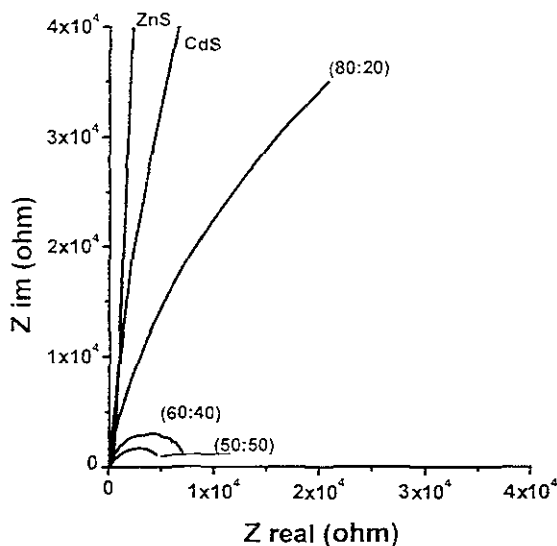


Figura 3.9.- Gráficos de Nyquist (Z real vs Z imaginaria) de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$.

Los diagramas de Nyquist, presentados en la figura 3.9 resultan particularmente adecuados para entender la no linealidad de las curvas M-S presentadas en la figura 3.5. El circuito que modela la teoría M-S debería dar una línea paralela a la Z'' , ya que es un resistor en serie con un capacitor. Es claro que sólo los compuestos binarios podrían ser modelados de esta forma con cierto margen de error. Las películas compuestas requieren circuitos más complejos en donde no es posible asignar el valor de Z'' a un capacitor ($Z'' \neq 1/j\omega C$).

Es conveniente señalar que las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ estudiadas no pudieron ser ajustadas con el circuito convencional mostrado en la figura 3.23, reproducido en la figura 3.10a. Sin embargo, ajustan razonablemente bien con los circuitos de la figura 3.10b-c. Los elementos de este circuito se dan en la tabla 3.3.

Capítulo 3

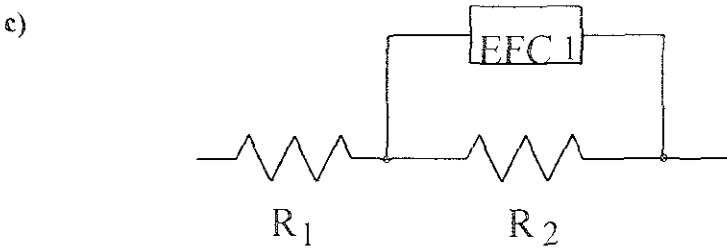
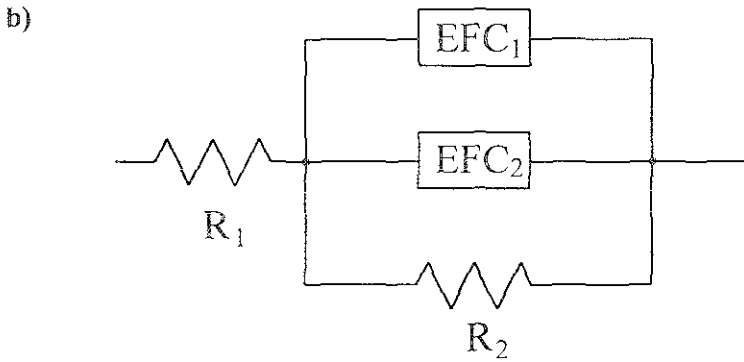
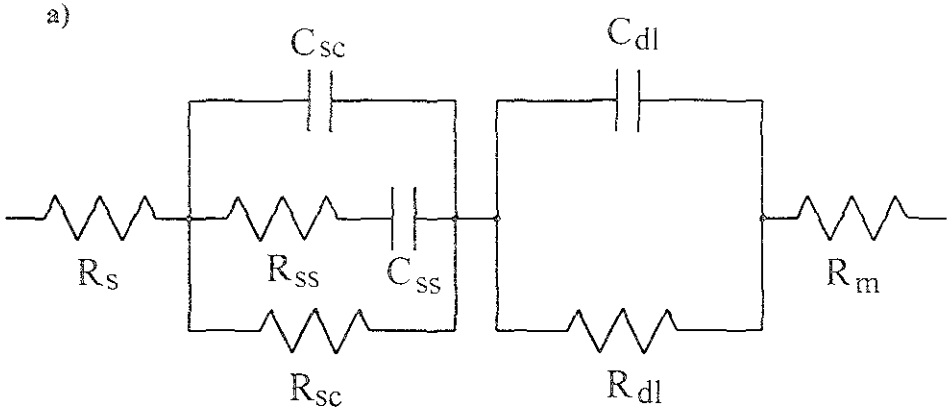


Figura 3.10.- Circuitos equivalentes que simulan el comportamiento de la impedancia de los compuestos a todas las proporciones de $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$. a) Circuito general. b) Circuito que simula los compuestos estables; c) Circuito que simula a los mestables.

Capítulo 3

Películas CdS:ZnS (%peso)	R_1 (ohm)	$R_2 \times 10^{-6}$ (ohm)	EFC_1/n $\times 10^5 (S)^n$	EFC_2/n $\times 10^6 (S)^n$
100:0	66.4	0.87	1.18 / 0.93	5.02 / 0.94
80:20	46.46	0.12	1.22 / 0.94	4.63 / 0.58
0:100	81	6.6	0.31 / 0.98	142 / 0.98
Película CdS:ZnS (% peso)	R_1 (ohm)	$R_2 \times 10^{-3}$ (ohm)	EFC_1/n $\times 10^5 (S)^n$	
50:50	68.6	5.0	4.45 / 0.75	
60:40	63.4e1	7.5	2.07 / 0.867	

Tabla 3.3.- Valores de los elementos de los circuitos equivalentes mostrados en la figura 3.6, que mejor se ajustan a los datos experimentales de impedancia correspondientes a las diferentes películas de $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$.

En el circuito equivalente de la figura 3.10b, R_1 es la suma de la resistencia de la solución y la del electrodo; R_2 está asociada a procesos de recombinación y/o transferencia de carga a través de estados de superficie. EFC_1 y EFC_2 son elementos de fase constante que pueden estar relacionados a la capacitancia de la capa de deflexión del semiconductor (EFC_1) y a la conexión en serie de la capacitancia de la capa de Helmholtz y la capacitancia de los estados de superficie (EFC_2) [42]. Este circuito fue satisfactorio para las películas binarias de CdS y ZnS, así como para las películas compuestas estables (los sistemas (80:20) y algunas películas (50:50)). Para los sistemas con fuertes corrientes anódicas en el rango de potencial

Capítulo 3

estudiado, un circuito equivalente del tipo Randless fue necesario. Este circuito tiene el capacitor de la doble capa en paralelo con el resistor que describe la transferencia de carga en reacciones faradaicas. Es importante recalcar que la parte del circuito equivalente que describe a los procesos en el lado del semiconductor (lado izquierdo de la figura 3.10a), es la apropiada en los sistemas estables, mientras que la parte del circuito equivalente relativa al lado del electrolito (lado derecho de la figura 3.10a), es la que se observa en el modelado de los sistemas inestables.

La tabla 3.3 muestra algunas tendencias en el valor de los elementos de los circuitos equivalente con respecto a la proporción CdS:ZnS de las películas. Cambios en R_1 son principalmente debidos a la estequiometría y morfología de las diferentes películas, ya que la resistencia del electrolito se asume constante. Las observaciones de algunos autores de que en sistemas en emulsión hay una composición óptima de CdS:ZnS para la evolución de hidrógeno debe de estar relacionada más con R_2 que con R_1 , aunque la resistividad de la película es también importante. La disminución en la resistividad de la película a bajos porcentajes de ZnS puede ser debido a la remoción de estados de superficie en CdS [29, 31]. En películas con mayores contenidos de ZnS:ZnO la densidad de portadores minoritarios de estos componentes llega a ser dominante. Hay que recordar que la porosidad y calidad de las muestras es dependiente de la composición. Microestructuras más densas se esperan a mayores contenidos de ZnS, por eso los valores R_1 en el rango de 40 - 50 ohm para los compuestos ricos en CdS podría indicar una cubierta no uniforme con fuerte contribución del substrato conductor (ITO). Los EFC₁ tienen 'n' cercano a uno y pueden ser considerados capacitores no ideales con una distribución espacial de capacitancias relativamente angosta y debida a la rugosidad de la superficie. La no idealidad es más importante en los sistemas reactivos (60:40) y (50:50), donde la impedancia de la difusión juega un papel importante. Excepto para películas de ZnS, los valores del elemento de fase constante EFC₁ son más grandes que el valor de $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ asociado a la capacitancia de la doble capa, sugiriendo una porosidad (mayor area superficial) relativamente grande en las superficies semiconductoras de los sistemas compuestos, particularmente en las películas (60:40) y (50:50). Por otro lado, el elemento EFC₂ se espera varie entre los límites de alta y baja densidad de estados superficiales, reflejando el valor de C_{dl} o de C_{sc} , respectivamente. Para la muestra (80:20), el valor más pequeño de EFC₂ sugiere una menor contribución de la capacitancia Helmholtz y

Capítulo 3

una menor densidad de estados de superficie, lo cual concuerda con el rol reportado para ZnS [29, 31]. El valor tan grande de EFC_2 en las muestras de ZnS se explica con la reactividad del ZnO y su alta tendencia a adsorber iones

3.4- CONCLUSIONES

En este capítulo se investigaron las propiedades estructurales, ópticas y electroquímicas de las películas compuestas $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$ preparadas por la técnica de serigrafía y sinterizado sin la ayuda de compuestos aglutinantes. Los estudios de XRD indican que solamente una pequeña fracción de ZnS (menos del 10%) se incorpora en la estructura cristalina de CdS formando el compuesto ternario $(Cd_{0.8}Zn_{0.2})S$. El resto de ZnS queda como una fase separada que parcialmente se transforma en óxidos durante la etapa de sinterizado. La microestructura heterogénea compromete los beneficios reportados en los sistemas CdS:ZnS de un potencial de banda plana más negativo y la pasivación de estados de superficie de CdS. Las mediciones de Mott Schottky y de impedancia electroquímica sugieren una fuerte *contribución de estados de superficie*, ya sea como sitios de recombinación o como sitios de transferencia de carga, tanto en los sistemas estables o inestables. El valor de los capacitores de más de $10 \mu F/cm^2$, indica una condición de gran porosidad, es decir el área geométrica subestima el área real, o bien que deben ser considerados las contribuciones debido a los capacitores de la doble capa y de los estados de superficie. Esto de nuevo puede ser una consecuencia de la heterogeneidad e inestabilidad de las películas. La película (80:20) dió los mejores resultados en términos de estabilidad, fotorespuesta y potencial de banda plana suficientemente negativo para la fotoproducción de hidrógeno. El siguiente capítulo describe el impurificado con silicio, como una estrategia para aumentar la estabilidad de estos sistemas.

Capítulo 4

EFFECTO DEL IMPURIFICADO CON SILICIO EN LA CRISTALINIDAD, ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA Y FOTORESPUESTA DE PELÍCULAS POLICRISTALINAS DE $(\text{CdS})_{1-x} \cdot (\text{ZnS})_x \cdot \text{Si}_y$ OBTENIDAS POR SERIGRAFÍA Y SINTERIZADO

4.1. - INTRODUCCION

Como se mencionó en el capítulo 3, la familia de materiales de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ son de mucho interés en el campo de los dispositivos solares, ya que pueden utilizarse como ventanas en la conversión foteovoltaica [35, 37, 38] o como fotoelectrodos en la conversión de energía lumínica a energía química, particularmente en la producción de hidrógeno [32-33]. En medios acuosos, la producción de hidrógeno ha sido implementada con la adición de "agentes sacrificantes", tal como sulfuros y sulfitos, ya que es bien conocido que los materiales binarios CdS y ZnS se fotocorroe en este medio [32]. Más recientemente, el aumento en la actividad fotocatalítica en el sistema $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ fue reportada por Chandra et al. [33], quien incorporó silicio tipo n en el sistema semiconductor. Según estos autores, la evolución del hidrógeno es sostenida por días, a pesar de que normalmente el silicio sufre oxidación termoquímica instantánea en medio alcalino acuoso, produciendo hidrógeno y óxido de silicio. Ellos propusieron un mecanismo basado en las siguientes suposiciones: a) el silicio está cubierto por una capa de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, b) está actuando como una fuente de electrones para la banda de conducción de CdS tipo n, y c) el silicio es un sumidero de e^- en trampas superficiales de CdS tipo n.

En el capítulo anterior y en trabajos previos [48], reportamos la caracterización electroquímica, estructural y óptica de las películas mixtas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ con diferentes estequiometrías. Como se explicó con anterioridad, polvos de CdS y ZnS fueron mezclados en diferentes proporciones, a través de técnicas de serigrafía y sinterizado sin la ayuda de agentes fundentes. Los estudios de voltamperometría en oscuridad e iluminación indicaron sistemas estables cuando la formación de compuestos ternarios fue posible. El exceso de compuestos binarios, particularmente los compuestos provenientes de la oxidación ZnS, parecen estar altamente correlacionados con la inestabilidad electroquímica de las películas. Adicionalmente, el efecto de CdS en el ancho de banda óptico del ZnS sigue la tendencia

Capítulo 4

esperada de sensibilización a longitudes de onda mayores [38, 35], aunque no se halló una relación lineal de E_g con el incremento de contenido de ZnS. La resistividad del buito de las películas, determinadas de los circuitos equivalentes obtenidos al simular los resultados de impedancia electroquímica, muestra un mínimo en composiciones intermedias de ZnS. Esto difiere del incremento de resistividad reportado para estos sistemas compuestos con el incremento del contenido de ZnS [35], e indica un sistema muy heterogéneo.

En este capítulo se continúa con los esfuerzos de mejorar la estabilidad de las películas $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$, estudiando el efecto del dopado con silicio en su estructura y en las propiedades de las películas compuestas. Se usaron dos niveles de dopado de silicio, reportados en los sistemas de emulsión como los óptimos [35], 4 % y 8 % en peso de silicio. Se presentan y se discuten los estudios de impedancia electroquímica y el uso de la teoría del doblamiento de bandas (curvas de Mott Shokty) para modelar el comportamiento electroquímico de las diferentes películas, haciendo esfuerzos particulares para encontrar elementos que validen / refuten el mecanismo propuesto por Chandra, así como para verificar la aplicación potencial de estos fotocatalizadores en el mejoramiento ambiental y/o para producir hidrógeno.

4.2.- EXPERIMENTACIÓN

4.2.1.- Materiales.- Mismos materiales utilizados que los mencionados en la sección 3.2.1, más el uso de polvos de silicio (Aldrich).

4.2.2.- Preparación de los Foelectrodos.- La preparación de las películas sinterizadas de $(CdS)_{1-x-y}(ZnS)_ySi_y$ ($0 < Y, Y < 1$), es similar a la descrita en el capítulo 3, la única diferencia es la adición de polvo de silicio comercial (Aldrich) La herramienta analítica utilizada en la caracterización y las condiciones de experimentación se mantuvieron idénticas a las descritas en el capítulo 3

Capítulo 4

CdS	ZnS	Si/referido a la masa total de CdS + ZnS	Compuesto ternario deseado
% peso	% peso	% peso	
100	0	4	CdSSi _{0.2}
100	0	8	CdSSi _{0.4}
80	20	4	Cd _{0.7} Zn _{0.3} SSi _{0.1}
80	20	8	Cd _{0.7} Zn _{0.3} SSi _{0.4}
60	40	4	Cd _{0.5} Zn _{0.5} SSi _{0.1}
60	40	8	Cd _{0.5} Zn _{0.5} SSi _{0.3}
50	50	4	Cd _{0.4} Zn _{0.6} SSi _{0.1}
50	50	8	Cd _{0.4} Zn _{0.6} SSi _{0.3}

Tabla 4.1. Diferentes proporciones en peso de las películas (CdS)_{1-x-y}(ZnS)_xSi_y elaboradas por serigrafía y sinterizado.

La tabla 4.1 contiene las proporciones del porcentaje en peso de la pasta utilizada en la elaboración de las películas así como la composición atómica del compuesto ternario deseado. En la descripción de la nomenclatura empleada para designar a las películas (CdS)_{1-x-y}(ZnS)_xSi_y; el primer número entre paréntesis se refiere al porcentaje en peso de sulfuro de cadmio, el segundo número se refiere al porcentaje en peso del sulfuro de zinc y el tercer número se refiere al porcentaje en peso de silicio (este último con respecto a la suma de pesos de CdS y ZnS). Así por ejemplo, la película designada como (80 20 4), da a entender que en la película se empleó para su elaboración 80 % en peso de sulfuro de cadmio, 20 % en peso de sulfuro de zinc y 4 % en peso de silicio con respecto a la suma de los pesos del CdS y ZnS. Las películas que no contienen sulfuro de zinc, como son las películas, CdS-4 % y CdS-8 %, el número indica el porcentaje en peso de silicio con respecto al peso del sulfuro de cadmio.

Capítulo 4

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización óptica.- Los espectros de reflectancia total (difusa + especular) de las películas $(\text{CdS})_{1-x-y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$ estudiadas, en función de la longitud de onda (λ) se dan en la figura 4.1a-b. La figura 4.1a muestra las curvas con un nivel de impurificación de 4 % de silicio, y la figura 4.1b con un de 8 % Como en el caso de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ sin impurificar, no hay relación lineal en la variación del ancho de banda prohibida con la composición, para ambos valores de impurificado con silicio, pero particularmente para las muestras con 4 % de silicio.

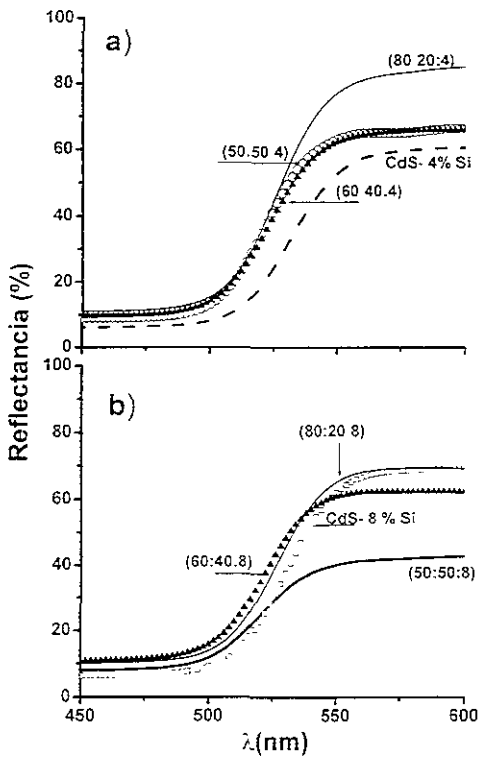


Figura 4.1.- Gráfica de reflectancia total de las películas de $(\text{CdS})_{1-x-y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$ a) Películas impurificadas con 4% de silicio, b) Películas impurificadas con 8 % de Silicio

Capítulo 4

La tabla 4.2 compara los valores de E_g para películas compuestas de $(CdS)_{1-x}$ y $(ZnS)_xSi_y$ con y sin silicio. A bajas concentraciones de ZnS, el silicio causa un pequeño corrimiento hacia el azul, y un corrimiento hacia el rojo a altas concentraciones de ZnS

$(CdS)_x(ZnS)_ySi_z$ % en peso	E_g^*	E_g^{**} Mat. sin Si
X:Y:Z	eV	eV
100:0:4	2.46	2.45
100:0:8	2.48	
80:20:4	2.49	2.48
80:20:8	2.50	
60:40:4	2.51	2.7
60:40:8	2.52	
50:50:4	2.52	2.6
50:50:8	2.52	

* Calculado de la figura 4.1

** ver capítulo 3

Tabla 4.2.- Comparación de valores de E_g de compuestos con y sin Silicio

4.3.2.- Caracterización estructural.- Las tendencias observadas en las propiedades ópticas de las películas deben estar relacionadas con la formación de diferentes tipos de compuestos ternarios. Esto es verificado por los patrones de difracción de rayos X de las películas estudiadas. La figura 4.2a muestra los patrones para las películas compuestas con 4 % de silicio, y la figura 4.2b los patrones para las películas con 8 % de silicio. Además de las fases cúbica (JCPDS 10-0454) y hexagonal (JCPDS 41-1049) del CdS, se observa la formación del Cd_4SiS_6 (JCPDS: 21-0124) en las muestras de CdS con 4 %, misma que está ausente en los niveles de dopado con 8 %. En los patrones de XRD de ambas muestras se observa la

Capítulo 4

presencia de fases de silicio (JCPDS: 27-1402) y de SiO_2 (JCPDS: 16-0380), pero son componentes menores en la película con 4 % de silicio y picos fuertes en la película de 8 % de Silicio. Esto es, nuestros datos sugieren que en lugar de inducir la formación del compuesto ternario de Cd_3SiS_6 , la alta concentración de silicio permanece como una fase separada y favorece la formación de óxidos de silicio y el crecimiento preferencial de la fase hexagonal de CdS. Cuando el ZnS se añade a la pasta, el ZnS parece reemplazar al silicio en la estructura cristalina del CdS. Así, las películas con ZnS tienen los picos de difracción de Cd_3SiS_6 substancialmente disminuidos, y nuevos picos de difracción pueden ser asignados a la fase de $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (JCPDS: 49-1302). La oxidación térmica del Silicio es además inhibida por la presencia de ZnS. Conforme la cantidad de ZnS se incrementa, los picos de difracción asignados al SiO_2 desaparecen, y una nueva fase identificada como ZnO (JCPDS: 13-1451) se hace importante. Una tendencia general de las películas compuestas ricas en Cd y sinterizadas es que la cristalinidad es a mayor contenido de silicio (mayor intensidad de los espectros de XRD). Por el contrario, la intensidad del espectro del sistema (50:50:4) fue superior a la intensidad observada en las películas (50 50:8) Los espesores de todas las películas estudiadas están en el rango 3-4 μm La diferencia observada en la intensidad de XRD es debida a diferencias en la morfología de las películas. Esto es, la porosidad y tamaño de grano de las películas compuestas se ven afectadas por la presencia del Silicio en una forma compleja. En general, se puede decir que la calidad de las películas mejora con la adición de silicio.

Capítulo 4

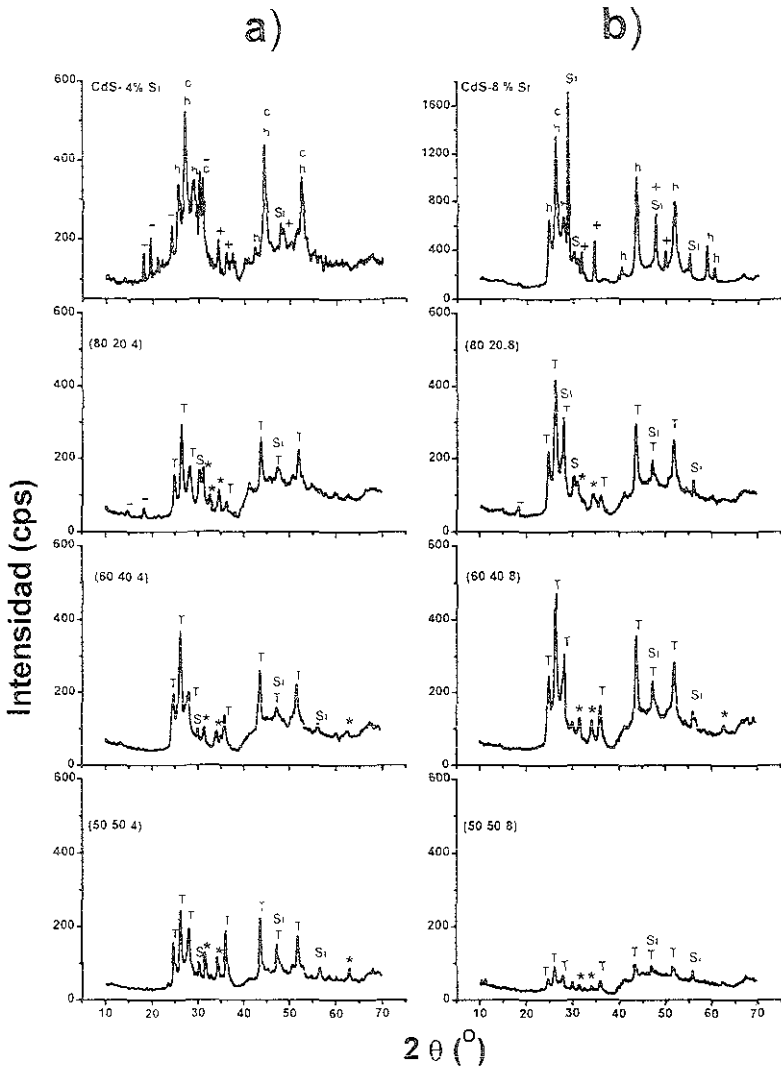


Figura 4.2.- Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas de $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnS})_x \text{Si}_y$ estudiadas: a) 4% Si; b) 8 % Si. Así mismo se definen los compuestos (picos) hallados en estas películas. Silicio (Si), ZnO (incita = *), substrato (ITO = S), $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (sulfuro de cadmio zinc = T), SiO_2 (óxido de silicio = +); Cd_4SiS_6 (sulfuro de cadmio silicio = -), CdS (hawleyita = c). CdS (greenockita = h)

Capítulo 4

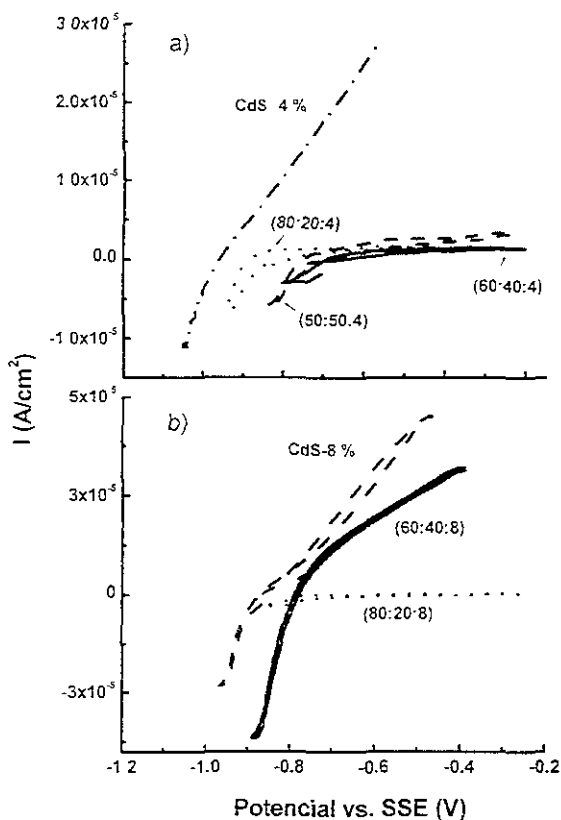


Figure 4.3 -Curvas en oscuridad de la densidad de corriente vs. potencial, como una función de la composición de las películas de $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnS})_x \cdot \text{Si}_y$ en 0.1 M de Na_2SO_3 (pH=9): a) dopado con 4 %. b) 8 % de Si.

4.3.3.- Mediciones de Corriente - Potencial .- La figura 4.3 muestra las curvas de densidad de corriente vs potencial como una función de la composición de la película, en 0.1 M Na_2SO_3 (pH=9), para películas con 4 % de silicio (figura 4.3a) y 8 % (figura 4.3b). La velocidad de barrido se mantuvo a 25 mV/s. En esta figura se observa que las curvas de densidad de corriente vs. potencial dependen fuertemente de la composición de la película y del grado de dopado de silicio. Las características de la gran corriente anódica observada para la película de

Capítulo 4

CdS impurificada con 4 % y 8 % de silicio manifiesta la fuerte inestabilidad de estas películas. Esto es, la disolución de la película semiconductor es el proceso dominante. Los resultados del capítulo 3 indicaron que las películas de CdS eran estables en el intervalo de potencial estudiado (-0.9 a -0.3 V vs SSE), por lo que la inestabilidad observada en la figura 4.3 se relaciona con la adición de silicio a estas películas. Por el contrario, las películas (60:40) y (50:50) que electroquímicamente son activas reportadas en el capítulo 3 se convierten en películas pasivas por la adición de 4 % de silicio, y únicamente la película (60:40) permanece inestable a 8% de silicio. Las películas compuestas (80:20) permanecen estables después de la adición de silicio a ambos niveles de dopado 4 % y 8 %: es decir, en los sistemas con 4 % de silicio. La hipótesis propuesta por Chandra et al [33] de que el silicio está siendo encapsulado por una cubierta de CdS/ZnS parece mantenerse en un rango mayor de concentración. En ambas figuras se observa que conforme la cantidad de CdS aumenta en las películas, el potencial de banda plana se hace más negativo. Esto concuerda con la posición más negativa de la banda de conducción del CdS policristalino en comparación con la reportada para ZnS y ZnO [9]. Ya que las bandas de conducción del CdS y ZnS son probablemente isoenergéticas, la clara tendencia de la V_{fb} hacia valores más negativos conforme la cantidad de CdS se incrementa pudiera interpretarse como una fuerte contribución del ZnO. Esto es, a diferencia de las películas sin dopar, la fase de ZnO probablemente no se encuentra segregada, sino en forma de estructura multicapa, lo que no compromete la estabilidad de las películas impurificadas.

Capítulo 4

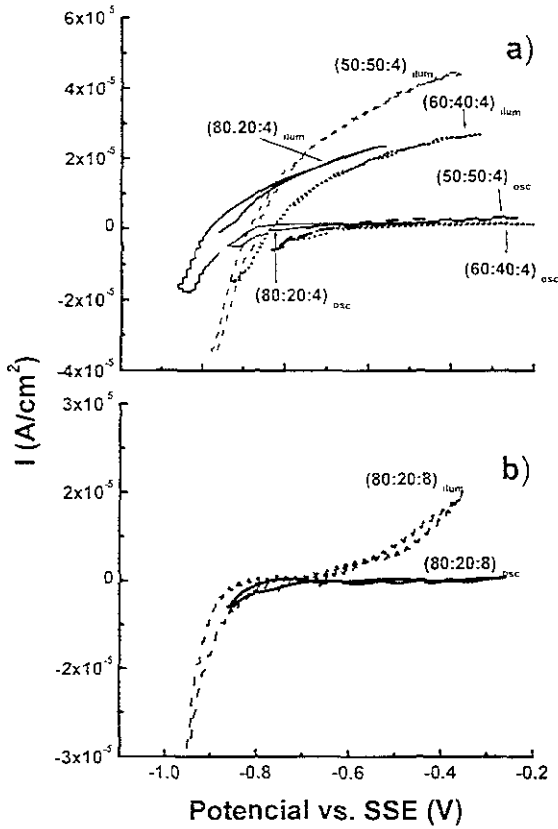


Figure 4.4.- Curvas de densidad de corriente vs potencial en oscuridad (denotado con el subíndice osc) e iluminación (ilum) de los sistemas estables de $(\text{CdS})_{1-x}\text{S}_x\text{ZnS}_x$. a) 4 % de silicio. b) 8% de silicio

La figura 4.4a muestra el aumento en la corriente anódica bajo iluminación en los sistemas impurificados con 4 % de silicio. La figura 4.4b muestra la curva I-V en oscuridad y bajo iluminación para la película compuesta (80:20) impurificada con 8 % de silicio. El lento aumento de la fotocorriente cerca del potencial de banda plana pudiera ser debido a la débil separación de carga de los portadores fotogenerados y a su fuerte recombinación. En todos los

Capítulo 4

sistemas estudiados la dirección de la fotocorriente concuerda con el comportamiento de fotoánodo esperado en las películas tipo n. En las películas compuestas impurificadas con 4 % de silicio el mayor fotovoltaje fue obtenido para la película con el mayor contenido de CdS (80 %) y la mayor fotocorriente fue obtenida para la película con el mayor contenido de ZnS (50 %). Esto concuerda con las propiedades ópticas de las películas reportadas aquí (ver figura 4.1a) y la naturaleza rectificante esperada de las heterouniones de ZnS/ZnO, y CdS/ZnS [40]

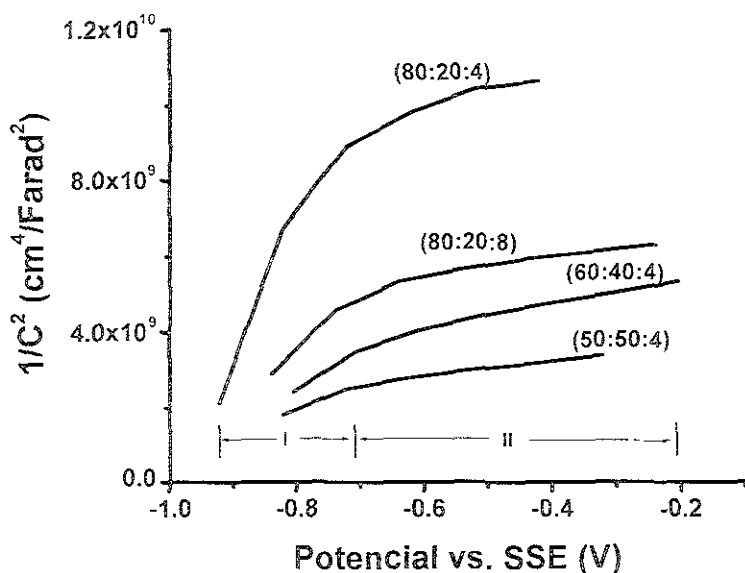


Figure 4.5.- Curvas de $1/C^2$ vs Potencial (Gráficos de Mott-Schottky) de los sistemas estables de $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnS})_x\text{Si}_4$ obtenidos a 10 Hz en Na_2SO_3 0.1 M

4.3.4.- Mediciones de Mott Shottky (M-S).- En la figura 4.5 los gráficos de Mott Shottky se obtuvieron a 10 Hz en 0.1 M Na_2SO_3 . Fueron corridos de polarización anódica a catódica en la región de la curva I-V donde la corriente faradaica es mínima bajo condiciones de oscuridad. Las curvas se obtuvieron también a 100 y 1000 Hz y muestran tendencias similares a las reportadas aquí, pero con una menor proporción de señal / ruido. Como en el caso de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ sin silicio, la no linealidad de las curvas y su dependencia en frecuencia indican una concentración de impurezas no uniforme y una fuerte contribución de

Capítulo 4

los estados de superficie. La pendiente de las curvas en la región de potencial más cercana a la condición de banda plana (zona I) es sensible a la estequiometría de las películas, mientras a potenciales más positivos (zona II) el valor de la capacitancia es la que muestra alguna tendencia con la proporción de CdS:ZnS de las películas. El potencial de banda plana (V_{fb}) se obtuvo de las intersecciones en la zona I y son muy similares (-0.48V/-0.31 vs. NHE) no obstante la diferencia en proporción de CdS:ZnS:Si de las películas. La comparación con los valores de V_{fb} de las películas sin dopar indican cambios poco significativos (-50 mV para las películas estables y +200 mV en el sistema inestable (50:50)) La densidad de dopado (N_D) se calculo de las pendientes ($2/q\epsilon_0\epsilon N_D$) de la primera región lineales observada en las curvas (región I). Sus magnitudes son ligeramente más altas que los valores reportados para los sistemas análogos sin silicio. Para calcular N_D , la constante dieléctrica ϵ de las películas dopadas con silicio se asumió similar a la obtenida en sistemas no dopados con proporciones equivalentes de CdS ZnS [48]. De los valores N_D dados en la tabla 4.3 es claro el carácter intrínseco (resistivo) de estas muestras

CdS:ZnS:Si	V_{fb} (vs NHE)	N_D
80:20:8	-0.41	1.57×10^{15}
80:20:4	-0.37	5.75×10^{14}
60:40:4	-0.48	1.55×10^{15}
50:50:4	-0.43	3.85×10^{15}

Tabla 4.3.- Potenciales de banda plana (V_{fb}) y Número de portadores (N_D) obtenidos a 10 Hz en 0.1 M de Na_2SO_3

Capítulo 4

Potencial (V)

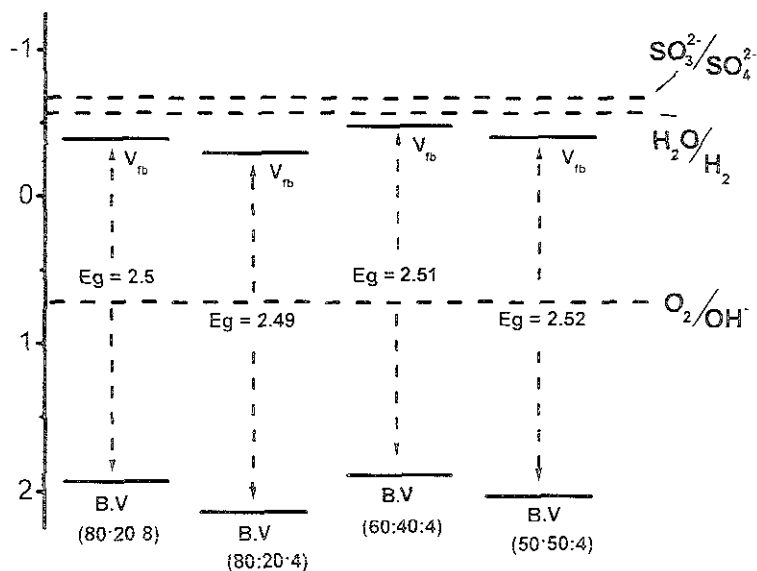


Figura 4.6.- Comparación de las bandas de conducción y de valencia de las películas (80 20 8), (80 20.4), (60:40 8), (60.40 4), (50:50.4) vs los potenciales de reducción del hidrógeno y oxidación del agua en un electrolito de pH=9. La escala de potenciales está referida a la escala NHE

En la figura 4.6 se grafican los potenciales de banda plana de estos compuestos contra los potenciales de oxidación y reducción del sulfito y del agua, después de la corrección a pH = 9. Como se comentó en el capítulo 3 de esta tesis, es inapropiado igualar el V_{fb} de estas muestras con la banda de conducción, ya que la contribución de la doble capa es apreciable. Es decir, la no linealidad de los gráficos M-S puede ser debida a la carga de los estados de superficie y/o a la contribución de la capacitancia de la doble capa. Estas contribuciones se magnifican a bajas frecuencias y a las condiciones del experimento (10 Hz), así como los

Capítulo 4

valores relativamente grandes de capacitancia ($\geq 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), así como su insensibilidad con el potencial aplicado

4.3.5.- Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los diagramas de Nyquist y Bode de los compuestos dopados con silicio en oscuridad (a) y en iluminación (b) se muestran en las figuras 4.7, 4.8 y 4.9. Bajo oscuridad, los diagramas de Nyquist (figura 4.7) de las películas compuestas muestran una fuerte dependencia en la cantidad de dopado de silicio. Es decir, cuando se compara la película (60:40), la impedancia de la película análoga con 4 % de silicio sufre un incremento substancial, pero todavía es muy baja y muestra el típico semicírculo de una reacción electroquímica simple a 8 % de dopado. Por el contrario, el 4 % de dopado disminuye el comportamiento capacitivo de la película (80:20), mientras que con 8 % se incrementa substancialmente. Con respecto a las películas (50:50), el dopado con silicio mejora la calidad y el comportamiento reproducible de estas películas, dando un mayor comportamiento capacitivo a mayores contenidos de silicio.

Bajo iluminación, los diagramas de Nyquist de los sistemas estables asemejan el semicírculo observado bajo condiciones de oscuridad para las películas inestables (activas) sin dopar y películas dopadas. Este semicírculo se explica en términos de una reacción electroquímica simple, ya que probablemente describe las reacciones de transferencia de carga fotoinducida en los sistemas compuestos bajo iluminación, siendo la fotooxidación del sulfito la más probable.

Información complementaria acerca de la dependencia en el tiempo de los procesos que toman lugar pueden obtenerse del análisis de los gráficos de Bode (figuras 4.8 y 4.9) Los ángulos de fase cercanos a 90° y módulos de la impedancia superiores a $10 \text{ K}\Omega$, son típicos de películas estables a bajas frecuencias, ya sea dopadas o sin dopar, binarias o ternarias. Por otro lado, los gráficos de Bode de películas inestables e iluminadas tienen las características típicas de reacciones electroquímicas, es decir un máximo en el ángulo de fase y dos regiones planas bien definidas en el gráfico del módulo de Z vs. frecuencia. Para las películas dopadas con 4 % de silicio iluminadas, el más amplio máximo ángulo de fase corresponde a la película (80:20:4), indicando que debe ser considerado en su análisis más de un proceso de relajación (energía de activación)

Capítulo 4

Como en el caso de películas no dopadas de CdS-ZnS, la simulación de la impedancia de las películas dopadas con silicio requieren más de un circuito equivalente para cubrir el comportamiento de impedancia de los compuestos a todas las proporciones de CdS:ZnS Si. El circuito general descrito en la figura 4.10a fue apropiado para las películas estables, mientras las películas reactivas e iluminadas requirieron el circuito de la figura 4.10b En la figura 4.10a, R_1 es la suma de la resistencia del electrodo y de la solución, R_2 es la derivada parcial de la densidad de corriente en el lado del semiconductor de la interfase con respecto a la caída de potencial a través del semiconductor (asociada a la transferencia de carga a través de los estados de superficie y los eventos de recombinación). EFC_1 es el elemento de fase constante que puede estar relacionado a la capacitancia de la capa de deflexión del semiconductor, mientras que EFC_2 esta relacionada a la conexión serie de la capacitancia de la capa de Helmholtz y la capacitancia de los estados de superficie [42]. Circuitos similares se requirieron para simular las curvas de impedancia de las películas no dopadas con diferente composición y estabilidad electroquímica bajo oscuridad. Los elementos del circuito están descritos en la tabla 4.4

Antes de discutir la tabla 4.4 es conveniente puntualizar que los resultados I-V indican que el dopado con silicio disminuye la reactividad de las películas compuestas de $(CdS)_x(ZnS)_{1-x}$. Por eso es conveniente la comparación con datos previos con compuestos no dopados de CdS-ZnS [48] si queremos establecer el papel del silicio en mejorar la estabilidad de estas películas. Como se muestra en la tabla 4.4, bajos niveles de dopado de silicio (4%) incrementa el valor de R_1 , mientras que el dopado con 8% lo disminuye. Este comportamiento esta fuertemente relacionado a la microestructura de la película, ya que una disminución de R_1 es consistente con una mayor cristalinidad de las películas dopadas con 8% de silicio, por el otro lado, R_2 esta más relacionada, ya sea a la inestabilidad o reacción fotoinducida. Consecuentemente, R_2 disminuye cuando la película estable de CdS llega a ser inestable por la adición de silicio, y aumenta cuando los sistemas inestables (60-40) y (50-50) [48] llegan a ser estables por la adición de silicio. La película estable permanece electroquímicamente inactiva después de doparla con 4 y 8% de silicio, con R_2 incrementándose a mayores contenidos de silicio.

El efecto del silicio en los elementos de fase constante EFC_1 y EFC_2 es difícil de analizar. Parece que la mejoría en la estabilidad electroquímica en las películas dopadas con

Capítulo 4

silicio permite la deconvolución de los elementos capacitivos que puedan estar relacionados a las fases diferentes. Así que en sistemas no dopados los valores de EFC fueron mayores a $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, sugiriendo contribuciones debido a los procesos de difusión entre el bulto del electrolito y la interfase electrodo/electrolito. Por el contrario, en las películas dopadas con silicio, se distinguen dos rangos de valores de EFC, con un rango menor ($6-8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) se comportan como capacitores ideales ($n = 1$), y a rangos mayores ($20-27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) con capacitores no ideales ($n < 1$). Hay una clara tendencia de aumentar el valor de EFC_1 con mayores contenidos de ZnS y/o silicio, que puede estar relacionadas a diferencias en la constante dieléctrica de la película, densidad de dopado, contribución de óxidos, etc. Una tendencia a mayores valores de "n" con mayores contenidos de ZnS y/o silicio se observa en el EFC_2 . Aquí la distribución espacial de las capacitancias pueden indicar superficies más uniformes, menos reactivas conforme la cantidad de ZnS o silicio se incrementa en las películas. Además, la disminución significativa de EFC_2 a mayores concentraciones de silicio, sugiere menores densidades de estados de superficie. La interpretación general dada a los datos presentados aquí excluye la posibilidad de que dos elementos de fase constante sean principalmente determinados por fases semiconductoras específicas. Es decir, EFC_2 puede estar fuertemente determinada por las características de las fases de los óxidos.

En todo los sistemas estudiados, la iluminación cambia los valores de R_2 y EFC en la dirección esperada para una disminución en el doblamiento de banda. Consecuentemente, el valor más bajo de R_2 , observado en la película compuesta (50:50:4) esta de acuerdo con la mejor fotocorriente y factor de llenado del sistema. Por otro lado, el mayor valor de R_2 observado en la película (80:20:8), explica el comportamiento lento de la curva I-V de este sistema bajo iluminación. Es importante puntualizar que bajo iluminación, el elemento de fase constante asociado al doblamiento de banda en el lado del semiconductor desaparece (condición de banda plana bajo iluminación), y el EFC se refiere a la carga de la capacitancia de la doble capa y/o de los estados de superficies

Para resumir, el dopado con silicio tiene un pequeño efecto en la resistividad y los potenciales de banda plana de las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$. Esto sin embargo, induce cambios en la microestructura de la película que modifica la naturaleza de las trampas y estados de superficie asociados a la recombinación y procesos de transferencia de carga.

Capítulo 4

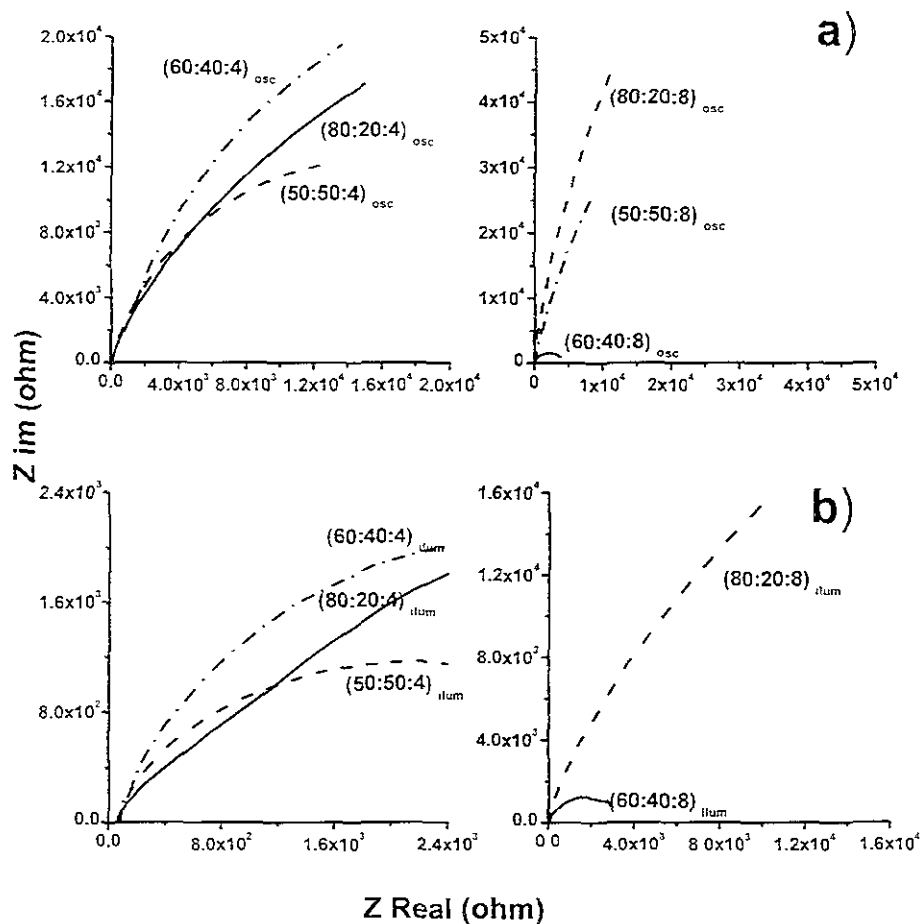


Figura 4.7 - Gráficos de Nyquist (Z real vs Z imaginaria) de las películas dopadas con Si a) En oscuridad (denotado por el subíndice osc), a la izquierda las películas dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio. b) En iluminación (denotado por el subíndice $ilum$), a la izquierda dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio

Capítulo 4

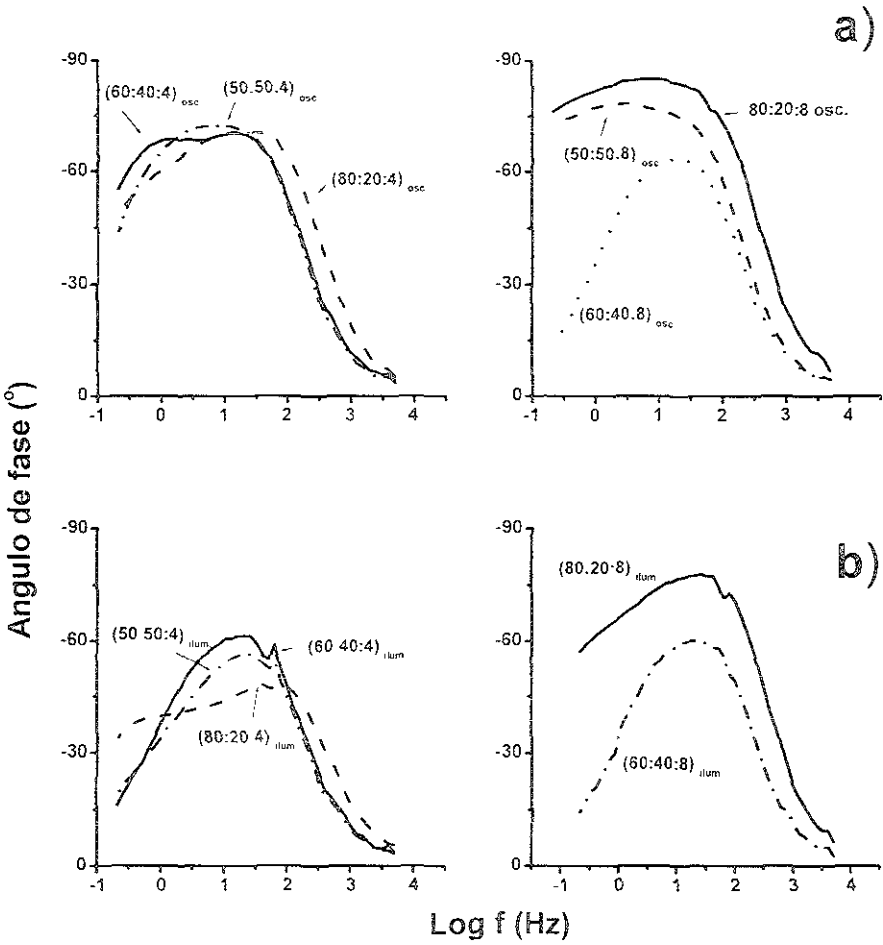


Figura 4.8 - Gráficos de Bode (ángulo de fase vs log de la frecuencia) de las películas dopadas con Si. a) En oscuridad (denotado por el subíndice osc), a la izquierda las películas dopadas con 4% y a la derecha con 8% de silicio. b) En iluminación (denotado por el subíndice ilum), a la izquierda dopadas con 4% y a la derecha con 8% de silicio

Capítulo 4

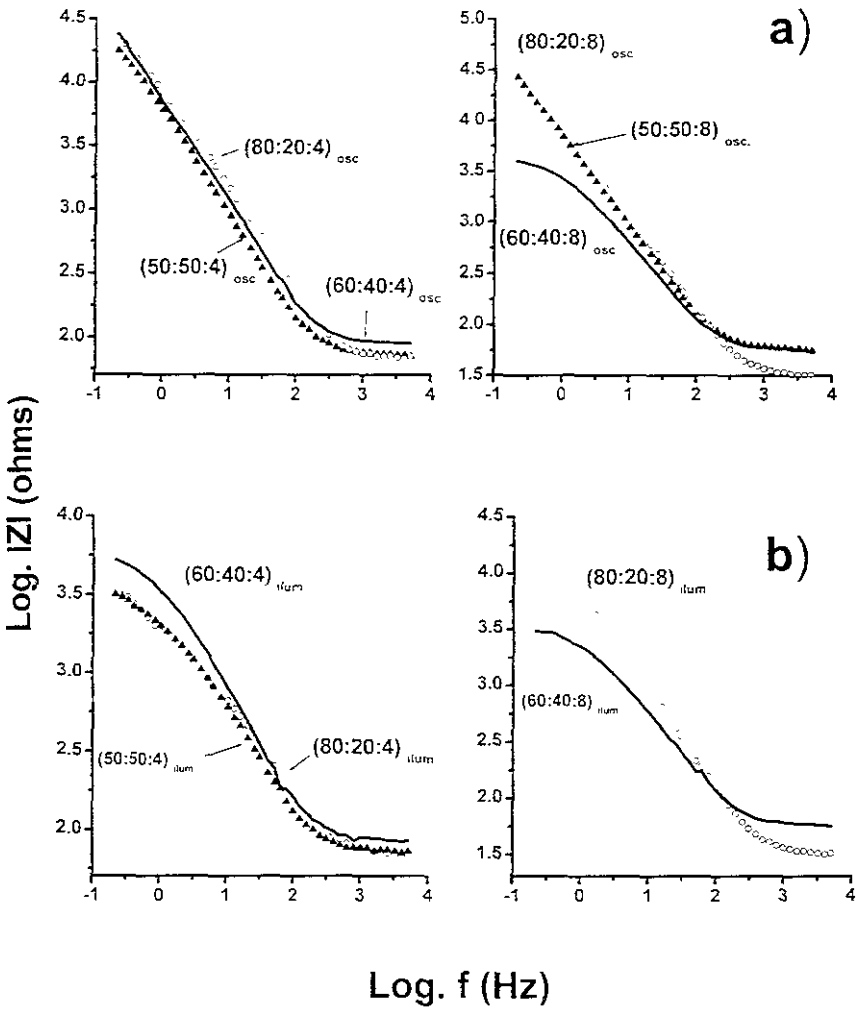
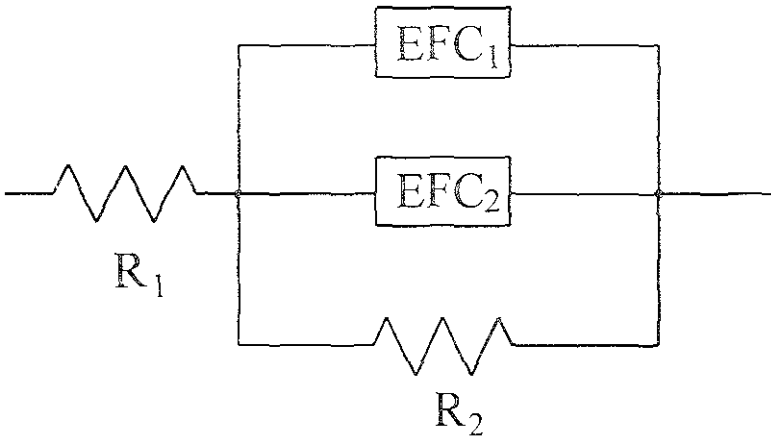


Figura 4.9 - Gráficos de Bode (log del modulo Z vs. log de la frecuencia) de las películas dopadas con Si a) En oscuridad (denotado por el subíndice osc.), a la izquierda las películas dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio; b) En iluminación (denotado por el subíndice ilum), a la izquierda dopadas con 4 % y a la derecha con 8 % de silicio

Capítulo 4

a)



b)

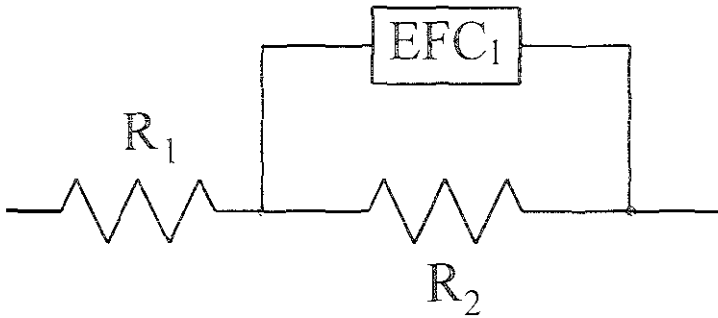


Figura 4.10.- Circuitos equivalentes que simulan el comportamiento de la impedancia de los compuestos a todas las proporciones de CdS ZnS Si a) Circuito que simula los compuestos estables. b) Circuito que simula a los inestables

Capítulo 4

<u>Oscuridad</u>	R_1	$R_2 \times 10^{-4}$	$EFC_1 \times 10^6$	EFC_2/n
CdS:ZnS:Si	(ohm)	(ohm)	(μF)	$\times 10^6 (S)^n$
100:0:4	83	8	—	20 / 0.85
80:20:4	68	8.6	5.7 / 1	26 / 0.62
60:40:4	88	10	6.3 / 1	26 / 0.72
50:50:4	72	34	8.3 / 1	26 / 0.77
80:20:8	32	26	7.6 / 1	8.1 / 0.89
50:50:8	57	26	8.9 / 1	19.7 / 0.8
Iluminación				
CdS:ZnS:Si	R_1	$R_2 \times 10^{-4}$	EFC_1/n	EFC_2/n
CdS:ZnS:Si	(ohm)	(ohm)	$\times 10^6 (S)^n$	$\times 10^6 (S)^n$
100:0:4	70	0.28		28.4 / 0.8
80:20:4	68	6.7		6 / 0.86
60:40:4	80	0.55		41 / 0.82
50:50:4	66	0.33		70 / 0.77
80:20:8	32	14	11 / 1	31 / 0.6

Tabla 4.4.- Valores de los elementos de los circuitos equivalentes que simulan los sistemas compuestos de $(CdS)_{1-x-y}(ZnS)_xSi_y$

ESPECIAL DE LA BIBLIOTECA

Capítulo 4

4.4.- CONCLUSIONES

En este capítulo se presenta el efecto del dopado con silicio en las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de las películas de $(\text{CdS})_{1-x-y}(\text{ZnS})_x\text{Si}_y$. Los estudios de Impedancia electroquímica, así como los gráficos de Mott-Shottky dieron una visión más cercana del efecto del silicio en la transferencia de carga y la carga formada en estos sistemas. En general, el dopado con silicio resultó en un aumento en la fotocorriente y en la estabilidad de las películas, en forma similar a los resultados reportados para los sistemas de polvos. Trabajos posteriores se guiarán a minimizar la formación de óxidos para incrementar la conductividad del bulto de estas películas

Capítulo 5

COMPARACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS VS. POLICRISTALINAS EN SISTEMAS FOTOCATALITICOS Y/O FOTOELECTROLITICOS.

5.1.- INTRODUCCIÓN

Las películas semiconductoras nanoestructuras representan un campo de intensa investigación en los últimos años, ya que tienen un gran potencial de aplicación en campos como la electrónica molecular, óptica no lineal, catálisis y en las celdas fotoelectroquímicas (particularmente para la fotoproducción de hidrógeno). El principal interés en estas películas reside en su tamaño, ya que diversos fenómenos ocurren y cambian cuando el área de la partícula disminuye de un tamaño de micras (en el caso de películas policristalinas) al de nanómetros. Las propiedades químicas, y físicas son diferentes en los sistemas nanoestructurados y están dominados por la gran área superficial de estos sistemas

En este capítulo se describe la preparación de películas semiconductoras de CdS, ZnS y (50:50) nanoestructuradas por la técnica de depósito químico y se comparan los resultados de su caracterización óptica, estructural y electroquímica, con los obtenidos en las películas policristalinas análogas descritas en el capítulo 3

5.2.- EXPERIMENTACIÓN

5.2.1.- Materiales.- Los materiales empleados fueron una solución coloidal (disponible comercialmente) al 15% de óxido de estaño (SnO_2)(Aldrich), Hidróxido de Amonio (Aldrich), Cloruro de Cadmio (CdCl_2) (Productos Químicos Monterrey), Sulfuro de Sodio (Na_2S) (Productos Químicos Monterrey), Cloruro de Zinc (ZnCl_2) (Productos Químicos Monterrey) Todas las soluciones fueron preparadas en agua doblemente destilada

5.2.2.- Preparación de los fotoelectrodos.- La elaboración de los fotoelectrodos se hizo mediante la técnica de depósito químico modificado para la obtención de nanoestructuras [7]. Para esto se utilizó una solución coloidal al 15% de óxido de estaño. Esta solución se diluyó en la proporción de una parte por 99 % en volumen de agua desionizada y se agregó 1 ml de hidróxido de amonio como estabilizador. Un volumen de 0.8 ml de dicha mezcla se vertió sobre cada sustrato de vidrio conductor (ITO), en porciones de 0.1 ml, dejándose evaporar.

Capítulo 5

Cabe mencionar que los substratos de vidrio conductor tienen un área de 2 cm^2 , y que éstos se pusieron sobre una parrilla caliente para acelerar el proceso de evaporación. Una vez hecho lo anterior, se hornean durante una hora a 100°C . Los substratos modificados (matriz porosa de SnO_2) fueron inmersos en diferentes soluciones acuosas (acetoniitrilo) conteniendo iones Cd^{2+} (CdCl_2), Zn^{2+} (ZnCl_2), y S^{2-} (Na_2S) en la siguiente secuencia: Cd^{2+} /lavado/ S^{2-} /lavado/ Zn^{2+} /lavado/ S^{2-} /lavado. El tiempo de cada inmersión fue de 3 minutos. Los lavados entre las inmersiones se hicieron con acetoniitrilo y el tiempo de cada lavado en acetoniitrilo fue de 1 minuto, agitando el substrato. El ciclo fue repetido 10 veces. Para el depósito de las películas de CdS o ZnS el número de ciclos se mantuvo, pero la secuencia se acortó a la mitad (Por ejemplo para la película de CdS la secuencia fue, Cd^{2+} /lavado/ S^{2-} /lavado) En la tabla 5.1 se muestra las películas preparadas por el método descrito anteriormente, tomando en consideración el tiempo que estuvo cada película en inmersión. Es necesario aclarar que cuando se menciona a la película (50/50) nanoestructurada, se está dando a entender que es una película cuya elaboración se requirieron tiempos iguales de depósito por inmersión.

CdS (% en tiempo)	ZnS (% en tiempo)
50	50
100	0
0	100

Tabla 5.1.- Diferentes películas nanoestructuradas de $(\text{CdS})_x (\text{ZnS})_{1-x}$ preparadas por el método de inmersión.

5.2.3 Caracterización de las películas

La caracterización de las películas fue similar a la reportada en detalle en el capítulo 3.

5. 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1.- Caracterización Óptica.- En la figura 5.1a y 5.1b se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia en función de la longitud de onda (nm) de las películas policristalinas y nanoestructuradas, respectivamente. Como ya se había discutido en el capítulo 5, la gráfica de reflectancia (figura 5.1a) no sigue una relación lineal entre la

Capítulo 5

proporción de los componentes y el corrimiento de la brecha de banda. La curva de la película compuesta muestra las inflexiones propias de los compuestos binarios. Es decir hay una mezcla física de CdS y ZnS, y muy poca formación de nuevos compuestos ternarios. Por el contrario, las curvas de transmitancia de las películas nanoestructuradas (figura 5 1b), sólo muestran una inflexión en el caso de las películas compuestas, indicando que el intercambio de cationes se dió en el retículo cristalino. La comparación de los sistemas policristalino vs nanoestructurado arroja dos diferencias claras. 1) El umbral de absorción de las películas nanoestructuradas se corre hacia el azul, fenómeno típico debido a efectos de confinamiento, y 2) El corrimiento es mucho mayor para la película de CdS y (50/50). Es decir, el precipitado de baño químico usado en la elaboración de la película policristalina ZnS parece tener tamaños de partícula muy pequeños, ligeramente mayores a los obtenidos por la técnica descrita en este capítulo. Por el contrario, el tamaño de grano del polvo comercial de CdS es substancialmente mayor a la película nanoestructurada, de forma que en los sistemas nanoestructurados la película de este compuesto es la que mayor brecha entre bandas presenta (la más corrida hacia menores longitudes de onda). En películas nanoestructuradas el ancho de banda depende fuertemente del tamaño de las nanopartículas, así que la posición relativa de las curvas debería indicar tamaños de grano más pequeños para las películas de CdS ($E_g \approx 3.5$ eV, tamaño ≈ 10 Å) que en las películas de ZnS ($E_g \approx 3.3$ eV, tamaño ≈ 60 Å). Por otro lado el umbral de absorción de la película nanoestructurada compuesta se espera sea similar a la película nanoestructurada de ZnS debido al gran contenido de Zn del compuesto ternario formado, y esto es lo que se observa en la figura 5 1b.

Capítulo 5

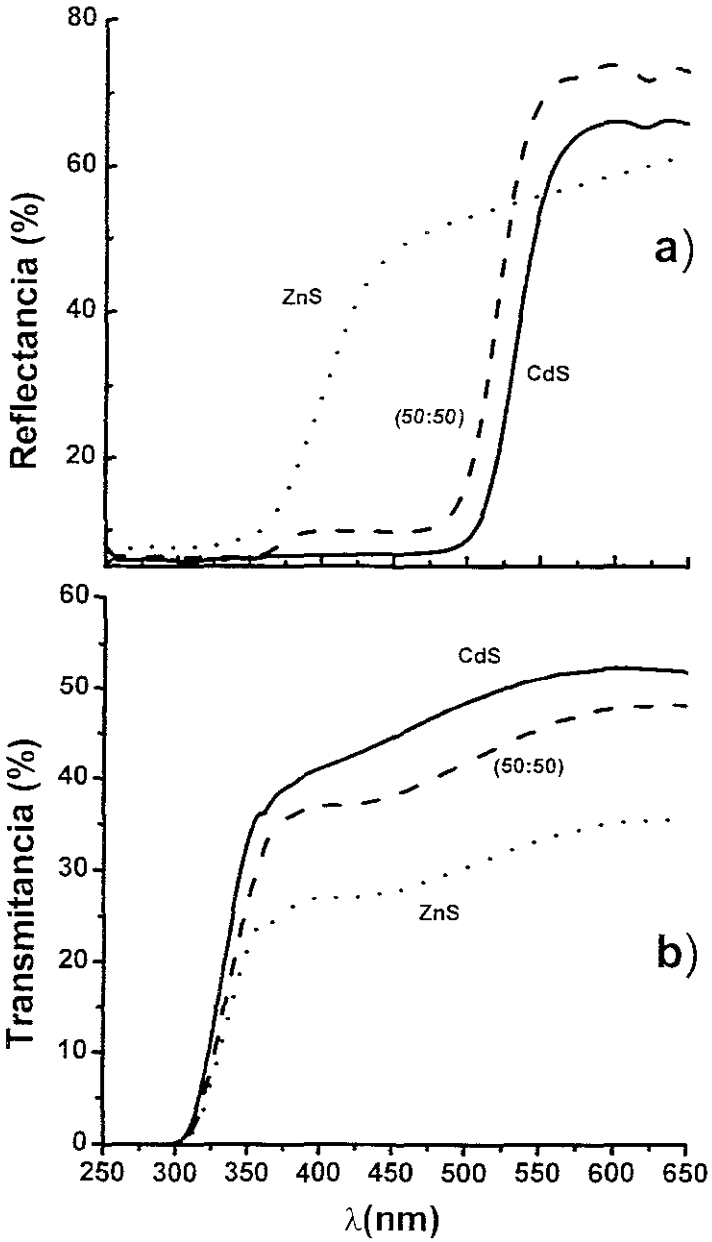


Figura 5.1.- a) Reflectancia difusa de las películas policristalinas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_x$ b) Transmittancia de las películas nanoestructuradas.

Capítulo 5

5.3.2.-Caracterización Estructural.- En la figura 5 2a y 5 2b se muestran los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las películas policristalinas y nanoestructuradas, respectivamente. En el capítulo 3 se discutieron ampliamente los picos de difracción de las películas policristalinas, en donde los mayores picos se asignan, en el caso de la película de ZnS, a la forma hexagonal de ZnS (wurtzita, JCPDS: 36-1450, 39-1363) y a ZnO (zincita JCPDS: 36-1415) Para las películas de CdS policristalinas se halla que sus picos corresponden a las formas hexagonal (JCPDS: 41-1049) y cúbica (JCPD 10-0454) del CdS, predominando la fase hexagonal. En el caso de la película (50:50) los picos de difracción de mayor intensidad corresponden al compuesto ternario $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (JCPDS: 14-1302), aunque también se observa la presencia de una fase de ZnO. Al compararlas con sus respectivos equivalentes nanoestructurados, hallamos que en éstas, los picos son muy anchos, indicando menores tamaño de grano, y que la matriz de SnO_2 interfiere, puesto que difracta en la zona de los compuestos de interés (la magnitud de estos picos son muy similares a los sustratos modificados al desnudo). Como una consecuencia de las diferentes velocidades de depósito, producción e interferencia, las películas nanoestructuradas compuestas muestra un menor incremento en la intensidad de estos picos. Se esperaba que los patrones de esta película fueran los más intensos de todos debido a la mayor secuencia usada para elaborarla (suma de los ciclos del CdS y ZnS) El hecho de que la intensidad del espectro fuera más bajo que el observado en las películas de ZnS, indica una fuerte interferencia o disolución de la película entre baños. Indudablemente, debido a la baja producción durante el depósito de CdS, el método usado aquí para elaborar películas nanoestructuradas compuestas, da como resultado películas ricas en Zn. Esto explica el fuerte pico a $2\theta = 30^\circ$ observado en el espectro de la película nanoestructurada compuesta, que puede asignarse al compuesto ternario $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$ (JCPDS: 24-1136) Además, este fuerte pico de difracción puede ser asignado al sustrato (ITO), sin embargo esto estaría en desacuerdo con la menor intensidad de este pico de difracción en el espectro de la película nanoestructurada de CdS, y de la mayor intensidad de los espectros de (50:50) nanoestructurado cuando se comparan con los espectros de la película de CdS nanoestructurada. La baja intensidad de los picos en la película nanoestructurada de CdS sugiere una fuerte contribución de la matriz de SnO_2 en las propiedades ópticas de estas películas y un mayor desorden del material (menos cristalinidad).

Capítulo 5

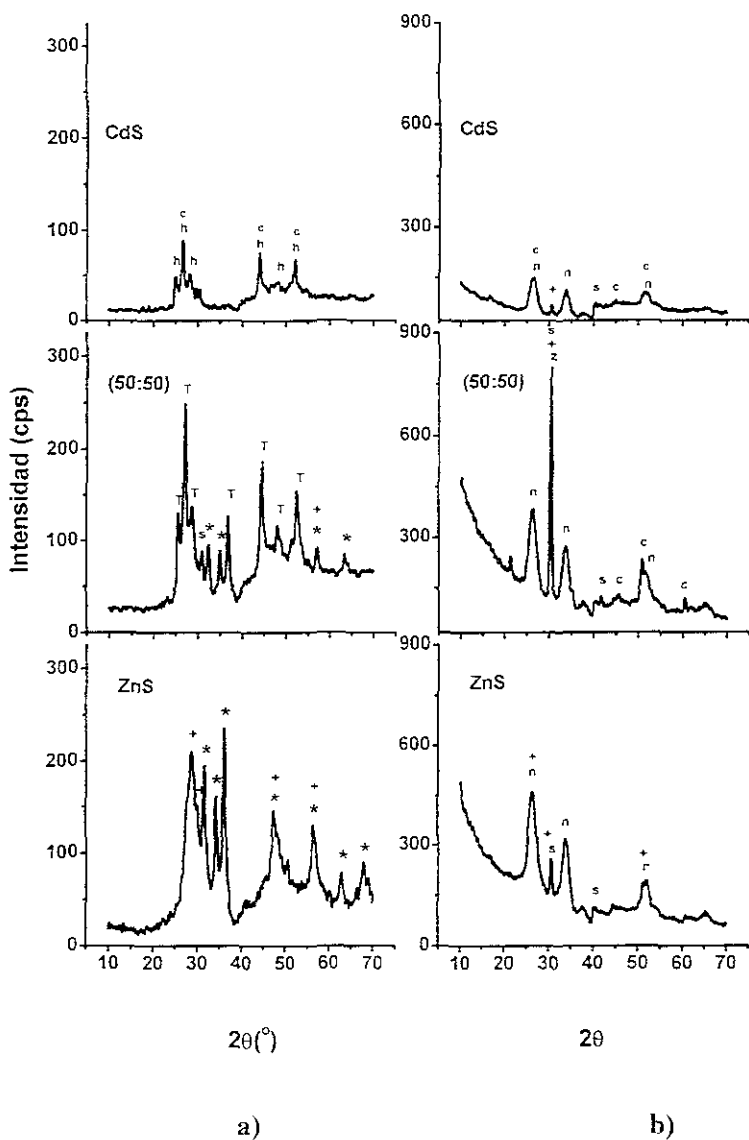


Figura 5.2. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las diferentes películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$: a) policristalinas, b) nanoestructuradas. Así mismo se definen los compuestos hallados en estas películas: CdS (hawleyita = c); CdS (grenockita = h). ZnO (zincita = *). ZnS (Wurtzita 2H y 8H = +); Substrato (ITO = s); $\text{Zn}_9\text{Cd}_1\text{S}$ (sulfuro de zinc-cadmio = z); $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$ (sulfuro de cadmio zinc = T); SnO_2 (Casiterita = O)

Capítulo 5

5.3.3.- Mediciones de Corriente- Potencial.- En la figura 5.3 se muestra la respuesta típica voltamperométrica en condiciones de oscuridad e iluminación, correspondientes a las películas de $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ policristalinas y nanoestructuradas, en el sistema de $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ pH=9. Es importante mencionar que el intervalo de sobrepotencial estudiado fue diferente, dependiendo del tipo y composición de cada película.

Como puede verse de la figura 5.3 se requieren dos intervalos de potencial bien definidos para las películas policristalinas y nanoestructuradas. La estabilidad (poca corriente bajo oscuridad) de las películas policristalinas es superior a potenciales más negativos, mientras que en las películas nanoestructuradas son inactivas a potenciales más positivos. En todas las películas estudiadas, el inicio de la corriente catódica sigue la tendencia a potenciales más negativos a mayores concentraciones de CdS, no obstante sean policristalinos o nanoestructurados.

Las mediciones de fotocorriente evidencian una vez más, el comportamiento de fotoanodo esperado de las películas tipo n y son consistentes con las propiedades ópticas de estas películas, excepto para las películas policristalinas de ZnS. El gran corrimiento hacia el azul en el umbral de absorción de los materiales CdS y (50/50) nanoestructurados causa poca respuesta bajo iluminación con luz blanca. La pequeña respuesta observada en la película nanoestructurada de CdS indica que la formación de la película se lleva a cabo, y que las mediciones fotoelectroquímicas son más efectivas que las técnicas de caracterización previas para separar el efecto de la matriz de SnO_2 .

Capítulo 5

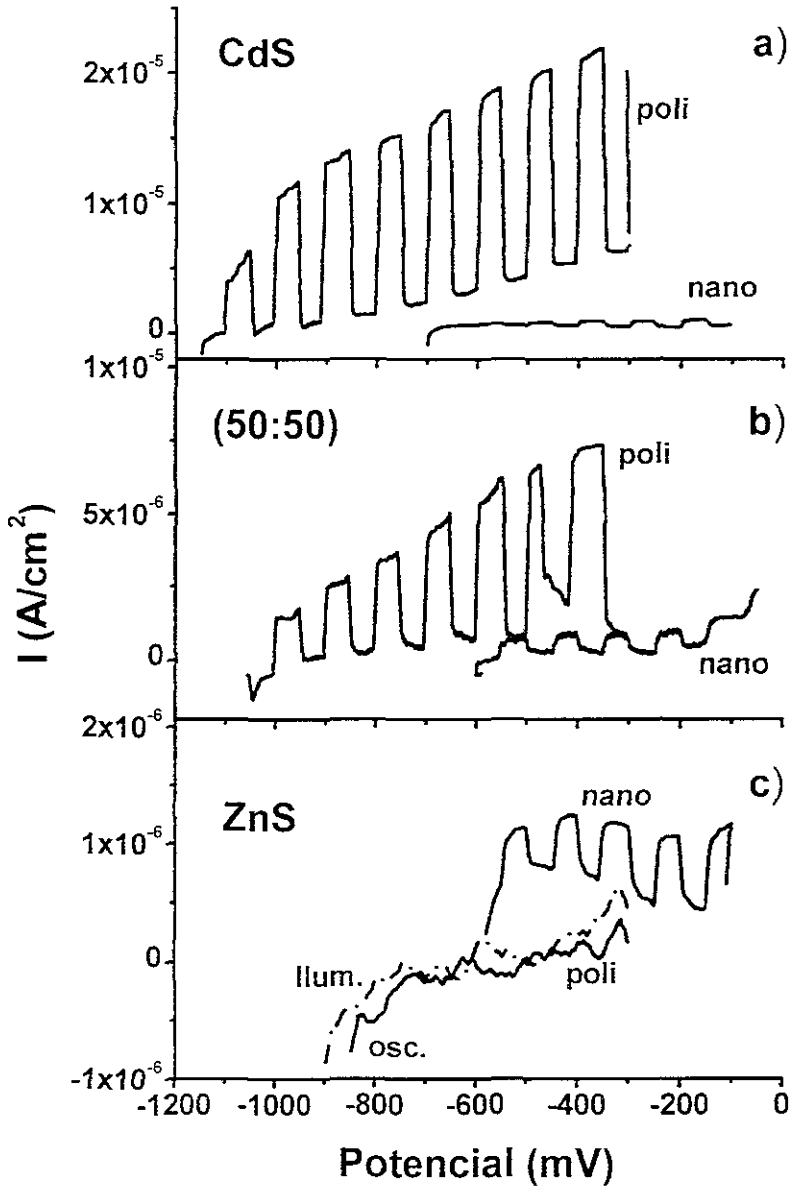


Figura 5.3.- Curvas voltamperometricas en oscuridad e iluminación de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ de las películas nanoestructuradas y policristalinas

Capítulo 5

Para el caso de la nanopelícula de CdS, tanto en el barrido directo como en el inverso bajo iluminación de luz blanca, no se observa mucha fotocorriente en todo el intervalo de sobrepotencial estudiado. Esto es congruente con la caracterización óptica de la película, en donde hay un corrimiento substancial hacia el azul del umbral de absorción. Se puede decir que esta nanopelícula es estable electroquímicamente a potenciales anódicos y que su potencial de banda plana es mucho más positivo que su contraparte policristalina. Esto probablemente es un efecto de la gran área superficial de la nanopelícula. La película policristalina responde mejor a la luz visible (menor E_g) y presenta descomposición a los potenciales de trabajo de la nanoestructura. El comportamiento de las películas de ZnS es un enigma. Bajo iluminación, la respuesta de las películas ZnS y compuestas siguieren una igual respuesta. La presencia de ZnO en el material policristalino (ausente en las nanoestructuradas) puede interferir con el comportamiento fotoelectroquímico de ZnS.

5.3.4.- Mediciones de Mott-Schottky (M-S).- En la figura 5.4 se muestran los gráficos de $1/C^2$ vs sobrepotencial, correspondiente a los diferentes fotoelectrodos (policristalinos figura 5.4a y nanoestructurados figura 5.4b). Las curvas de las películas policristalinas (mostradas en la figura 5a) presentan comportamientos lineales para los sistemas binarios, y al ser extrapoladas e intersectar al eje de potenciales, lo hacen a valores muy negativos ($V_{fb}(ZnS) = -2.2V$ vs. SSE; $V_{fb}(CdS) < -2.2V$ vs. SSE). por el contrario, la película compuesta policristalina muestra dos regiones lineales. La porción más anódica tiende pendientes similares a la de los compuestos binarios y muy probablemente refleja la concentración de impurezas del material semiconductor. La región lineal a potenciales más catódicos da $V_{fb} \approx -1.1V$ vs SSE. Esta región es quizás la más afectada por otros efectos no considerados en el modelo Mott-Schottky (recombinación, estados de superficie, V_{it} , etc). En lo referente a los sistemas nanoestructurados se observa en la figura 5.4b que la nanoestructura correspondiente a CdS presenta valores muy altos de $1/C^2$, y que estos valores cambian muy poco con el sobrepotencial (la gráfica insertada va de 4.2×10^{11} a 5×10^{11}). Por otro lado las películas nanoestructuradas de ZnS y (50/50) tiene valores menores de $1/C^2$, además de tener un comportamiento lineal en algunos intervalos de sobrepotencial. La intersección de la parte lineal da como $V_{fb} \approx -0.8V$ vs SSE para la película nanoestructurada de ZnS y $-1.6V$ vs SSE para la película (50/50) (ver tabla 5.2). Estos valores son significativamente más positivos para

Capítulo 5

el ZnS nanoestructurado que para el policristalino, y más negativos para la película compuesta nanoestructurada que para la policristalina. Es la carga (N_D) correspondiente a cada tipo de fotoelectrodo nanoestructurado. La gran diferencia entre el V_{fb} de las películas nanoestructuradas contradice los resultados de voltamperometría cíclica, donde el V_{fb} obtenido es muy similar en todos los sistemas nanoestructurados. Otra característica interesante es el hecho de que, en las medidas de capacitancia, las intersecciones claras con el eje de potencial (aquellas que no requieren extrapolación) corresponden a películas con mucha actividad en la curva I-V en condiciones de oscuridad (películas activas o inestables). Es decir el modelo Mott-Schottky parece estar muy limitado en las películas aquí estudiadas, quizás por la naturaleza casi intrínseca del material que no permite la formación de campos eléctricos bien definidos, o por el rango de frecuencias utilizadas en su determinación.

Es importante señalar que en los sistemas policristalinos el potencial de banda plana sigue la tendencia esperada de potenciales más catódicos a mayor contenido de CdS. Esta tendencia parece mantenerse en los sistemas nanoestructurados. La mayor diferencia estribaría en que los sistemas policristalinos, con E_g claramente diferentes, las diferentes posiciones de la Banda de Valencia favorecerían los procesos de oxidación en compuestos ricos en CdS. En los sistemas nanoestructurados E_g es básicamente la misma (figura 5.1b), ligeramente mayor en la película CdS y las Bandas de Valencia difieren tan dramáticamente en una posición, por lo que la tendencia de mayor fotocorriente en CdS/ menor fotocorriente en ZnS se invierte en los sistemas nanoestructurados. Así mismo por la diferencia tan grande de las zonas de actividad de las películas policristalinas vs. nanoestructuradas, es altamente probable que diferentes reacciones de oxidación/reducción se lleven a cabo en ambas topografías

Capítulo 5

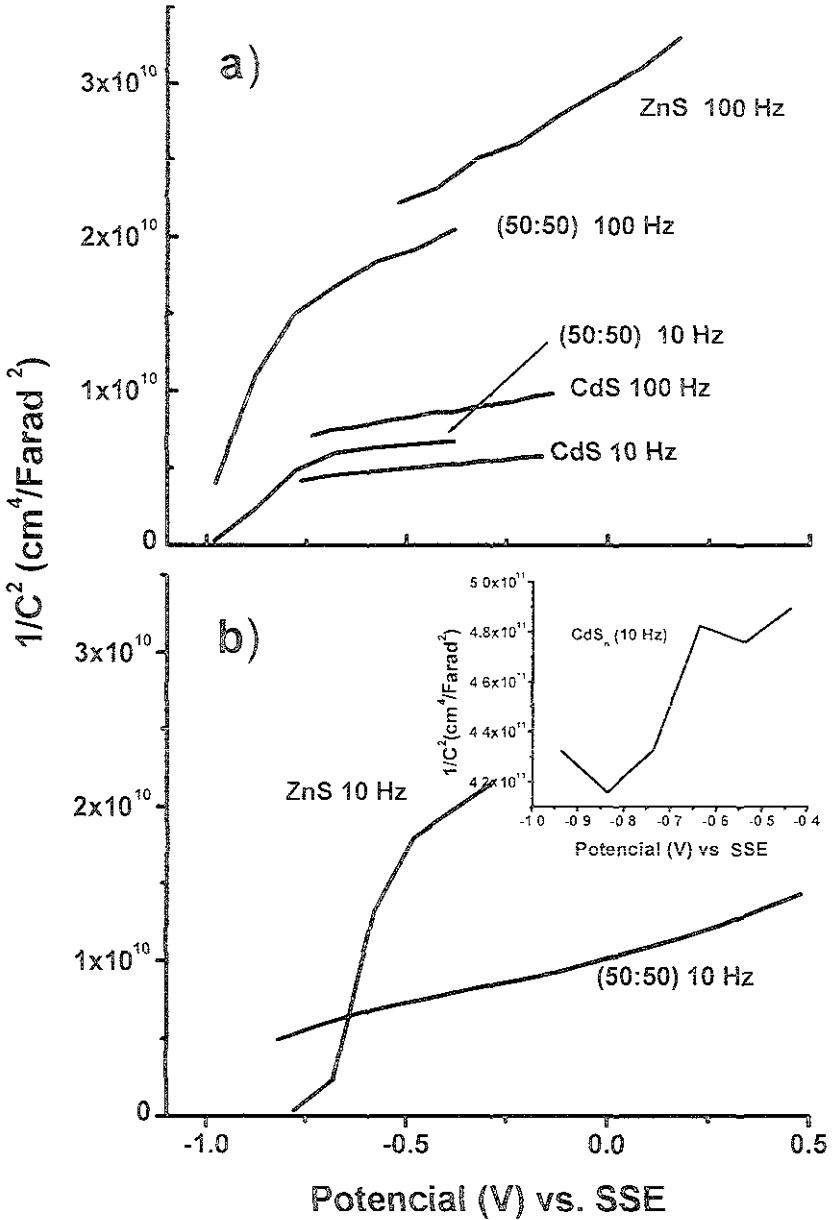


Figura 5.4.- Comparación de los Gráficos de $1/C^2$ vs. Potencial (Gráficos de Mott - Schottky) de las películas $(CdS)_x.(ZnS)_{1-x}$ a) Policristalinas, b) nanoestructuradas

Capítulo 5

Fotoelectrodo	Frecuencia (Hz)	V_{fb} (vs NHE)	N_D
CdS	10	-1.73	8.81×10^{17}
(50:50)	10	-0.828	3.78×10^{15}
ZnS	10	-0.2	5.29×10^{14}

Tabla 5.2.- Potencial de Banda plana V_{fb} y Número de portadores (N_D) para las diferentes películas nanoestructuradas.

5.3.5.- Mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Ya que la diferencia entre los sistemas policristalinos y nanoestructurados se espera en la densidad de estados de superficie, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica resulta muy útil en el estudio y comparación de estos sistemas

En la figura 5.5a y 5.5b se presenta la respuesta de impedancia en coordenada del plano complejo (Grafico de Nyquist) de las películas policristalinas y nanoestructuradas, respectivamente, en condiciones de oscuridad. Es claro que ninguna de estas películas tiene un verdadero comportamiento capacitivo que se manifestaría como una línea paralela al eje Z_{im} . Las películas policristalinas CdS y ZnS, así como la nanoestructurada compuesta tienen el más fuerte comportamiento capacitivo. En la figura 5.5a se observa en la película policristalina compuesta (50:50) el semicírculo típico de reacciones electroquímicas simples. Hay que recordar que en el sistema (50:50) policristalino, la reproducibilidad del comportamiento electroquímico de las muestras fue malo (debido a la mala calidad y poca adherencia de la película), de manera que la ilustrada en la figura 5.5a corresponde a una película de mala calidad, mientras que la presentada en la figura 5.3a a una de buena calidad. El comportamiento de las películas CdS y ZnS nanoestructuradas esta más relacionada a la naturaleza porosa de las películas que a la inestabilidad de las películas. La gran resistencia (Z_{real}) de la película CdS nanoestructurada, y su valor constante en un amplio rango de frecuencias indica baja conectividad entre las partículas y sugiere la ausencia de un campo

Capítulo 5

eléctrico fuerte (misma curva se obtiene bajo condiciones de iluminación). En cambio en la película ZnS nanoestructurada hay una menor resistencia y una mayor capacitancia (Z_{im}), indicando una película más uniforme donde toma lugar un mecanismo de transporte de carga combinado (difusión y deriva). La comparación de las películas policristalinas con las películas nanoestructuradas se puede obtener del análisis de la figura 5.5a y 5.5b. La impedancia real de la nanopelícula de ZnS es mayor que la de su contraparte policristalina, indicando contribuciones espaciales importantes debido a la mayor rugosidad/porosidad. Por el contrario, la impedancia de la nanopelícula compuesta es mucho mayor que la de su contraparte policristalina, y su carácter capacitivo mayor que la nanoestructura de ZnS. Esta alta impedancia está correlacionada con su estabilidad. El extraño comportamiento de la película nanoestructurada de CdS parece indicar varios procesos con energías de activación y/o tiempos de relajación diferentes. Es conveniente recordar que según la caracterización óptica, esta película sería la que menor tamaño de grano presentaría. Por lo baja intensidad del espectro de XRD de esta película, es también muy probable que el comportamiento de la matriz SnO_2 se note más en este sistema.

El análisis de los diagramas de Bode (figuras 5.6 y 5.7) arroja información complementaria a la obtenida en los diagramas de Nyquist. El gran valor del ángulo de fase y módulo de la impedancia, más su comportamiento a bajas frecuencias, indican un comportamiento altamente capacitivo en las películas ZnS, CdS policristalinas, pero particularmente la película compuesta nanoestructurada (a bajas frecuencias el ángulo de fase se aproxima a 90° en esta película). La naturaleza capacitiva de esta última película fue inesperada, y puede estar relacionada a la fase cristalina $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{S}$. La película nanoestructurada de ZnS también muestra valores del ángulo de fase altos ($\approx 80^\circ$) a frecuencias medias. A frecuencias menores sufre un decremento del valor del ángulo de fase indicando la influencia de elementos resistivos (sugiriendo quizás que la impedancia de la difusión llega a ser importante debido a la naturaleza porosa de la película). Por otro lado, la película policristalina (50/50) tiene el máximo ángulo de fase bien definido, típico de una reacción electroquímica simple (circuito equivalente Randles). La película nanoestructurada de CdS muestra un máximo comportamiento capacitivo (todavía muy alejado de 90°) a altas frecuencias y paulatinamente dicho comportamiento se transforma en resistivo a bajas frecuencias. La figura 5.6a permite concluir que es menor el rango de frecuencias en que la

Capítulo 5

impedancia de las películas binarias policristalinas está determinada por elementos capacitivos, estando mejor definido este rango de frecuencia en los sistemas nanoestructurados ZnS y (50:50). Por último la figura 5.7 corrobora lo elucidado de las figuras 5.5 y 5.6, indica con mayor claridad la poca dependencia con la frecuencia del módulo de Z de la nanopelícula de CdS. Es decir, a ninguna frecuencia esta película puede describirse como un resistor o capacitor, pero ciertamente parece predominar el carácter resistivo de la misma.

Capítulo 5

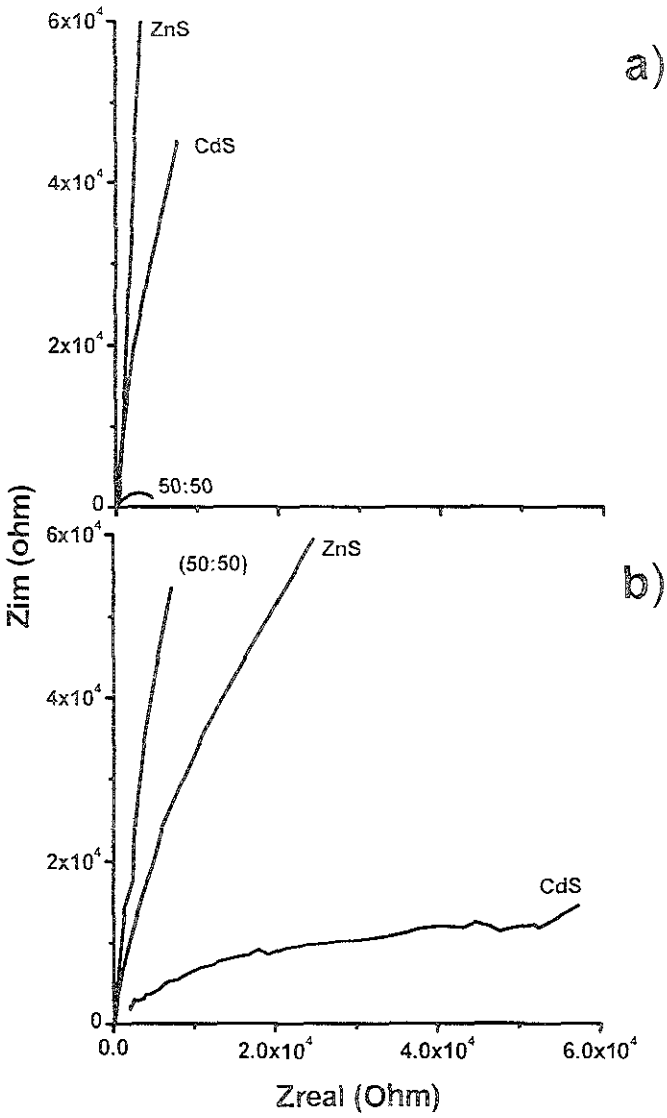


Figura 5.5.- Comparacion de las curvas de Nyquist (Z_{im} vs Z_{re}) de las películas $(CdS)_x.(ZnS)_{1-x}$ en oscuridad; a) sistemas policristalinos. b) sistemas nanoestructurados

Capítulo 5

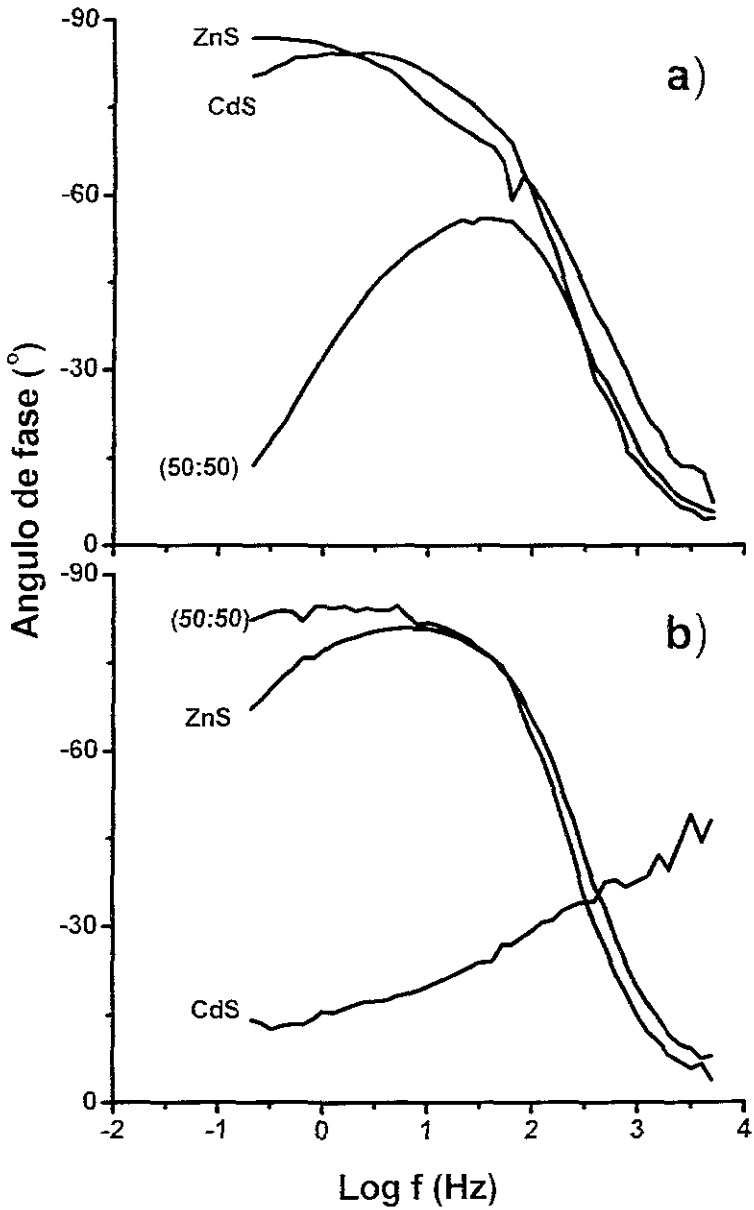


Figura 5.6.- Comparación de las curvas de Bode (ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia) de las películas (CdS)_x:(ZnS)_{1-x} en oscuridad: a) sistemas policristalinos; b) sistemas nanoestructurados.

Capítulo 5

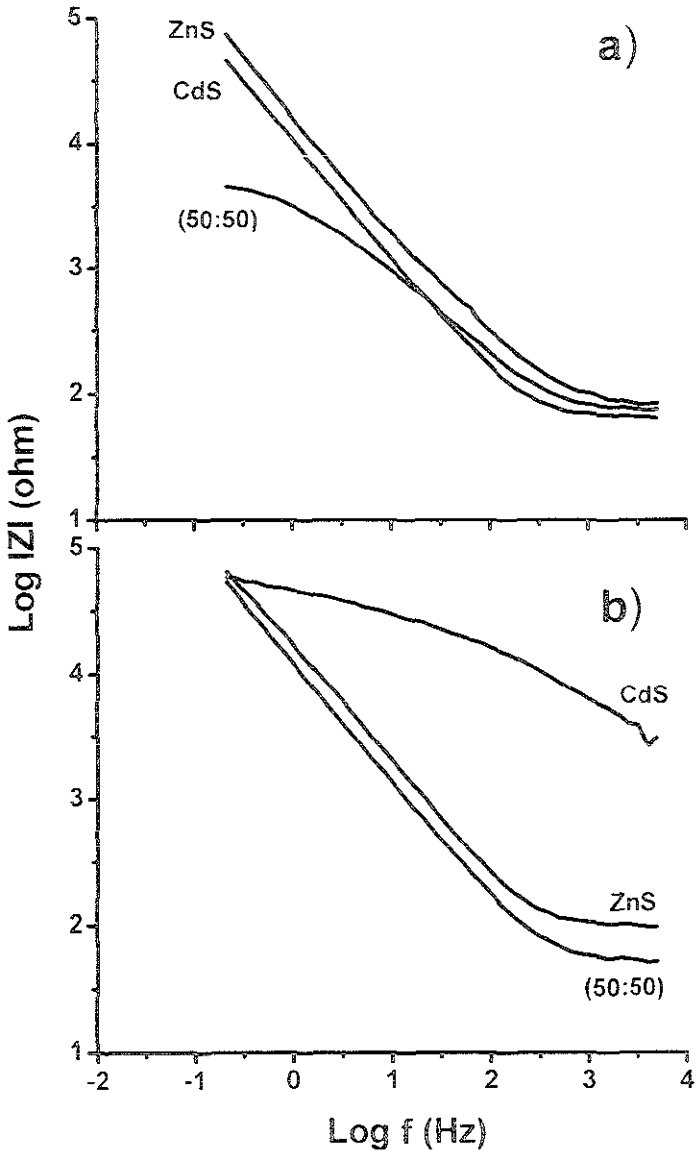


Figura 5.7.- Comparacion de las curvas de Bode (logaritmo de la impedancia |Z| vs logaritmo de la frecuencia) de las peliculas (CdS)_x(ZnS)_{1-x} en oscuridad. a) sistemas policristalinos, b) sistemas nanoestructurados

Capítulo 5

Con la finalidad de poder describir los procesos involucrados en las diferentes respuesta de impedancia, se realizó el ajuste de los datos experimentales con circuitos equivalentes, mediante el programa Equivert de Boukamp [24]. Los resultados del ajuste se presentan en la tabla 5.3. Los circuitos que mejor se ajustan a los resultados experimentales se muestran en la figura 5.8

Bajo oscuridad	Policristalino				Nanoestructurado		
	R_1 (ohm)	$R_2 \times 10^{-4}$ (ohm)	EFC_1/n $\times 10^6$ (S) ⁿ	EFC_2/n $\times 10^6$ (S) ⁿ	R_t (ohm)	$R_2 \times 10^{-4}$ (ohm)	EFC_t $\times 10^6$ (S)
CdS	66.4	87	11.8 / 0.93	5.02 / 0.94	5520	6	0.7 / 0
(50:50)	68.6	0.5	44.5 / 0.75	-	53	-	14.7 / 0
ZnS	81	660	3.1 / 0.98	142 / 0.98	99	1.86	9.4 / 0

Tabla 5. 3.- Valores de los elementos de los circuitos equivalentes que representan a los sistemas policristalinos y nanoestructurados

Capítulo 5

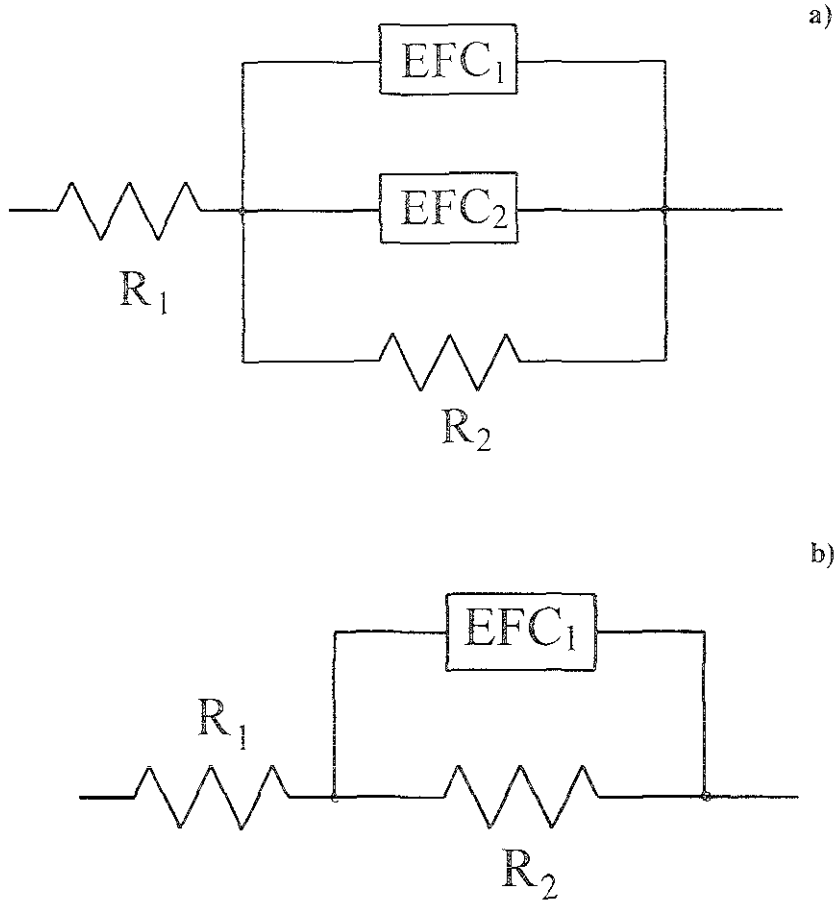


Figura 5.8.- Circuitos que modelan el comportamiento de las películas de $(CdS)_x.(ZnS)_{1-x}$ a) películas policristalinas estables. b) películas nanoestructuradas

Analizando la figura 5.8 y la tabla 5.3, se observa que las películas nanoestructuradas requieren de un solo elemento de fase constante para simular la respuesta de impedancia, mientras las películas policristalinas estables requieren de dos. A priori se esperaba que los sistemas nanoestructurados tuvieran elementos en el circuito, sensibles a su gran área superficial (un capacitor o resistor asignado a los estados de superficie). La presencia de un sólo capacitor en la respuesta EIS de los sistemas nanoestructurados parece validar la hipótesis

Capítulo 5

de que el mecanismo de transferencia y separación de cargas en estos sistemas se hace en ausencia de un campo eléctrico, es decir en condiciones de banda plana. Bajo este escenario, la comparación de R_2 (poli vs. nano) se interpretaría como los procesos de recombinación. La transferencia de carga a través de estados de superficie es más fácil en los sistemas nanoestructurados, y la comparación de R_1 como la resistividad de las películas nanoestructuradas es muy alta debido a la porosidad y poca conectividad de las mismas. Por otro lado la comparación de los capacitores no es trivial. En la película de CdS dos capacitores bien definidos en el material policristalino, que probablemente reflejan la zona de agotamiento del lado del semiconductor y la contribución de la capa de Helmholtz o estados de superficie (formación de óxidos), se convierten en un elemento de fase constante que por sus características ($n=0.6$) y pequeña magnitud es probablemente representativo de procesos difusivos en el sólido. Algo similar sucede en la película de ZnS, sin embargo en este material uno de los capacitores de la película policristalina (el asociado a C_{11} o C_{33}) puede en consecuencia de la fase de ZnO formada durante el sinterizado. La similitud entre los valores de EFC_1 para el ZnS policristalino y nanoestructurado permite confirmar la observación de que en ambos materiales el tamaño de grano no es muy diferente, además de deconvolucionar las contribuciones del sulfuro y óxido en la película policristalina. Por último, las películas compuestas difieren principalmente en el elemento de fase constante. En la película policristalina la muestra escogida es inestable y por lo tanto el elemento de fase constante es representativo de fenómenos difusivos de los productos de reacción. Por el contrario, el elemento de fase constante en la película nanoestructurada es debido a la carga de la doble capa y/o a los estados de superficie.

5.4.- CONCLUSIONES

En este capítulo se comparan las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de películas elaboradas por serigrafía y sinterizado de CdS, ZnS y (50/50), con las propiedades de películas nanoestructuradas análogas, elaboradas por depósito químico en sustratos modificados de SnO_2 . Debido a las características de ambos procesos de depósito, el sistema policristalino compuesto consistió de una película heterogénea formada por un compuesto ternario rico en Cd, además de calcogenuros remanentes y fase de óxidos. Por otro lado, la película nanoestructurada compuesta fue una película homogénea formada

Capítulo 5

principalmente de un compuesto ternario rico en Zn con alta cristalinidad. Las diferencias en la composición y en la microestructura causo importantes diferencias en las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de estas películas. El ancho de bandas prohibidas de las películas nanoestructuradas fueron sensiblemente mayores a los materiales policristalinos, originando fotocorrientes más bajas bajo iluminación. El intervalo de potencial en el cual la actividad electroquímica de las películas fue cercana a cero, difirió ampliamente en ambas películas policristalinas y nanoestructuradas. Esto significa que diferentes procesos redox están tomando lugar y se requieren más estudios para comprender las formas de cómo contribuir a una mejor fotocatalisis para producir de hidrógeno. Hasta ahora la calidad, adherencia, homogeneidad y estabilidad química/electroquímica de sistemas nanoestructurados son superiores a las películas policristalinas.

Capítulo 6

“PRONÓSTICO DEL USO DE PELÍCULAS COMPUESTAS DE $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ EN PROCESOS FOTOELECTROLITICOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”

6.1.- RESUMEN Y PRONÓSTICO

En los diversos capítulos que conforman esta tesis se presentaron las propiedades ópticas, estructurales y electroquímicas de las películas $(\text{CdS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ elaboradas por los métodos de serigrafía y de baño químico modificado para la formación de nanoestructuras. En la elaboración de las películas se tuvo como objetivo cubrir áreas grandes a bajo costo. Esto llevo a la elección del aire como la atmósfera de sinterizado de las mismas, ya que ambientes inertes como el N_2 y el Ar encarecen el costo de fabricación de los electrodos

El capítulo 3 indica que bajo las condiciones de preparación de las películas policristalinas, solo una pequeña fracción de ZnS (menos del 10 %) se incorpora en la estructura cristalina del CdS formando el compuesto ternario $(\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{S}$, lo demás se encuentra en forma de compuestos binarios y óxidos segregados. Esto trae como consecuencia una microestructura heterogénea, y una fuerte contribución de estados de superficie. En particular, la inestabilidad química en medios alcalinos de la fase segregada de ZnO debilita al electrodo. Esto es, su disolución deja expuesta la interfase sustrato/semiconductor ocasionando el desprendimiento del material. En medios ácidos, el ZnO es estable, por lo que se concluye que los fotoelectrodos elaborados por serigrafía y sinterizados en aire, tienen un pronóstico más favorable si la producción fotoelectrolítica de hidrogeno ocurre en medios ácidos. De toda la serie estudiada, el sistema (80:20) es el que tiene mayor reproducibilidad, mientras que el mayor contenido de ZnS hace al sistema (50:50) muy sensible a las variables de formación de óxidos (humedad y flujo de aire, tamaño de la partícula, estrés debido al pulverizado, etc.). Cabe mencionar que segun la literatura, la mezcla 50 % en peso de semiconductores de CdS y ZnS en emulsion es la que mejor funciona en la producción fotoelectrolítica de hidrógeno.

Dado que la inestabilidad química de las películas no es deseable, y con la intención de no encarecer el método de elaboración, se procedió al dopado con silicio para mejorar la microestructura del material durante su sinterizado en aire. En el capítulo 3 se reporta el efecto del dopado con silicio en las propiedades estructurales, ópticas y electroquímicas de las

Capítulo 6

películas $(\text{CdS})_{1-x}(\text{ZnS})_x/\text{Si}$, a dos niveles de dopado (4 y 8 % con respecto a la suma de masas de CdS y ZnS). De los resultados de este capítulo se concluye que, en general, el dopado ayuda a tener un aumento en la fotocorriente, y sobre todo se gana estabilidad, pues películas que sin dopar no eran estables ((60:40), (50:50)), con el dopado se volvieron estables ((50:50:4), (60:40:4), aparte de que las que ya eran estable lo siguen siendo con el dopado ((80:20:4), y (80:20:8)). Se concluye, además, que para la producción de hidrógeno en medios alcalinos el dopado con silicio es una solución más viable y económica, que evitar la formación de óxidos durante el sinterizado con el uso de gases inertes (N_2 y Ar).

Por último en el capítulo 5 se compararon los materiales policristalinos y los nanoestructurados. En los materiales nanoestructurados las diferencias en composición y en microestructura son notables. Asimismo, el ancho de banda prohibida de las películas nanoestructuradas es sensiblemente mayor que en los materiales policristalinos, originando fotocorrientes más bajas que sus análogas policristalinas bajo iluminación con luz blanca. Por otro lado la estabilidad electroquímica de los sistemas nanoestructurados es superior a las de las películas policristalinas, como una consecuencia de su mayor área superficial. El pronóstico de los sistemas nanoestructurados en la producción fotoelectrolítica de hidrógeno es muy bueno si se usa combinado con sistemas de concentración de luz ultravioleta.

6.2.- TRABAJOS FUTUROS

En futuros trabajos se recomienda mejorar la adherencia de las películas con el uso adecuado de fundentes y/o compuestos bifuncionales que promueven enlaces covalentes o electrostáticos con los sustratos de interés. Las matrices poliméricas pudieran ser una buena alternativa siempre y cuando no se deterioren con la radiación ultravioleta y se garantice que el material compuesto está por arriba del punto de percolación. Por otro lado, el estudio de sistemas con silicio y hornados en atmósferas inertes deberá ser analizado, particularmente para poder comparar de forma más conclusiva los sistemas en emulsión reportados en la literatura, con los sistemas de película delgada de interés en el CIE. En esta tesis dicha comparación tuvo la inconveniencia de la presencia y reactividad química de los óxidos. El dopado con silicio tipo n, en lugar del silicio intrínseco utilizado en esta tesis, también pudiera redundar en mejores propiedades eléctricas y por ende mayores rendimientos fotoelectrolíticos de producción de hidrógeno.

Capítulo 6

Finalmente, por la gama de nuevas propiedades que presentan las nanopartículas, las películas nanoestructuradas constituyen sistemas interesantes desde el punto de vista fundamental. Se recomienda que en futuros trabajos se elaboren películas compuestas ricas en CdS, como complemento a lo reportado en esta tesis. Aquí, la preparación con tiempos iguales de inmersión dio como resultado materiales ricos en zinc, ya que la cinética de depósito del CdS resultó mucho más lenta que la del ZnS.

ANEXO I

CÁLCULO DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA

La interfase semiconductor electrolito puede ser simulada eléctricamente por dos capacitores en serie: un capacitor corresponde al espacio de carga del electrolito cercano a la superficie del semiconductor, denominado capa de Helmholtz o doble capa, y por ende el capacitor se denomina (C_H), y el otro capacitor (C_{SC}) es la región de carga del semiconductor denominada también región de agotamiento (C_{SC}) [18]. Ya que estos dos capacitores están en serie y $C_{SC} \ll C_H$, entonces la capacitancia total se aproxima a C_{SC} . El ancho de la región de agotamiento depende del potencial aplicado y va a cero en el potencial de banda plana, mientras que la capacitancia de la unión va a infinito. El modelado de uniones con barrera shottky ideales da como resultado que C^{-2} varíe linealmente con el potencial aplicado. Este modelo también es aplicable en uniones semiconductor electrolito [19]

Cuando no existe región de agotamiento y por lo tanto no hay campo eléctrico que separe los pares electrón - hueco fotogenerados, la fotocorriente debería ir a cero debido a la fuerte recombinación de los portadores. La diferencia entre obtener el potencial de banda plana de mediciones de fotocorriente y de capacitancia es el factor $\Delta\phi_i$; mismo que aparece únicamente con electrones en movimiento (metodo de la fotocorriente y que tiende a dar barreras más chicas y/o valores de potencial de banda plana más chicos. La existencia de centros de recombinación o estados de superficie en la brecha de banda del semiconductor también afecta de manera diferente los modos de almacenamiento (capacitancia) o transferencia de carga (corriente), por lo que se recomienda que se usen ambos métodos de forma complementaria

La ecuación de Mott Shottky que relaciona la capacitancia con la diferencia de potencial entre la superficie y el volumen del semiconductor [12] es la siguiente

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon N_D} \left(V - V_{th} - \frac{kT}{e} \right)$$

En donde C es la capacitancia, V el potencial aplicado, V_{th} el potencial de banda plana, ϵ_0 la permitividad del vacío, ϵ la constante dieléctrica del semiconductor, e la carga del

electrón. N_D la concentración de iones aceptores o donadores, kT/e el voltaje térmico igual a 0.0259 V a 300 K.

Separando la ecuación anterior:

$$C^{-2} = \frac{2V}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V_{fb} + \frac{kT}{e} \right)$$

Relacionando esta última ecuación a una recta $Y = mx - b$, en donde

$$Y = C^{-2}$$

$$m = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D}$$

$$X = V$$

$$b = \frac{-2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(V_{fb} + \frac{kT}{e} \right)$$

Por lo tanto para el cálculo del número de portadores se asume que todas las impurezas están ionizadas $N_D = n$, utilizando la siguiente relación para encontrar N_D :

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e m}$$

REFERENCIAS

- [1].- M. Steinberg, H. C. Cheng. "Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production From Fossil Fuels", International Journal of Hydrogen Energy, 14 (11), 797, 1989
- [2].- G.E. Beghi. "A Decade of Research on Thermochemical Hydrogen at Joint Research Center, ISPRA". International Journal of Hydrogen Energy, 11(12), 761, 1986
- [3].- A. Fujishima and K. Honda. Bull Chem Soc. Japan . 44, 1148. 1971
- [4].- L.G. Arriaga Hurtado "Preparación y Caracterización de Fotoelectrodos Para la Producción de Hidrógeno Mediante Fotoelectrólisis". Tesis de Maestría CIE-UNAM, (Octubre de 1998)
- [5].- L.G. Arriaga, A.M. Fernández, P.J. Sebastián. "Preparación y Caracterización de Fotoelectrodos para la Producción de Hidrógeno", Memorias del ANES, Chihuahua 1997
- [6].- Richard E. Racheleau y Erick Miller. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 22, No 8. (1997)
- [7].- Ma. Claudia Roldan Ahumada. "Suspensiones de CdS-ZnS y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ y Películas Delgadas de $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$." Tesis de Licenciatura. CIE-UNAM (2000).
- [8].- Lasia Andrzej. "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", Department de Chimie. Université de Sherbrooke. Sherbrooke Québec, J1K2R1
- [9].- Bard A J. "Photoelectrochemical devices for solar conversion", Science 207, 139. (1980)
- [10] León López E G., "Principios fundamentales de los dispositivos semiconductores", Limusa, México (1996)
- [11] - Cardón F., Gomes W.P. and Dekeyser W., "Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion" Plenum Press, New York, (1981).
- [12] - Gratzel M., "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis Academic Press, New York, (1983)
- [13] - Gerischer H., "Electroanalytical Chemistry Interfase", Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58, 263, (1975)
- [14].- Bard A.J. and Wrighton, M.S., "A model of electrode stability", J Electrochem Soc., 124, 1706, (1977).

- [15].- T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda and K. Kohayakawa. Suppression of surface dissolution of CdS photoanode by reducing agents, *J Electrochem. Soc.*, 124, 719 (1977).
- [16].- Watanabe T., Fujishima A And Honda. "Photoelectrochemical Reactions at SrTiO₃ Single Crystal Electrode", *Bull Chem Soc.*, 49, 355, (1976).
- [17].- Bolts and Wrighton M.S. "Correlation of Photocurrent-Voltage Curves with Flat Band Potential for Stable Photoelectrodes for the Photoelectrolysis of Water", *J. Phys. Chem.*, 80, 2641, (1976).
- [18].- Vij A.K., "Electrochemistry of Metals and Semiconductors". Decker, New York. (1973).
- [19].- Butler M.A. and Ginley D.S. "Review Principles of Photoelectrochemical, Solar Energy Conversion", *J. Mat., Sci.*, 15, 19. (1980)
- [20].- R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson. "Instrumental Methods in Electrochemistry". Ellis Horwood, Chichester. (1985).
- [21].- C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response analysis". Solartron Instrument Group. SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Farnborough, Hants, U.K. (1980).
- [22].- D.D. Macdonald and M.C.H McKubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", *ASTM Spec. Tech. Publ STP 727*. (1981)
- [23].- M.C.H McKubre and D.D Macdonald, "Electronic Instrumentation for Electrochemical Studies. In A Comprehensive Treatise of Electrochemistry " (J. O'M. Bockris, B.E. Conway and E. Yeager, eds), Plenum, N.Y (1984).
- [24].- Boukamp, A. Bernard, "Equivalent Circuit", user's manual, second revised edition (1988).
- [25].- R. Varma, J.R. Selma, "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes", Wiley Interscience Pub., N.Y. (1991).
- [26].- S. Goldman, "Transformation Calculus and Electrical Transients", Vol. 1, Prentice-hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1950
- [27].- T. Gruszecki, B. Holmstrom, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 31, 227-234 (1993).

- [28] - N Kakuta, K.H Park, M.F Finlayson, A Ueno, A J Bard, A Campion, M A Fox, S.E. Webber and J.M. White, *J. Phys Chem.* 89, 732 (1985)
- [29].- N Kakuta, K H Park, M F Finlayson, A J Bard, A Campion, M A. Fox, S.E Weber and J.M. White, *J. Phys. Chem* 89, 5028 (1985)
- [30].- J.F Reber and M Rusek, *J Phys Chem* 90, 824 (1986).
- [31].-H C. Youn, S. Baral and J.H. Fendler, *J Phys. Chem* 92, 6320 (1988)
- [32] - J. Sabaté, S. Cervera-March, R. Simarro and J Giménez, *Int. J. Hydrogen Energy* 15, 115-124 (1990)
- [33] - G. Chandra De, A Mohan Roy and S Serkhar Bhattacharya, *Int J. Hydrogen Energy* 21, 19-23 (1996)
- [34].- M. Subrahmanyam, V.T Supriya and P Ram Reddy, *Int J Hydrogen Energy* 21, 99-106 (1996).
- [35].- T M Razykov, *Solar Energy Materials* 12, 233-238 (1985).
- [36].- S. Fu, T Wu and M Houng, *Solar Energy Materials* 12, 309-317 (1985)
- [37].- K.C Park and H B. Im, *J. Electrochem Soc* 135, 993-997 (1988)
- [38] - V. Kumar, V. Singh, S K Sharma, T.P Sharma, *Optical Materials* 11, 29-34 (1988)
- [39].- T. Sato, K. Masaki, I Yoshioka and A Okuwaki, *J Chem Tech And Bio Tech* 58, 315 (1993)
- [40] - S. Hotchandani and P V Kamat, *J Phys Chem* 96, 6834 (1992)
- [41].- J van de Lagemaat, N G Park and A J Frank, *J. Phys Chem. B* 104, 2044 (2000)
- [42].- Z. Hens and W.P. Gomes, *J Phys Chem B* 103, 130-138 (1999).
- [43].- N. Buhler, K Meier and J F reber, *J Phys Chem* 88, 3261 (1984)
- [44] - M Matsumura, Y Saho and H Tsubomura, in *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, E Pelizzetti and N. Serpone, Eds (NAIO ASI Scires C, Vol 174, pp 581-591, D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, (1986).
- [45].- Ohta T , (1979) "Solar - Hydrogen Energy Systems", Yokohama National University, Japan.
- [46].- J. Rabani, *J Phys Chem* 93, 7707 (1989)
- [47].- P V. Kamat, *Langmuir* 1 608, (1985)