



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE UNA INTERFASE  
SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO FORMADA DURANTE  
EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO  
MEDIANTE FOTOELECTRÓLISIS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUÍMICA)

PRESENTA

**MES. LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO**

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

JUNIO 2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

*A mi esposa Magali por su gran amor y paciencia, ya que  
no es fácil lidiar con alguien tan necio*

*A mis padres Ofelia y Ernesto por su apoyo y comprensión  
durante estos años de estudio*

*A mi hermana Itzel por su apoyo y cariño*

---

---

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Arturo Fernández por su gran apoyo, amistad y confianza en la realización de este trabajo doctoral.

Al Dr. Ignacio González de la UAM-I, por su tiempo dedicado a esta investigación, y a sus valiosos comentarios a cerca de la tesis.

A los estudiantes del laboratorio de electroquímica de la UAM-I, por su gran ayuda en la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Al Dr. Ulises Cano del IIE por su apoyo en la discusión de resultados.

Al Dr. Omar Solorza del CINVESTAV-IPN por el apoyo brindado en la caracterización de materiales.

Al Ing. Oscar Gómez Daza del Centro de Investigación en Energía por la ayuda en la preparación de las películas.

A mis amigos del CIE-UNAM y del IIE.

A mis sinodales: Dr. Santhamma Nair Mailepalli Thankamma por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis, al Dr. Joan Genescá Llongueras, Dra. Silvia Castillo Blum, Dr. Ulises Cano, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dr. Omar Solorza Feria y al Dr. Ignacio González Martínez.

A CONACYT y a DGEP por su apoyo económico durante la realización del doctorado.

Al proyecto de CONACYT clave 27956-U, al proyecto PAPII-UNAM INI105399 y al posgrado de la Facultad de Química por su apoyo en la participación de congresos internacionales.

Al Centro de Investigación en Energía por el apoyo en mi estancia doctoral.

---

---

## ÍNDICE

PREFACIO .....	I
OBJEIVO .....	V
ABSTRACT .....	VI
RESUMEN .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	XII
LISTA DE TABLAS .....	XVII
NOMECLATURA .....	XIX

### CAPITULO 1 "INTRODUCCIÓN"

1.1 Celdas fotoelectroquímicas .....	1
1.1.1 Tipos de celdas fotoelectroquímicas en investigación .....	3
1.2 Propiedades eléctricas y ópticas de materiales semiconductores .....	4
1.2.1 Propiedades ópticas .....	10
1.3 Celda fotoelectrolítica .....	13
1.3.1 Estabilidad .....	15
1.3.2 Potencial de banda plana .....	16
1.3.3 Brecha de energía .....	17
1.3.4 Eficiencia cuántica .....	18

### CAPITULO 2 "DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA (Cd,Zn)S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>"

2.0 Propiedades del CdS y ZnS .....	19
2.1 Interacción del CdS con electrolitos .....	20
2.2 Reacción bajo iluminación en el sistema CdS/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	20
2.3 Interfase (Cd, Zn)S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	21

2 3 1	Modelo teórico de una interfase semiconductor-electrolito.....	21
2.4	<b>Interfase (Cd, Zn)S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en el cuasiequilibrio</b> .....	36
2 5	<b>Transferencia de carga bajo iluminación</b> .....	39

**CAPITULO 3 “DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS, ÓPTICAS Y FOTO ELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y (Cd,Zn)S”**

3 1	<b>Preparación de fotoelectrodos (Cd,Zn)S</b> .....	43
3 1 1	Preparación de polvos de CdS y ZnS.....	43
3 1 2	Preparación de películas por serigrafía .....	44
3 1 3	Preparación de fotoelectrodos .....	44
3.2	<b>Propiedades eléctricas</b> .....	45
3.2.1	Resistividad .....	45
3.2.2	Resultados y discusión .....	46
3 3	<b>Estructura y morfología</b> .....	48
3.3 1	Difracción de rayos-x .....	48
3.3 1 1	Resultados y discusión .....	48
3.3 2	Microscopía de barrido electrónico .....	50
3.3.2 1	Resultados y discusión .....	50
3 4	<b>Propiedades ópticas</b> .....	52
3 4 1	Resultados y discusión.....	52
3 5	<b>Características de fotocorriente y cronoamperometría</b> .....	57
3.5.1	Fotocorriente .....	57
3.5.1.1	Resultados y discusión .....	58
3.5.2	Cronoamperometría .....	61
3.5.2.1	Resultados y discusión .....	61

**CAPITULO 4 “CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”**

4 1	<b>Voltamperometria</b> .....	64
4 1 1	Resultados y discusión.....	65
4 2	<b>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)</b> .....	66
4 2 1	Errores en medidas experimentales de EIS .....	68
4 2 2	Resultados y discusión.....	71
4 2 2 1	Detección de errores en datos experimentales de EIS .....	71

4.2.2.2	Gráficas de Nyquist y Bode para fotoánodos .....	73
4.3	<b>Simulación de datos experimentales mediante circuitos equivalentes.</b>	80
4.3.1	Resultados y discusión.....	82

**CAPITULO 5 “DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA”**

5.1.1	<b>Resultados y discusión .....</b>	90
-------	-------------------------------------	----

<b>CONCLUSIONES .....</b>	97
---------------------------	----

<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	100
---------------------------	-----

<b>APÉNDICE A “DEFINICIÓN Y CREACIÓN DE UNA INTERFASE” .....</b>	106
--	-----

<b>APÉNDICE B “DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA PARA PELÍCULAS GRUESAS” .....</b>	111
--	-----

<b>APÉNDICE C “REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS DATOS DE IMPEDANCIA” .....</b>	116
--	-----

---

---

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO

1

- Figura 1.1.1 Clasificación de celdas fotoelectroquímicas con respecto a su  $\Delta G$  (Bard A. J., (1980))
- Figura 1.1.2 Principios de operación para dos tipos de celdas fotoelectroquímicas: a) Celda fotoelectrolítica b) Celda fotovoltaica electroquímica.
- Figura 1.2.1 Representación simple de la estructura de bandas en un sólido En (a) bandas parabólicas, y en (b) bandas planas.
- Figura 1.3.1 Celda fotoelectrolítica utilizando un electrodo semiconductor tipo n, con dos compartimentos, uno con electrolito básico y uno con electrolito ácido.
- Figura 1.3.2 Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectrolítica. (Cardon F et al (1981))
- Figura 1.3.3 Criterios de estabilidad para descomposición electrolítica de semiconductores: a) estabilidad ante descomposición catódica y anódica, b) inestabilidad catódica y anódica, c) estabilidad catódica, inestabilidad anódica, d) inestabilidad catódica, estabilidad anódica.
- Figura 1.3.4 Distribución del espectro solar con respecto a la energía  $h\nu$
- Figura 1.3.5 Eficiencia de la celda fotoelectrolítica con respecto al ancho de banda del material semiconductor

### CAPITULO

2

- Figura 2.1 a) Estructura de la doble capa, b) distribución de carga y c) distribución de potencial en la interfase semiconductor-electrolito
- Figura 2.2A Distribución de concentración de portadores libres  $n_e$ ,  $n_p$  y el doblamiento de bandas en la superficie del semiconductor (a-c); así como el exceso superficial y conductividad superficial  $K_s$  como función del potencial (d) Para un semiconductor intrínseco: a) la

---

---

superficie enriquecida con electrones; b) el potencial de banda plana; c) la superficie enriquecida con huecos

- Figura 2 2B      Distribución de concentración de portadores libres  $n_e$ ,  $n_p$  y el doblamiento de bandas en la superficie del semiconductor (a-c); así como el exceso superficial y conductividad superficial  $K_s$  como función del potencial (d) Para un semiconductor tipo "n": a) la región de acumulación; b) la región de agotamiento; y c) la región de inversión.
- Figura 2 3      Dependencia cualitativa de la capacidad del semiconductor con respecto al potencial, en un semiconductor intrínseco A y B de un semiconductor extrínseco
- Figura 2 4      Circuito equivalente eléctrico de un semiconductor polarizado idealmente.
- Figura 2 5      Esquema de distribución de carga en la doble capa en presencia de estados superficiales y iones adsorbidos.
- Figura 2 6      Representación esquemática de la capacidad de los estados superficiales con respecto al potencial.
- Figura 2 7      Circuito eléctrico equivalente de un semiconductor con la presencia de estados superficiales (las capacidades de la región de Helmholtz y Gouy son omitidas).
- Figura 2 8      Capacidad diferencial a diferentes frecuencias, de un semiconductor extrínseco; 1)  $\nu \rightarrow 0$  (capacidad estática); 2)  $\nu \rightarrow \infty$ ; 3) zona donde el valor de la capacidad corresponde a la región de agotamiento  $C_D$

## CAPITULO      3

- Figura 3 1.1      Método de preparación del fotoelectrodo, utilizando un contacto de indio-galio.
- Figura 3 2 1      Corriente contra potencial de la película CdS, el inverso de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R
- Figura 3 2 2      Corriente contra potencial de la película (Cd,Zn)S, el inverso de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R
- Figura 3 3.1      Difracción de rayos x de la película de CdS

- 
- Figura 3 3 2 Difracción de rayos x de la película de ZnS
- Figura 3 3 3 Difracción de rayos x de la película (Cd,Zn)S.
- Figura 3 3 4 Microscopía de la película de (Cd,Zn)S a) 20K y b) 2 K.
- Figura 3 4 1 Espectro de reflectancia total (%) versus longitud de onda (nm), de las películas CdS, ZnS y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S
- Figura 3 4 2 Gráfica de  $[\ln[(R_{\max}-R_{\min})/(R-R_{\min})]]^2$  versus la energía (hv) para la película de ZnS
- Figura 3 4 3 Gráfica de  $[\ln[(R_{\max}-R_{\min})/(R-R_{\min})]]^2$  versus la energía (hv) para la película de CdS
- Figura 3 4 4 Gráfica de  $[\ln[(R_{\max}-R_{\min})/(R-R_{\min})]]^2$  versus la energía (hv) para la película de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S
- Figura 3 4 5 Espectro de reflectancia total (%) versus longitud de onda (nm), de la película Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S modificadas con Mo
- Figura 3 5.1 Sistema de caracterización de fotocorriente y tipo de conductividad para materiales semiconductores
- Figura 3 5 2. Gráfica de densidad de fotocorriente (I/área) versus el potencial aplicado (E) para los fotoelectrodos de a) CdS y b) Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S.
- Figura 3 5 2 Gráfica de fotocorriente (I) versus el potencial aplicado (E) para los fotoelectrodos de a) CdS y b) Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S
- Figura 3 5 3 Gráfica de fotocorriente (I) versus el potencial aplicado (E) para los fotoánodos de a) CdS/Mo y b) Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo.
- Figura 3 5 4 Cronoamperometría del fotoánodo de CdS con y sin Mo, utilizando un potencial de -0.5V versus Hg/HgSO<sub>4</sub>.
- Figura 3 5 5 Cronoamperometría del fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S con y sin Mo, utilizando un potencial de -0.5V versus Hg/HgSO<sub>4</sub>.

---

---

## CAPITULO 4

- Figura 4 1 Voltamperogramas de los fotoánodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s. Las flechas indican la dirección en que se realizó el barrido de potencial.
- Figura 4 2 Sistema experimental para la determinación de la espectroscopía de impedancia electroquímica
- Figura 4 3 Porcentaje de errores real e imaginaria en función de  $\log_{10}v$  para el fotoánodo de CdS.
- Figura 4 4 Porcentaje de errores real e imaginaria en función del  $\log_{10}v$  para el fotoánodo CdS/Mo.
- Figura 4 5 Porcentaje de errores real e imaginaria en función del  $\log_{10}v$  para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$
- Figura 4 6 Porcentaje de errores real e imaginaria en función del  $\log_{10}v$  para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  /Mo
- Figura 4 7 Espectros de Nyquist a) y Bode b) para diferentes voltajes del fotoánodo de CdS
- Figura 4 8 Espectro de Nyquist para el fotoánodo de CdS a un potencial de -0.55V.
- Figura 4 9 Espectros de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes voltajes del fotoánodo de CdS /Mo
- Figura 4 10 Espectro de Nyquist para el fotoánodo de CdS/Mo a un potencial de -0.55V
- Figura 4 11 Espectros de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes voltajes del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .
- Figura 4 12 Espectro de Nyquist para el fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  a un potencial de -0.4V.
- Figura 4 13 Espectros de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes voltajes del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$ /Mo
- Figura 4.14 Espectro de Nyquist para el fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$ /Mo a un potencial de -0.4V.

- 
- Figura 4.15 Circuito equivalente propuesto por McCann, que describe una interfase semiconductor-electrolito
- Figura 4.16 Circuito equivalente B, que describe la interfase semiconductor-electrolito.
- Figura 4.17 Circuito equivalente A, una resistencia y un elemento de fase constante en serie que describen el comportamiento de la interfase semiconductor-electrolito.

## CAPITULO 5

- Figura 5.1 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo CdS, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B
- Figura 5.2 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo CdS/Mo, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B
- Figura 5.3 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B.
- Figura 5.4 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B.
- Figura 5.5 Ubicación de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) de los fotoánodos de CdS, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S y ZnS, comparado con los potenciales de oxido-reducción del agua a un pH = 9

---

---

## LISTA DE TABLAS

### CAPITULO 1

Tabla 1.1 1 Diferentes tipos de celdas fotoelectroquímicas, donde  $\eta$  eficiencia de la celda,  $I_{sc}$  densidad de corriente a circuito cerrado,  $E_{oc}$  voltaje a circuito abierto, FF factor de llenado y  $P_{ent}$  densidad de potencia de entrada.

### CAPITULO 3

Tabla 3.2 1 Valores de resistividad para el CdS y (Cd,Zn)S

Tabla 3 4 1 Valores de brecha de energía para las películas de CdS, ZnS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$

### CAPITULO 4

Tabla 4 1 Resultados del ajuste mediante el circuito B aplicado al fotoánodo CdS

Tabla 4 2 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo CdS/Mo

Tabla 4.3 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .

Tabla 4 4 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS / Mo$ .

Tabla 4 5 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo de CdS.

Tabla 4 6 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo CdS/Mo.

---

Tabla 4.7                      Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$

Tabla 4.8                      Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$ .

## **CAPITULO        5**

Tabla 5.1                      Valores de potencial de banda plana ( $U_b$ ) y número de donadores (Ni) de los diferentes fotoánodos en una solución de  $Na_2SO_3$  a un pH = 9, obtenidos a partir de los circuitos equivalentes A y B.

## NOMENCLATURA

La siguiente lista muestra la nomenclatura utilizada en la parte teórica, capítulo 1 y 2

C	Capacidad ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
C <sub>ss</sub>	Capacidad estados superficiales ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
C <sub>H</sub>	Doble capa de Helmholtz ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
C <sub>sc</sub>	Capacidad en la región de carga espacial ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
CFE	Celda fotoelectroquímica
d <sub>H</sub>	Grosor de la Región de Helmholtz
D <sub>p</sub>	Constante de difusión de portadores minoritarios
D	Cámara de ionización
E	Carga del elemento (coulombs)
E	Energía del fotón (eV)
E <sub>c</sub>	Banda de conducción (eV)
E <sub>sc</sub>	Campo eléctrico en la superficie del semiconductor
E <sub>el</sub>	Campo eléctrico en el electrolito
E <sub>H</sub>	Campo eléctrico en la CH
E <sub>ss</sub>	Energía de estados superficiales
ECS	Electrodo de calomel saturado
E <sub>F</sub>	Nivel de Fermi (eV)
<sub>n</sub> E* <sub>F</sub>	Nivel de Fermi portadores mayoritarios (eV)
<sub>p</sub> E* <sub>F</sub>	Nivel de Fermi portadores minoritarios (eV)
E <sub>g</sub>	Banda prohibida (eV)
E <sub>F</sub> Redox I	Nivel de Fermi en el electrolito I
E <sub>F</sub> Redox II	Nivel de Fermi en el electrolito II
$E_{\frac{Ox}{Red}}$	Potencial de óxido-reducción (V)
f <sub>F</sub>	Función de Fermi
E <sub>v</sub>	Banda de valencia (eV)
F	Constante de Faraday igual a 9 65 e 4 coulombs/mol e <sup>-</sup>
I	Corriente producida en la celda fotoelectrolítica (Amp)
k	Constante de Boltzmann = 1.3806 x 10 <sup>-23</sup> (j/K)
K <sub>s</sub>	Conductividad superficial
kT/e	Voltaje térmico igual a 0 0259V a 300 K
l	Separación entre contactos (cm)
L <sub>p</sub>	Longitud de difusión de los portadores minoritarios dentro del semiconductor
L <sub>v</sub>	Perturbación a una frecuencia $\nu$
m	Pendiente de la curva C <sup>-2</sup> vs V

---

nEd	Potencial de descomposición anódica (V)
np <sup>o</sup>	Concentración de hoyos dentro del semiconductor
ne <sup>o</sup>	Concentración de electrones dentro del semiconductor
ne	Concentración de electrones
np	Concentración de hoyos
N <sub>D</sub>	Cargas donadoras
N <sub>A</sub>	Cargas aceptadoras
N <sub>ss</sub>	Concentración de estado superficiales
nss	Número total de electrones en los niveles superficiales
Ni	Concentración de iones aceptores o donadores (cm <sup>-3</sup> )
N H E	Potencial redox normal estándar de hidrógeno H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (V)
O <sub>x</sub>	Reacción de oxidación
Pe	Potencia de entrada de la celda (mW/cm <sup>2</sup> )
PEd	Potencial de descomposición catódica (V)
Ps	Potencia de salida de la celda (mW/cm <sup>2</sup> )
Q <sub>ss</sub>	Carga total de los estados superficiales
Re	Flujo de electrones de la banda de conducción
R <sub>p</sub>	Flujo de huecos de la banda de valencia
RCE	Región de Carga Espacial (nm)
R	Reflectancia total (%)
Re	Resistencia (Ohms)
R	Resistencia de cuadro (Ohms)
Red	Reacción de reducción
Redox	Reacción de óxido reducción (V)
S	Fotosensibilizador
t <sub>e</sub>	Espesor de la película (cm)
T	Temperatura (K)
U <sub>e</sub>	Potencial del electrodo (eV)
U <sub>fb</sub>	Potencial de banda plana (V)
V	Potencial aplicado (V)
V <sub>B</sub>	Doblamiento de banda (eV)
V <sub>H</sub>	Caída de potencial en la capa de Helmholtz (V)
W	Longitud de los contactos (cm)
z	Paso de carga a través de la celda (coulombs)
ε	Constante dieléctrica del semiconductor (F/cm)
ε <sub>0</sub>	Permitividad del vacío = 8.85e-14 F/cm
ε <sub>H</sub>	Constante dieléctrica de la CH
ε <sub>el</sub>	Constante dieléctrica de la región difusa
λ <sub>e</sub>	Movilidad de electrones
λ <sub>p</sub>	Movilidad de huecos
ρ (x)	Densidad de carga
σ <sub>d</sub>	Carga específica de iones adsorbidos
σ <sub>el</sub>	Carga del electrolito
σ <sub>sc</sub>	Carga del semiconductor
σ <sub>p</sub>	Carga de portadores minoritarios
σ <sub>D</sub>	Carga de donadores minoritarios

---

$\phi(x)$	Potencial en el punto x
$\phi_b^{sc}$	Potencial interno del semiconductor
$k^{-1}$	Longitud de la capa iónica de booy
$k_{sc}^{-1}$	Longitud de Debye
$\Delta_{sc}^{sc,b}\phi$	Caída de Potencial en la RCE
$\Delta_{ei}^{sc}\phi$	Caída de potencial en la interfase
$\Delta_b^z\phi$	Caída de potencial de Gouy
$\Delta_z^{sc}\phi$	Caída de potencial en la región de Helmholtz
$\Gamma_e$	Exceso superficial de electrones
$\Gamma_p$	Exceso superficial de protones
$\tau$	Tiempo de vida de portadores minoritarios
$\theta$	Ángulo (grados)
$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$R_d$	Resistividad (kohms-cm)
$\sigma$	Conductividad eléctrica (1/kohms-cm)
$\Phi_{El}$	Función de trabajo del electrolito (V)
$\Phi_{SC}$	Función de trabajo (eV)
$\chi$	Afinidad electrónica (eV)
$\Delta G$	Cambio en la energía libre de Gibbs
$\Delta E_F$	Diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor (eV)
$dR/d\lambda$	Derivada de R con respecto a $\lambda$

La siguiente lista muestra la nomenclatura utilizada en la parte experimental capítulo 3,4 y 5

E	Voltaje
$E_0$	Amplitud de voltaje
$\nu$	Frecuencia angular
i	Corriente
t	Tiempo
I	Corriente Sinusoidal
$I_0$	Amplitud de corriente
$\theta$	Ángulo de fase
Z	Magnitud de impedancia
Z	Impedancia
Z'	Componente real de la impedancia
Z''	Componente imaginaria de la impedancia
R	Resistencia
L	Inductancia
W	Elemento de Warburg
Q	Elemento de fase constante
Z <sub>w</sub>	Impedancia de Warburg
Z <sub>Q</sub>	Impedancia de fase constante
j	Parte imaginaria

---

A	Área del electrodo
T	Temperatura
D	Coefficiente de Difusión
C	Concentración de especie
$\tau$	Constante de tiempo

---

---

## PREFACIO

La mayoría de procesos de producción de hidrógeno consisten en la reformación de vapores de hidrocarburos, principalmente de los hidrocarburos menos pesados (desde el metano hasta el naftano). 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, generándose cantidades importantes de  $\text{CO}_2$ . Con lo cual se sigue afectando marcadamente el entorno ecológico.

La producción de hidrógeno empleando, fuentes renovables de energía es una de las grandes alternativas viables, para reducir las emanaciones de contaminantes al medio ambiente. Lo cual es necesario si se desea frenar el deterioro ecológico actual. Es por ello que diversos gobiernos han elaborado programas de producción, almacenamiento y distribución del hidrógeno, tal es el caso del Japón, Estados Unidos e Israel. Particularmente, el Programa de hidrógeno de los Estados Unidos, el cuál es operado por el Departamento de Energía de dicho gobierno, establece que las tres formas de producción de hidrógeno serán la fotoelectrólisis, fotólisis y la descomposición térmica del agua. Con esto se indica, que se desplazan las fuentes tradicionales de producción de hidrógeno mediante reformación catalítica de hidrocarburos. El programa japonés de hidrógeno denominado WE-NET, establece las acciones a realizar para un periodo de 27 años, durante el cuál se fomentarán nuevas y eficientes tecnologías para producción, distribución y almacenamiento del hidrógeno, realizando énfasis en técnicas de producción limpias.

Los tres métodos de producción de hidrógeno mediante Energía Solar pueden describirse como: fotoelectrólisis, fotólisis y descomposición térmica del agua (Termólisis). Para la fotoelectrólisis del agua, la energía luminosa es convertida a energía química, en la forma de un producto químico con alta densidad energética (hidrógeno). Esto significa que el cambio en energía química libre en la fase líquida es positiva. Las reacciones químicas en la fase líquida también pueden tener cambios en energía química negativos, en los cuales el proceso de reacción es denominado fotocatalisis. Uno de los procesos fotolíticos consiste, en la acción de diversas tintas (sensibles a la luz solar) en solución, las cuales ejercen un intercambio de electrones entre la solución y el electrodo, por la acción de la luz solar. Por último, la descomposición térmica del agua se logra por la acción de un colector-concentrador que eleva la temperatura alrededor de 2000K, con lo que se provoca la descomposición del vapor de agua circundante, cerca de un 25% del vapor generado se disocia en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .

De estos tres métodos, el que se considera en etapa de mayor actividad de investigación, es la fotoelectrólisis, puesto que con el avance de disciplinas tales como la Ciencia de Materiales, se ha logrado producir una gran diversidad de materiales que son susceptibles de utilizarse como fotoelectrodos (electrodo de trabajo, utilizado en una celda fotoelectroquímica). Sin embargo la mayoría de ellos, no cumplen con todas las características necesarias para realizar eficientemente la fotoelectrólisis del agua. Como

---

ejemplo podemos mencionar al  $\text{TiO}_2$  que ha sido utilizado en sistema fotoelectrolíticos, ya que posee alta estabilidad en solución (Fujishima A and Honda K, (1972)). Sin embargo tiene una brecha de energía de 3.2 eV, absorbiendo en la región ultravioleta del espectro solar, lo que disminuye fuertemente su eficiencia. Algunos otros materiales tipo Tandem (varias películas semiconductores depositados apiladamente) desarrollados por J. Turner en el National Renewable Energy Laboratory (NREL, Estados Unidos) realizan eficientemente la fotoelectrólisis, sin embargo el método de preparación de estos materiales es altamente costoso y complejo (Khaselev O. and Turner A John, (1998)) Es por ello que actualmente los volúmenes de producción de hidrógeno con este método son del orden de litros por hora, lo que debería ser incrementado a valores de varios metros cúbicos por día para lograr un impacto importante con la fotoelectrólisis

Uno de los principales problemas que se presenta en la fotoelectrólisis y que ha limitado su desarrollo, se refiere al entender adecuadamente los mecanismos que intervienen durante la realización de dicho proceso. Principalmente los problemas asociados a la interfase Semiconductor-Electrolito, que es la responsable del proceso de transferencia de carga. Es por ello que resulta importante, desde el punto de vista de investigación el estudiar los procesos de transferencia de carga a través de la interfase semiconductor-electrolito, así como desarrollar nuevos materiales que permitan optimizar y disminuir los costos de generación de hidrógeno vía fotoelectrólisis

La fenomenología de la interfase semiconductor-electrolito representa, una interesante e importante área de ciencia y tecnología. El estudio de la interfase es completamente interdisciplinaria, ya que incluye principios fisicoquímicos (electroquímica, fotoquímica, transferencia de carga interfacial y ciencia de superficies), y de física de semiconductores (estructura de banda electrónica, transporte de carga en estado sólido, efectos optoelectrónicos y ciencia de materiales) Las aplicaciones son altamente variadas como, celdas solares de uniones líquidas, celdas de fotoelectrólisis para la disociación de agua, fotocatalisis heterogénea para oxidación de compuestos orgánicos y contaminantes, tecnología de procesos de semiconductores y tecnología de sensores

La primera investigación científica de interfase semiconductor-electrolito fue realizada por E. Becquerel en 1839 (Becquerel E, (1839)), utilizando un electrodo de cloruro de plata en una celda electroquímica, el cual mostraba un efecto fotovoltaico al iluminarlo. Este efecto fue llamado efecto Becquerel, el cual representa el primer reporte de un efecto fotovoltaico en una celda electroquímica. Sin embargo hasta 1954, algunos investigadores del Bell Laboratories (Brattain W. H and Garret C. G. B., (1955)), mostraron cómo las reacciones químicas ocurren en la superficie del *ge*, y que pueden estar influenciadas por las propiedades semiconductoras del *ge*, así como a la exposición de la luz del material semiconductor. Estos resultados promovieron un avance considerable en el estudio de la física de estado sólido para materiales semiconductores. Revelando propiedades eléctricas y ópticas de materiales semiconductores, las que pueden ser controladas mediante el contenido de impurezas en el material. Asimismo se establecieron nuevas estructuras ópticas y electrónicas de semiconductores así como de dispositivos. Fue mostrado que el efecto Becquerel es causado por una separación de carga fotoinducida en la interfase  $\text{AgCl}$ -líquido, lo cual crea un campo eléctrico en la interfase semiconductor-electrolito, que es el causante del efecto fotovoltaico en el material

---

El trabajo de investigación realizado por Bell Laboratories fue rápidamente seguido por varias investigaciones de electrodos semiconductores entre 1954 y 1970, utilizando como electrodos el CdS, ZnS, Si, CdSe, ZnSe, ZnTe, GaAs, GaP, ZnO,  $KTaO_3$ ,  $Ta_2O_5$  y  $TiO_2$  (Nozik A. J. and Memming R., (1996)) Mediante estos diferentes estudios se desarrollaron los primeros modelos de interfases semiconductor-electrolito incluyendo la cinética y energía de la transferencia electrónica a través de la interfase, así como la naturaleza de la distribución de carga en la interfase Sin embargo hasta 1970 fueron aplicados estos conocimientos en sistema fotoelectroquímicos para la conversión de energía solar. Iluminando ánodos semiconductores tipo n de dióxido de Titanio, se realizó la oxidación de agua. Donde se observaron potenciales más negativos que el potencial redox del par  $H_2O/O_2$ . La implicación de esto, resultó en el posible uso de la luz solar para la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno, llamando a este proceso fotoelectrólisis. La cual es de gran relevancia debido a varias razones:

Este tipo de conversión de energía solar reduce el problema de almacenamiento de energía, ya que el hidrógeno puede ser almacenado más fácilmente que la electricidad y el calor; el hidrógeno es un combustible con gran potencial y un portador de energía eficiente, así como no contaminante, renovable y muy flexible con respecto a convertirlo a otras formas de energía (en forma de calor vía combustión y en electricidad vía celdas de combustible). Finalmente el hidrógeno, debido a sus propiedades químicas es muy importante, ya que es utilizado en diferentes procesos industriales, como en la síntesis de amoníaco, en la refinación del petróleo, así como en diferentes industrias químicas.

El desarrollo de una celda fotoelectrolítica eficiente, debe cumplir con las siguientes características: estabilidad, potencial de banda plana, brecha de banda y eficiencia cuántica cercana a uno (descritas en el capítulo 1) Así como un método de preparación del material semiconductor simple y de bajo costo Sin embargo la mayoría de sistemas fotoelectrolíticos actualmente desarrollados, no cumplen estas características. Ya que algunos de ellos como el desarrollado por J. Turner (Khaselev O and Turner A. John, (1998)) es complejo y de alto costo. Algunos otros han sido desarrollados mediante el semiconductor  $TiO_2$ , ya que este material es muy estable en solución. Sin embargo su brecha de energía es demasiado grande (3.2 eV), lo cual disminuye fuertemente la absorción del espectro solar (ver figura 1.3.5, eficiencia teórica máxima de conversión 20 %).

El principal objetivo de esta investigación es preparar y caracterizar mediante impedancia electroquímica una mezcla de dos materiales semiconductores CdS y el ZnS (que denotaremos (Cd,Zn)S) La cual es inmersa en una solución electrolítica de sulfito de sodio a un pH = 9 La preparación de este material semiconductor se realizará mediante la técnica de serigrafía la cual es sencilla, de bajo costo y de fácil aplicación para áreas grandes Se plantea que el (Cd,Zn)S mejorara las características de generación de hidrógeno vía fotoelectrólisis en comparación del CdS sólo.

Las características más importantes del proceso de fotoelectrólisis se lleva a cabo en la interfase semiconductor-electrolito, por lo que es importante conocer como se desarrolla esta interfase bajo oscuridad e iluminación

Los estudios de esta interfase, han sido desarrollados principalmente por curvas de capacitancia-voltaje utilizando un circuito simple de una resistencia en serie con un capacitor. Para nuestro caso se propone un amplio estudio de impedancia de la interfase semiconductor-electrolito, utilizando dos diferentes modelos para interpretar esta interfase. Uno mediante la capacitancia del semiconductor en serie con la resistencia del electrolito y

---

---

el segundo que toma en cuenta los estados superficiales del material semiconductor, así como la resistencia del espacio de carga del material

Con base a los resultados de impedancia se determinará, la ubicación de las bandas de energía del material semiconductor con respecto al electrolito. Con lo cual se podrá determinar si el sistema semiconductor –electrolito tiene suficiente potencial para realizar la disociación del agua.

Los estudios de impedancia serán apoyados mediante técnicas electroquímicas como Voltamperometría Cíclica, Voltamperometría bajo iluminación (Fotocorriente) y Cronoamperometría. Así mismo se determinaron las propiedades, estructurales de morfología y ópticas del material (Cd, Zn)S

Es importante mencionar que en los años ochenta se desarrolló investigación en sistemas fotoelectroquímicos en México, por parte del Departamento de Fisicoquímica de la UNAM (Castro-Acuña C M., et al (1983)), así como del CINVESTAV-IPN Sin embargo estuvieron relacionados principalmente a la conversión de energía luminosa a electricidad Estas investigaciones sirvieron de enseñanza para llevar a cabo la caracterización fotoelectroquímica de nuestro sistema fotoelectrolítico.

---

## OBJETIVO

El principal objetivo de este proyecto doctoral consiste en la realización de estudios fotoelectroquímicos y de espectroscopia de impedancia electroquímica a la interfase (Cd,Zn)S/ Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, la cual se forma en el proceso de la fotoelectrólisis del agua para la producción de hidrógeno, utilizando al (Cd,Zn)S con superficie modificada mediante molibdeno. Así mismo se desarrollará un modelo teórico, mediante circuitos equivalentes que describa los procesos de transferencia y acumulación de carga de la interfase (Cd,Zn)S/ Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

Del objetivo general se desprenden algunos objetivos particulares, los cuales van relacionados con el estudio de dicha interfase

Se prepararan fotoánodos semiconductores de CdS y (Cd,Zn)S mediante técnicas de preparación sencillas, de bajo costo y con la facilidad de cubrir áreas grandes

Se determinara la estructura, la morfología y las características ópticas, de los materiales semiconductores utilizados para el proceso fotoelectrolítico

Se determinaran las características electroquímicas como: zona de polarización, corriente en oscuridad e iluminación del sistema semiconductor-electrolito, mediante las técnicas de voltamperometría bajo oscuridad e iluminación y cronoamperometría

Se caracterizara la interfase Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, mediante la técnica de impedancia electroquímica, determinando él o los circuitos equivalentes que describen mejor la interfase

Se determinara el potencial de banda plana y la concentración de donadores en el material semiconductor, con lo cual se establecerá si el sistema semiconductor-electrolito puede realizar eficientemente el proceso de fotoelectrólisis del agua.

---

---

## ABSTRACT

Most of the hydrogen production processes use the catalytic reforming of hydrocarbons, which affect the environment. The hydrogen production via renewable energy sources, is one of the best alternatives, for reducing the pollutants of the environment.

At present the photoelectrolysis process has the major research activity, this process uses the conversion of solar energy to chemical energy in the form of hydrogen, which has a large energy content. On the other hand one of the main problems in photoelectrolysis, is to understand the physical and chemical mechanisms of the processes involved, particularly how the charge transfer takes place at the interface of the semiconductor-electrolyte.

The main of this doctoral research project is to realize photoelectrochemical studies and electrochemical impedance spectroscopy measurements at the interface  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S} / \text{Na}_2\text{SO}_3$ . This interface is used to split water during the photoelectrolytic process, for hydrogen production. The surface of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  was modified by adding molybdenum. Also a theoretical model is developed by the use of equivalent circuits, which were used to calculate the donor concentration and surface states concentration of the  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , also to determine the flat band potential of the interface  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S} / \text{Na}_2\text{SO}_3$ .

---

---

## RESUMEN

En el capítulo 1 se describen las principales características de las celdas fotoelectroquímicas, sus tipos, componentes y reacciones dependiendo de su  $\Delta G$ . Se realiza una explicación de los diferentes tipos de fotosensibilizadores utilizados en una celda fotoelectrolítica, así como la descripción de sus principales características y funcionamiento. Se describen las principales características del material semiconductor y de la interfase semiconductor-electrolito, para realizar el proceso eficiente de producción de hidrógeno mediante la fotoelectrólisis como: estabilidad, potencial de banda plana, brecha de banda y eficiencia cuántica. Se muestran algunas de las celdas fotoelectroquímicas que funcionan actualmente, describiendo el material utilizado, eficiencia y electrolito utilizado.

En el capítulo 2 se describen las principales características del CdS y ZnS, así como la interacción de este material con el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Se muestra el método de preparación de los polvos del material semiconductor de CdS y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , así como de los fotoelectrodos. Los cuales fueron modificados mediante la incorporación de Mo. Se describe la interfase semiconductor-electrolito señalando las regiones que se crean como la Región de Carga Espacial del semiconductor (RCE), la doble capa de Helmholtz (CH) y la doble capa de Gouy. Se introduce el parámetro de potencial de banda plana, en el cual intervienen propiedades del seno del semiconductor y del electrolito. Se describe la interfase semiconductor-electrolito mediante un modelo teórico. Mediante este modelo se interpreta el comportamiento de concentración de cargas y caída de potencial, describiendo principalmente la doble capa, la conductividad superficial y la capacidad diferencial. Así mismo, se describe la caída de potencial interfacial, la cual se encuentra concentrada en su mayoría dentro de la fase semiconductor, mientras que la contribución en la región de Helmholtz usualmente es pequeña o casi despreciable. Estas características son muy importantes para describir la cinética de las reacciones electroquímicas en semiconductores, así como la concentración de carga, la cual en un electrodo semiconductor no está localizada en su superficie, si no, que se encuentra difundida en el mismo. Esto conduce a ciertas características, como a una capacidad diferencial del semiconductor con respecto al potencial, provocando algunos fenómenos como la conductividad superficial y fotopotencial. Se realiza una descripción del efecto de los estados superficiales en la capacidad global del sistema. Se representa la interfase semiconductor-electrolito en el cuasi equilibrio, ya que las relaciones anteriormente descritas para la carga espacial y la capacidad no involucran el parámetro tiempo, en éstas se asumió que la interfase semiconductor-electrolito alcanza el equilibrio en un instante de tiempo, en la práctica esta condición es violada, y se llevan a cabo procesos de relajación en el semiconductor. Finalmente se describe lo que ocurre al iluminar esta interfase semiconductor-electrolito, con fotones de energía mayor a la brecha de banda del semiconductor.

El capítulo 3 se muestran los principales resultados y equipos utilizados en la determinación de resistividad, estructura y morfología, propiedades ópticas y electroquímicas bajo iluminación (fotocorriente y cronoamperometría). Encontrando una disminución de la resistividad para la película que contienen (Cd,ZnS) en comparación del

---

CdS. La caracterización estructural y de morfología muestra, que las películas de CdS y (Cd,Zn)S poseen una estructura del tipo policristalino. Se observó que al mezclar los compuestos binarios de CdS y ZnS se transforman a un compuesto ternario del tipo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . La fotocorriente y cronoamperometría muestra una corriente bajo iluminación mas alta para la composición de  $Cd_{1-x}Zn_xS$

El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. La cual se aplicó a los fotoelectrodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , así como a estos modificados con Mo. Para estos fotoelectrodos se presentan los diagramas de Nyquist y Bode, los datos obtenidos en estos diagramas fueron simulados mediante el software Zview, utilizando dos tipos de circuitos equivalentes para describir la interfase fotoelectrodo- $Na_2SO_3$ . En el capítulo 5 se muestran los valores calculados de potencial de banda plana, los cuales fueron calculados mediante gráficas de Mott-Schottky. Así mismo se ubicaron las bandas de corte de los fotoelectrodos, con respecto al potencial de oxidoreducción del agua. Finalmente se presentan las conclusiones más importantes de esta investigación, así como las aportaciones que se obtuvieron.

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta una introducción relativa al funcionamiento principal de las celdas fotoelectroquímicas. Haciendo énfasis en la celda fotoelectrolítica, la cual realiza directamente la conversión de energía luminosa a energía química. Enseguida se describen los principios fundamentales y propiedades ópticas de los materiales semiconductores. Ya que la parte limitante de la transferencia de carga en las celdas fotoelectrolíticas se lleva a cabo en los electrodos semiconductores.

### 1.1 CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

Las celdas fotoelectroquímicas (CFE) están constituidas generalmente por electrodos preparados con materiales semiconductores, los cuales son sumergidos en una solución electrolítica e iluminados con una fuente luminosa. Una manera de clasificar a las celdas fotoelectroquímicas, es de acuerdo al cambio en la energía libre  $\Delta G$  de las reacciones fotoelectroquímicas que se llevan a cabo en la interfase semiconductor-electrolito, dicha clasificación se muestra a continuación en el siguiente diagrama:

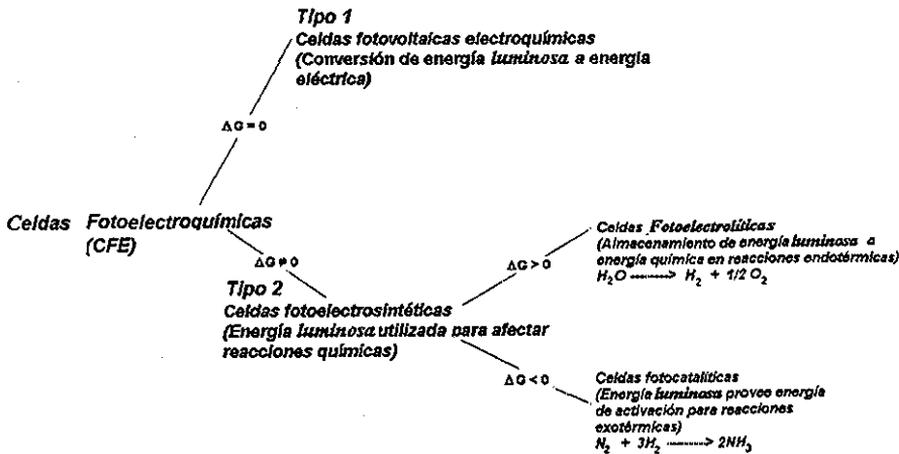


Figura 1.1.1 Clasificación de celdas fotoelectroquímicas con respecto a su  $\Delta G$  (Bard A. J., (1980))

En las celdas fotoelectroquímicas del tipo 1, se encuentra 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 a la celda, produciendo un voltaje y una corriente.

## Capítulo 1

En la celda fotoelectrosintética del tipo 2, dos pares redox 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 química en un proceso llamado fotoelectrólisis (Celda fotoelectrolítica). Por otro lado si la reacción completa en el electrolito tiene un cambio de energía libre negativo, entonces la energía luminosa provee la energía de activación para la reacción y el proceso es llamado fotocatalisis.

La figura 1.1.2 muestra los principios de operación de dos tipos de celdas fotoelectroquímicas (CFE) utilizando un electrodo semiconductor tipo n y un metal como contraelectrodo. En la figura 1.2.2a se hallan dos pares redox ( $Ox/Red$ ) en la solución electrolítica, por lo tanto las cargas positivas (huecos) son introducidas a la solución mediante la banda de valencia, donde oxidan  $Red$  a  $Ox$  sobre la superficie del semiconductor y cuando los electrones alcanzan el metal pueden reducir  $Ox'$  a  $Red'$  del otro par redox ( $Ox'/Red'$ ).

Cuando el potencial redox  $E_{\frac{Ox}{Red}}$  es más positivo que  $E_{\frac{Ox'}{Red'}}$ , el resultado total del proceso electroquímico es:



Por lo que la energía libre de esta reacción es mayor a cero, lo cual conduce a almacenar energía química. Entre las diversas posibilidades se encuentra, la disociación del agua: ( $Red = 2H_2O$ ,  $Ox = O_2 + 4H^+$ ,  $Ox' = 4H^+$  y  $Red' = 2H_2$ ), siendo una de la más importantes y prometedoras.

Por otro lado si se encuentra, sólo un par redox que reacciona con el ánodo 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 CFE es llamado Celda Fotovoltaica Electroquímica (Fig 1.1.2b).

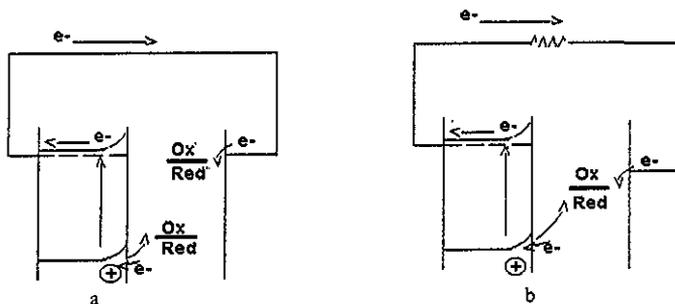


Figura 1.1.2 Principios de operación de dos tipos de celdas fotoelectroquímicas: a) Celda fotoelectrolítica b) Celda fotovoltaica electroquímica

# Capítulo 1

## 1.1.1 Tipos de celdas fotoelectroquímicas en investigación

En la tabla 1.1.1 se muestran algunas de las principales celdas fotoelectroquímicas reportadas en la literatura, mencionando sus características de operación. Estas celdas fotoelectroquímicas son, del tipo fotovoltaica electroquímica (conversión de energía luminosa a electricidad) y fotoelectrolítica (Tryk D. A. et al (2000))

Tabla 1.1.1 Diferentes tipos de celdas fotoelectroquímicas, donde  $\eta$  eficiencia de la celda,  $I_{sc}$  densidad de corriente a circuito cerrado,  $E_{oc}$  voltaje a circuito abierto, FF factor de llenado y  $P_{ent}$  densidad de potencia de entrada

Material Semiconductor	Electrolito	Par redox	$\eta$ %	$I_{sc}$ mA/c $m^2$	$E_{oc}$ V	$P_{ent}$ mW/cm <sup>2</sup>	Año
<b>Fotovoltaica electroquímica</b>							
n-CdSe	KOH	[KFe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>2-/3-</sup>	16.4	18	1.2	84.4	1990
AlGaAs/Si	KOH	Ni/Hidruro metálico	18.1	24	1.45	135.5	1999
p-InP	HCl	V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup>	11.5	24.8	0.66	89.5	1981
n-GaAs	LiClO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> OH	Fe <sup>0/+</sup>	11	20	0.83	88	1990
TiO <sub>2</sub> , Dye-sensitized	CH <sub>3</sub> CN, Li <sup>+</sup>	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	10	18.2	0.72	96	1993
<b>Fotoelectrólisis</b>							
GaInP <sub>2</sub> (Pt)/GaAs	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		12.4	120	0.55	1190	1998

La mayoría de los sistemas mostrados en la tabla 1.1.1 son utilizados para la conversión de energía solar a electricidad, mediante un sistema fotoelectroquímico (fotovoltaica electroquímica). Este tipo de sistema ha tenido un mayor desarrollo en comparación con los sistemas fotoelectrolíticos, debido a que pocos materiales semiconductores cumplen con las características necesarias para realizar la disociación del agua eficientemente (estabilidad, potencial de banda plana, brecha de energía). Sin embargo en los últimos años la fotoelectrólisis ha tenido un gran desarrollo, debido a la búsqueda de sistemas de generación de hidrógeno 100% limpios. John Turner (Khaselev O. and Turner A. John, (1998)) ha desarrollado una celda fotoelectrolítica mediante materiales tipo Tandem, con la cual ha alcanzado eficiencias de conversión por arriba del 12 % donde la radiación solar es directamente convertida a hidrógeno. Sin embargo los materiales utilizados, así como la técnica de preparación de estos materiales es compleja y con altos costos.

El conocimiento de las celdas fotoelectroquímicas, está basado principalmente en comprender los fenómenos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito, como la transferencia de carga en oscuridad e iluminación, estabilidad etc. Sin embargo la etapa

## Capítulo 1

---

limitante del proceso fotoelectroquímico sucede en el material semiconductor. Por lo que es importante conocer las características eléctricas y ópticas de los materiales semiconductores.

### 1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

El término sólido se aplica en forma general a sustancias elásticas rígidas. Los materiales que se pueden considerar como sólido se clasifican en dos categorías: cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos o cristales son aquellos para los cuales los átomos o moléculas que lo forman, están enlazados presentando una regularidad geométrica en el espacio; es decir, presentan periodicidad traslacional, colocados a una distancia constante llamada distancia interatómica. Los sólidos amorfos son aquellos en los que no se presenta tal periodicidad. Un sólido cristalino puede estar formado por un solo cristal, recibiendo el nombre de monocristal; mientras que un policristal es un sólido formado por un conjunto de pequeñas unidades de cristal, cada una con diferente orientación en el espacio separadas entre sí por "fronteras de grano". Las fronteras de grano se pueden considerar como regiones definidas de ruptura y redes de dislocaciones muy grandes.

Los fenómenos de transporte eléctrico en los materiales son debidos a la existencia de portadores de carga eléctrica "libres", electrones, los que son susceptibles de producir una corriente eléctrica debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. A la capacidad que tienen los materiales de conducir la electricidad se le llama conductividad  $\sigma$ . Dependiendo de sus propiedades eléctricas, los materiales en la naturaleza se clasifican en metales, semiconductores, aislantes y superconductores. En el caso de semiconductores,  $\sigma$  es pequeña cuando se les compara con los metales, y grande cuando se les compara con los aislantes; mientras que, en el caso de los superconductores, estos presentan un valor muy grande de  $\sigma$  a bajas temperaturas.

La manera más común de hacer la clasificación es a través del concepto de la resistividad eléctrica,  $R_d$ . La resistividad eléctrica es la propiedad inherente que tienen todas las sustancias a oponerse al flujo de una corriente electrónica y se define como el recíproco de la conductividad eléctrica; es decir,  $R_d = 1/\sigma$ . Se ha determinado que  $\sigma$  es una propiedad eléctrica que depende de la temperatura y la forma de esta dependencia permite diferenciar a los semiconductores de los metales.

Para los semiconductores se encuentra que la conductividad depende exponencialmente con la temperatura a través de la ecuación (Sze S M (1981)):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1.1)$$

donde  $\sigma_0$  es el valor de la conductividad a 273 K,  $E_a$  es una constante positiva y  $T$  la temperatura absoluta. De esta ecuación se observa que conforme  $T$  se aproxima al cero absoluto,  $\sigma$  tiende a cero y en consecuencia, los semiconductores se comportan como

## Capítulo 1

---

aislantes a bajas temperaturas. Conforme  $T$  aumenta, la energía térmica suministrada al semiconductor genera portadores de carga libres que participan en la conductividad del material obteniéndose un incremento en ésta. Así la conductividad está activada térmicamente, y la constante  $E_a$ , está relacionada con la energía necesaria para producir tal comportamiento, por lo que recibe el nombre de energía de activación

Dado que el comportamiento eléctrico se debe a fenómenos de transporte de carga dentro del material, la magnitud de la conductividad depende del número de portadores de carga "libres", estado cristalino y de las imperfecciones cristalinas. En el caso de semiconductores, las características intrínsecas del material así como la concentración de impurezas adicionadas y el estado cristalino del sólido también son factores determinantes en la magnitud de la conductividad eléctrica, existiendo condiciones para las cuales un semiconductor puede comportarse con un conductor. De aquí que el comportamiento eléctrico de una sustancia no sea una herramienta absoluta para su correcta clasificación.

### Teoría de bandas de energía.

La teoría electrónica de los sólidos está basada fundamentalmente en la teoría de bandas y en el concepto de portador de carga libre. El movimiento del portador de carga en un cristal es diferente al movimiento de una partícula libre en el espacio; y sus propiedades dinámicas se determinan por medio de la relación de la energía,  $E$ , con respecto al momento lineal,  $p$ , dentro del cristal. Mientras que la relación entre  $E$  y  $p$  es simple para el caso de una partícula de masa  $m$ , que se mueve en el espacio libre con una velocidad pequeña comparada con la de la luz,  $E=(1/2)p^2/m$ , para electrones moviéndose en un cristal, esta relación es complicada y la interacción con la red cristalina es determinante en su comportamiento dinámico. Los electrones forman conjuntos de partículas similares, por lo que sus propiedades como tal, deben estar sujetas a cierta estadística, obedeciendo a la de Fermi-Dirac, y en concordancia con el principio de exclusión de Pauli, no puede haber más de dos electrones ocupando el mismo estado energético.

Las partículas que satisfacen este requerimiento son llamadas *fermiones*. Por otra parte, el efecto de la temperatura sobre el sólido hace vibrar a los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio y en consecuencia, se generan partículas que no obedecen la estadística de Fermi-Dirac. Estas obedecen la estadística de Bose-Einstein por lo que son llamadas *bosones* en forma general. En el caso de los sólidos, los modos de vibración producen bosones que reciben el nombre de *fonones*.

En la teoría de sólidos desarrollada por Bloch and Peierls (Sze S. M., (1981)), la interacción de un electrón con un potencial periódico de una red cristalina se describe mediante el uso de funciones de onda plana moduladas por el potencial periódico basadas en la simetría del cristal. El comportamiento del electrón en el cristal está determinado por su energía,  $E$ , y su momento lineal,  $p$ . Usando el aspecto dual partícula-onda, el electrón tiene asociado un vector de onda  $k=p/\hbar$ ; por lo que  $E=E(k)$ . A la gráfica de la energía del electrón en el cristal con respecto al vector de onda  $k$  se le conoce con el nombre de *diagrama de bandas de energías*. Así que la energía del electrón se puede agrupar en bandas separadas por zonas de energías prohibidas. Los términos "estructura de banda" y "teoría de bandas" reflejan la naturaleza peculiar del espectro de energía de los electrones en el sólido.

## Capítulo 1

---

- La teoría de bandas de un sólido es un modelo para estudiar las propiedades electrónicas de estructuras cristalinas. Las siguientes suposiciones forman la base de la Teoría de Bandas;

- El sólido es considerado como un cristal ideal

- Los núcleos atómicos son considerados inmóviles; es decir, las posiciones de equilibrio de los sitios de una red cristalina están fijas. Esta es la aproximación *adiabática* o de Born-Oppenheimer. Las vibraciones pequeñas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio se consideran posteriormente como perturbaciones en el espectro de energía de los electrones.

- El problema de muchos electrones se reduce al problema de un electrón en su interacción con un potencial promedio periódico generado por los demás átomos o iones

En el modelo de Bloch-Peierls, el cristal es tratado considerando que sus electrones no están enlazados a algún átomo individual y pueden moverse "libremente" en el cristal. De aquí la palabra "libre". Un electrón puede aparecer, con igual probabilidad, en cualquier punto equivalente del cristal. Así, si se considera que el estado energético del electrón en el cristal difiere muy poco del estado energético en el átomo aislado (aproximación del electrón firmemente ligado), entonces la energía del electrón en el cristal está determinada por dos componentes: una que es la energía del electrón en su correspondiente nivel de un átomo aislado; y la otra, que es una función periódica de  $k$ , cuyas componentes toman una serie de valores discretos, generándose una serie de niveles energéticos muy juntos los que agrupados forman una banda de energías permitidas.

De aquí que, si al analizar el movimiento de electrones en el espacio  $k$ , mediante la aproximación de electrones firmemente ligados y mediante la aproximación del electrón libre, se obtienen resultados equivalentes en  $k=0$ , entonces la representación más simple de bandas de energías en un cristal consiste en una banda de conducción tipo parabólica con su mínimo en  $k=0$ , una banda de valencia tipo parabólica con su máximo en  $k=0$ , ambas bandas con superficies isoenergéticas esféricas. La distancia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se le llama la brecha de energía, la que suele representarse por  $E_g$ . Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para el mismo valor de  $k$ , se dice que el sólido es de brecha de energía de transición directa. Cuando éstos no coinciden, se dice que es de brecha de energía de transición indirecta. En la Figura 1.2.1 se muestran representaciones en el espacio  $E$  vs  $k$  de un sólido de banda directa y un diagrama de bandas de energía simplificado llamado diagrama de bandas planas.

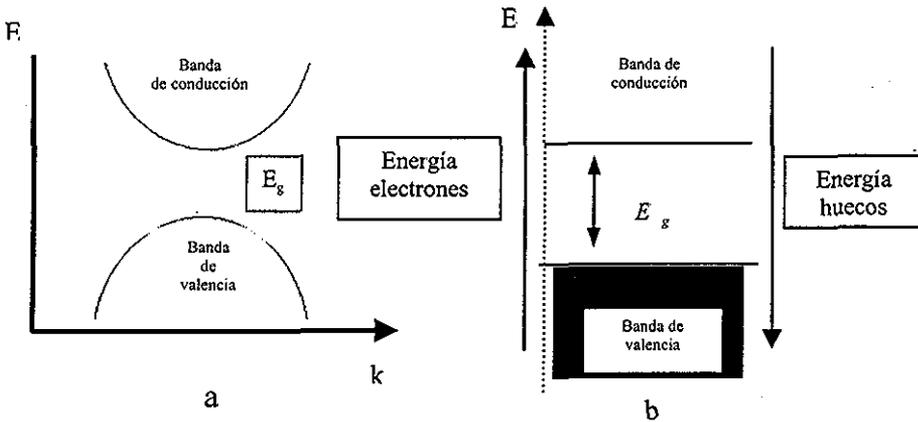


Figura 1.2.1. Representación simple de la estructura de bandas en un sólido. En (a) bandas parabólicas, y en (b) bandas planas.

### Semiconductores extrínsecos.

Para analizar cuáles son las consecuencias de introducir un átomo como impureza en un semiconductor puro, considérese a un cristal formado por átomos del grupo IV de la tabla periódica, por ejemplo el silicio (Si). Este es un semiconductor que a 300 K tiene una densidad de portadores libres del orden de  $1.5 \times 10^{10}$  por  $\text{cm}^3$  (en un metal hay más de  $10^{22}$  electrones libres por  $\text{cm}^3$ ). Ya que la densidad atómica es aproximadamente  $10^{22}$  átomos/ $\text{cm}^3$ , entonces hay 1 portador por cada  $10^{12}$  átomos del silicio. Si se substituye un átomo de silicio por un átomo de algún elemento de la tabla periódica del grupo V, por ejemplo el fósforo, entonces, como éste tiene 5 electrones de valencia, 4 de ellos son utilizados para formar enlaces covalentes con sus 4 átomos vecinos de silicio, y el electrón sobrante queda débilmente enlazado al átomo de fósforo. Con una energía de 0.045 eV (para  $T=300$  K;  $kT=0.0258$  eV) se rompe tal enlace y se genera un electrón adicional para la conducción eléctrica, quedando entonces el átomo de fósforo ionizado positivamente. Si se compara la energía que se requiere para romper el enlace del quinto electrón de valencia del fósforo con la que se requiere para romper un enlace Si-Si (del orden de 1 eV), podemos observar que se originan electrones "libres", provistos por impurezas agregadas del grupo V, a temperaturas menores que la que se requiere para romper los enlaces de silicio. Por lo cual, si agregamos  $10^{16}$  átomos de fósforo en cada  $\text{cm}^3$  (que es una pequeña cantidad comparada con la densidad de átomos de silicio: uno por millón) y cada átomo de éstos cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de fósforo estarán ionizados y se tendrán,  $10^{16}$  electrones "libre" en la banda de conducción y la concentración de portadores se incrementará por un factor de  $10^{16}$ . Esto implica que la conductividad del material se incrementa por el mismo factor. Debido a que en el semiconductor hay más electrones "libre" que huecos, se dice que los electrones son los portadores de carga *mayoritarios*. A

## Capítulo 1

---

dicho semiconductor se clasifica como semiconductor tipo-n, al átomo que cede electrones a la red cristalina se le conoce como *donador* y al semiconductor se le llama *extrínseco*

Si  $N_d$  es la concentración de átomos donadores,  $E_d$  es la energía de los niveles donadores y  $n_d$  es el número de electrones por unidad de volumen que ocupan los niveles donadores; es decir, es la concentración de donadores no ionizados, se puede probar que:

$$n_d = N_d \left( 1 + \frac{1}{2} \exp(E_d - E_f) / kT \right)^{-1}, \quad (I.2)$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_c - kT \ln(N_c / n_d), \quad (I.3)$$

Donde  $N_c$  es la densidad de estados en la banda de conducción. Bajo estas condiciones el nivel de Fermi se sitúa cerca de la banda de conducción

En forma general, si los portadores de carga obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann, es decir, el nivel de Fermi está varias unidades  $kT$  debajo de  $E_d$  para átomos donadores (o arriba de  $E_a$  para átomos aceptores), entonces la Ecuación 1.2.1.1 se puede aproximar a

$$n_d = 2N_d \exp -(E_d - E_f) / kT \quad (I.4)$$

De esta manera, al agregar impurezas al sólido se incrementa la concentración de portadores de carga. La razón  $n_i$  de la densidad de electrones asociados con los donadores no ionizados,  $n_b$ , al número total de electrones libres, intrínsecos mas electrones provenientes de las impurezas ionizadas,  $n_i + n_d$  esta dada por:

$$n_i = n_d / (n_i + n_d) = [1 + (N_c / 2N_d) \exp -(E_c - E_d) / kT]^{-1}. \quad (I.5)$$

La diferencia de energías  $E_c - E_d$  se conoce con el nombre de energía de ionización de la impureza. Ya que esta energía es del orden (o menor) de  $kT$ , la exponencial en la ecuación I.4 es del orden de la unidad. En este caso, si  $N_d \ll N_c$ , entonces la razón  $n_i$  es muy pequeña. Ya que para un semiconductor intrínseco  $N_c$  es del orden de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente ( $T=300 \text{ K}$ ;  $kT=0.0258 \text{ eV}$ ), esta condición queda satisfecha para  $N_d \ll 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Es claro que en este caso todas las impurezas están ionizadas. A bajas temperaturas, el criterio para ionización completa está dado por

$$N_d \ll (1/2) N_c \exp -(E_d - E_c) / kT \quad (I.6)$$

En un semiconductor con impurezas y en equilibrio, debe haber un hueco generado térmicamente o un ión donador cargado positivamente por cada electrón libre, y un electrón generado térmicamente o un ion aceptor cargado negativamente por cada hueco libre; es decir, el cristal debe ser eléctricamente neutro. Esta condición de neutralidad eléctrica se puede expresar igualando a cero la suma algebraica de toda las cargas positivas y negativas, de donde si la concentración de donadores ionizados es  $N_d - n_d$  y la de los aceptores ionizados es  $N_a - p_a$ , entonces

## Capítulo 1

$$p - n + N_d - n_d - N_a + p_a = 0 \quad (I.7)$$

Si se supone que todas las impurezas están ionizadas para cualquier temperatura (excepto las más bajas) y para cualquier concentración de impurezas la aproximación de Boltzmann es válida tanto para la banda de conducción y los niveles donadores ( $E_f$  está a varias unidades  $kT$  por debajo del nivel donador), como para la banda de valencia y los niveles aceptores, se tendrá que  $p_a$  y  $n_d$  tienden a cero; por lo que se tiene:

$$p - n + N_d - N_a = 0 \quad (I.8)$$

A partir de esta igualdad se puede obtener el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas aceptoras y donadoras. Este nivel está dado por la relación

$$E_f = E_{fi} + kT \operatorname{senh}^{-1} [(N_d - N_a) / 2 n_i] \quad (I.9)$$

donde  $E_{fi}$  representa al nivel de Fermi para el semiconductor intrínseco. La expresión anterior nos proporciona el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas dentro del intervalo en que se satisface la aproximación de Boltzmann. Ya que  $\operatorname{senh}^{-1} x > 0$  para  $x > 0$ , y  $\operatorname{senh}^{-1} x < 0$  para  $x < 0$ , entonces  $E_f > E_{fi}$  para semiconductores tipo-n, y para el caso de los semiconductores tipo-p se tiene  $E_f < E_{fi}$ .

De la Ecuación I.8 se observa que si las impurezas están compensadas, el semiconductor es intrínseco. Si la densidad neta de impurezas es mucho mayor que  $n_i$ , el número de portadores excitados térmicamente será pequeño comparado con el total; en este caso, el argumento de la formación hiperbólica inversa es muy grande. Ya que para  $x$  muy grandes  $\operatorname{senh}^{-1} x \approx \pm \ln |2x|$ , entonces

$$E_f = E_{fi} \pm kT \ln |N_d - N_a| / n_i \quad (I.10)$$

en donde el signo positivo se usa para el material tipo n ( $N_d > N_a$ ) y el signo negativo para el material tipo p ( $N_d < N_a$ ). Bajo estas condiciones se dice que el material es un semiconductor extrínseco.

De la Ecuación I.7 se tiene que la densidad de electrones libres en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia están dadas por

$$n = 1/2(N_d - N_a) + [1/4(N_d - N_a)^2 + n_i^2]^{1/2} \quad (I.11)$$

$$n = -1/2(N_d - N_a) + [1/4(N_d - N_a)^2 + n_i^2]^{1/2} \quad (I.12)$$

Ya que la introducción de impurezas modifica la concentración de los portadores libres en el sólido, desde el punto de vista de la estructura de bandas se tiene lo siguiente. Antes de introducir la impureza, el potencial cristalino del material puro se muestra uniforme y periódico. La presencia de un átomo extraño en la red cristalina destruye la regularidad del potencial en el cristal, creando una nueva función potencial en la vecindad de la impureza, por lo que se tiene una solución diferente a la ecuación de Schrödinger, generando nuevos espectros de energías para el electrón de la impureza en el cristal. Si la densidad de átomos de impureza agregada no es grande comparada con la densidad atómica del cristal, la

## Capítulo 1

---

presencia de estas impurezas introduce niveles de energía discretos dentro de la brecha de energías prohibidas, teniéndose que la densidad de estados en dicho nivel debe ser igual a la densidad de impurezas adicionadas. Para el caso de impurezas donadoras los estados de energía se localizan cercanos por debajo del fondo de la banda de conducción. Para el caso de impurezas aceptoras, los estados de energía introducidos yacen cercanos arriba del tope de la banda de valencia. Conforme aumenta la concentración de impurezas, estos niveles discretos se transforman en bandas de energía. Si la concentración de impurezas es comparable con la concentración atómica del cristal, entonces es de esperarse que el material formado tenga un comportamiento eléctrico distinto al antes descrito. Para el caso de un material tipo-p, conforme aumenta la concentración de átomos aceptores, la interacción entre los átomos aceptores se hace más apreciable. Por eso, los niveles de energía debidos a las impurezas forman bandas delgadas dentro de la brecha prohibida. Conforme la densidad de impurezas crece, estas bandas aumentan su ancho hasta tocar la banda de valencia, moviendo entonces el límite superior de la banda de valencia original. Esto trae como consecuencia que la diferencia  $E_c - E_v$  tienda a cero cuando  $N_A$  tiende al valor de la concentración atómica, y como consecuencia  $E_g$  se reduce. Lo mismo sucede para el caso de un semiconductor tipo-n cuando la concentración de impurezas donadoras es comparable con la concentración atómica del cristal. Bajo estas condiciones la concentración electrónica es independiente de la temperatura y está dada por la relación

$$N = (8\pi/3) (2m^*/h^2) (E_c - E_v) \quad (I 13)$$

Bajo estas condiciones el semiconductor es llamado degenerado y su comportamiento eléctrico es comparable al de un metal. En este tipo de semiconductores la energía de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, para el semiconductor tipo-n, a una distancia del orden de (o mayor que)  $5kT$  medida desde el fondo.

### 1.2.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material sólido depende de su interacción con una onda electromagnética. Dichas propiedades incluyen un intervalo muy amplio de fenómenos involucrando la interacción de la luz con sólidos y/o la emisión de luz bajo ciertas condiciones. Cuando se aplica la teoría de dispersión en sólidos es importante establecer la diferencia entre la contribución debida a los electrones libres y a los electrones ligados. En el caso de sólidos semiconductores cuando éstos presentan una fuerte absorción en longitudes de ondas cortas, la contribución de los electrones ligados es la más importante; mientras que, para longitudes de ondas grandes, la contribución debida a los electrones libre es la importante. En esta sección se considerarán modelos típicos que permiten describir los fenómenos ópticos básicos de transmisión, reflexión y absorción de luz en sólidos y su aplicación en películas gruesas.

Constantes ópticas de un material.

## Capítulo 1

---

La velocidad de la luz en un material se reduce, en comparación con su valor en el vacío, por el *índice de refracción*,  $n$ , del material. En ausencia de cualquier proceso de absorción,  $n$ , está dado por

$$n = (\epsilon_r \mu_r)^{1/2} \quad (I.14)$$

en donde  $\epsilon_r$ ,  $\mu_r$  son la parte real de la *constante dieléctrica* y la *permeabilidad magnética* del material respectivamente, para la frecuencia de la radiación involucrada. Si existen procesos de absorción, entonces se define un índice de refracción complejo dado por la relación

$$n^* = n - i \kappa \quad (I.15)$$

donde  $\kappa$  es el *coeficiente de extinción* que está definido por los procesos de absorción involucrados.

El *coeficiente de absorción*  $\alpha$  del material, que describe la manera en que la intensidad luminosa dentro de éste disminuye con la distancia, debido a que la absorción está relacionada con el coeficiente de extinción mediante la expresión

$$\alpha = 2 \omega \kappa / c = 4\pi \kappa / \lambda \quad (I.16)$$

en donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente. De las ecuaciones anteriores se puede ver que el efecto general de un proceso de absorción fuerte se refleja en un aumento considerable en el coeficiente de absorción, y que se puede probar que:

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r + \alpha^2 \lambda^2 / 16\pi^2 \quad (I.17)$$

Cuando  $\mu_r$  del material es igual a la del vacío, ó permanece casi constante en el intervalo de las longitudes de ondas consideradas, el comportamiento óptico del material puede ser descrito a partir de la variación de la constante dieléctrica relativa  $\epsilon_r$ , en función de la longitud de onda de la radiación incidente, lo cual está expresado por

$$\epsilon_r = (n^*)^2 = n^2 - k^2 - 2in \kappa = f(\lambda) \quad (I.18)$$

En un rango pequeño de frecuencias, la parte imaginaria es proporcional a la energía luminosa absorbida, formando la *curva de absorción*

La teoría de la dispersión de ondas electromagnéticas aplicadas a un material que contiene  $n$  electrones por unidad de volumen, permite mostrar que la constante dieléctrica compleja tiene la forma

$$\epsilon_r = 1 + (ne^2/\epsilon_0 m^*) (\omega_0 - \omega^2 + i \omega / \tau)^{-1} \quad (I.19)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de la radiación electromagnética,  $\omega_0$  la frecuencia propia de los electrones en el medio dado,  $m^*$  la masa efectiva de los electrones,  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío y  $\tau$  el tiempo de relajación de los electrones ( $\tau = m^* \mu / e$ , siendo  $\mu$  la

## Capítulo 1

---

movilidad eléctrica de los electrones). La identificación de las partes real e imaginaria de  $\epsilon_1$ , permite llegar a

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1 - (e^2 n / \epsilon_0 m^* \omega) (\omega^2 + 1/\tau^2)^{-1}; \text{ y } 2n\kappa = (e^2 n / \epsilon_0 m^* \omega) [\omega \tau (\omega^2 + 1/\tau^2)]^{-1} \quad (I 20)$$

en donde  $\epsilon_1$  es la constante dieléctrica del material para frecuencias muy bajas

### Transmisión óptica en el visible.

De una manera general, una onda electromagnética interactúa con un sólido por intercambio de energía. La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad  $I$  después de avanzar una distancia  $x$  dentro de un material está dada por

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x) \quad (I 21)$$

donde  $\alpha = 4\pi\kappa / \lambda$  es el coeficiente de absorción.

Consideremos que el material tiene un espesor  $d$ . Si  $I_0$  es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e  $I(d)$  es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces suponiendo que no hay reflexión en la cara frontal, la razón

$$I(d)/I_0 = T = \exp(-\alpha d) \quad (I 22)$$

proporciona el porcentaje de la luz transmitida a través del material.  $T$  recibe el nombre de *coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material*, o simplemente *transmisión*. Si  $I_R$  es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión  $R$  o reflectancia óptica del material o reflexión, estará dado por

$$I_R/I_0 = R \quad (I 23)$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre  $R$  y  $T$ . La ley de Lambert-Bouguer establece que

$$I(x) = I_0 (1-R) \exp(-\alpha x) \quad (I 24)$$

Y, para un material con espesor  $d$ , se tendrá

$$T = (1-R) \exp(-\alpha d) \quad (I 25)$$

Ya que  $\alpha = \alpha(\lambda)$ , es evidente que  $T = T(\lambda)$  y  $R = R(\lambda)$ . A la variación de  $T$  y  $R$  con respecto a  $\lambda$  se les conoce con los nombres de *espectros de transmisión y de reflexión* respectivamente.

## 1.3 CELDA FOTOELECTROLÍTICA

La generación de hidrógeno mediante el proceso de fotoelectrólisis fue mostrado por primera vez por Fujishima (Fujishima et al (1969)) utilizando un sistema, en el cual un semiconductor tipo n ( $\text{TiO}_2$ ) fue sumergido en una solución electrolítica y conectado a un electrodo de platino. Mediante este sistema se obtuvieron largos periodos de trabajo (del orden de años) y se encontró que la fotocorriente comenzaba a fluir cuando se irradiaba con longitudes de onda menores de 415nm, que correspondían a la brecha de energía del  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3\text{eV}$ ) (Fujishima y Honda (1972)) Sin embargo las eficiencias encontradas fueron muy pequeñas del orden del 1 % Esto debido principalmente a que la brecha de energía del  $\text{TiO}_2$  es muy grande, con lo cual absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar (ver figura 1.3.5). La siguiente figura muestra una celda fotoelectrolítica, la cual fue utilizada en un trabajo de investigación anterior para llevar a cabo el proceso de producción de hidrógeno vía fotoelectrólisis (\*Arriaga L. G., (Octubre de 1998)). Esta celda fue diseñada y construida de vidrio pirex y consta de dos compartimentos separados mediante una membrana intercambadora de iones, así como de una ventana circular de cuarzo de 5 cm de radio. Mediante esta ventana se ilumina al material semiconductor inmerso en la solución electrolítica. En el caso de utilizar un electrodo semiconductor tipo n, este es inmerso en una solución básica y el contraelectrodo (malla de platino) es inmerso en una solución ácida (figura 1.3.1).

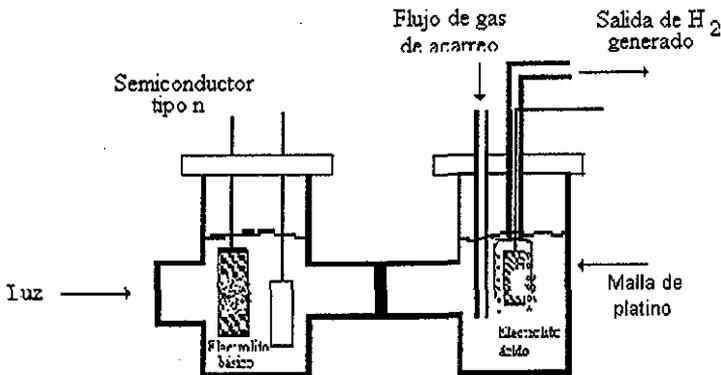


Figura 1.3.1 Celda fotoelectrolítica utilizando un electrodo semiconductor tipo n. Con dos compartimentos, uno con electrolito básico y uno con electrolito ácido.

La figura 1.3.2 muestra el esquema de funcionamiento de transferencia de carga y el comportamiento de las bandas de valencia y de conducción, bajo oscuridad e iluminación de la celda fotoelectrolítica mostrada en la figura 1.3.1. En este esquema se utiliza un semiconductor tipo n como ánodo, inmerso en una solución básica y un electrodo de platino utilizado como cátodo dentro de una solución ácida. En oscuridad el potencial del semiconductor (nivel de Fermi) y el del electrolito ( $E_{\text{Redox}}$ ) tienden a igualarse, logrando

## Capítulo 1

con ello un equilibrio dinámico en la interfase semiconductor-electrolito. Por lo que las bandas de conducción y de valencia se doblan, hacia arriba para un semiconductor tipo n y hacia abajo para un semiconductor tipo p. Al iluminar el semiconductor sus bandas de conducción y de valencia se aplanan, provocando con ello que el nivel de Fermi se corra hacia la banda de conducción, llevando así el proceso de transferencia de carga (huecos) hacia el electrolito mediante la banda de valencia, y la transferencia de electrones mediante la banda de conducción. Estos electrones son trasladados hacia el cátodo (platino) mediante un contacto externo, en donde se lleva a cabo la transferencia de electrones hacia el electrolito ácido, provocando así la reacción de producción de hidrógeno

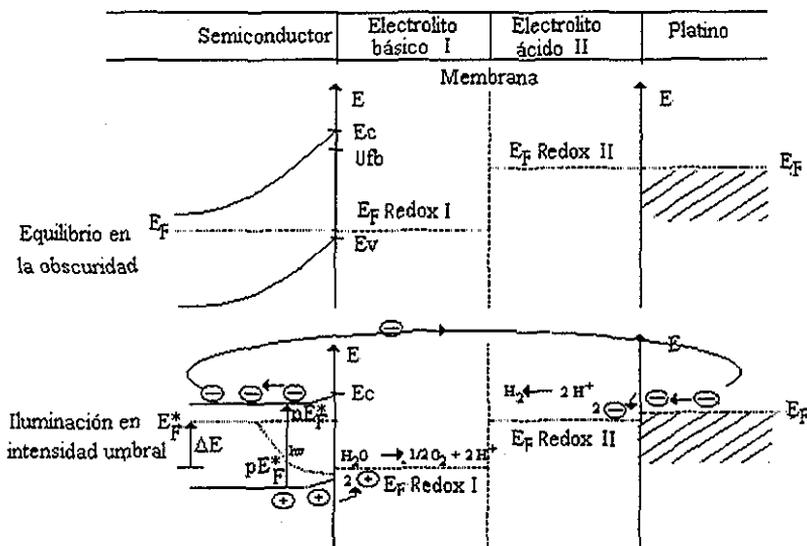
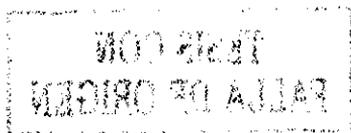


Figura 1 3 2 Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectrolítica (Cardon F et al (1981))

Para llevar a cabo un proceso eficiente de producción de hidrógeno mediante la fotoelectrólisis, es necesario contar con ciertas características del material semiconductor y de la interfase semiconductor-electrolito. Dichas características son: largo periodo de estabilidad del material semiconductor en la solución electrolítica durante la fotoelectrólisis; potencial de banda plana adecuado para llevar a cabo la reacción de oxidoreducción del agua; brecha de energía del material semiconductor por arriba de 1.8eV y eficiencia cuántica cercana a uno. A continuación son descritas cada una de estas características



# Capítulo 1

## 1.3.1 Estabilidad

Los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor son generalmente caracterizados por fuertes potenciales de reducción y oxidación, respectivamente. En vez de transferir carga hacia el electrolito, para llevar a cabo 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.

Bard y Wrighton en 1977 proponen un modelo de estabilidad de fotoelectrodos, donde las posiciones relativas de las reacciones de descomposición son comparadas con las bandas de corte de valencia y conducción del semiconductor. La estabilidad termodinámica del fotoelectrodo es asegurada si el potencial redox de la reacción de descomposición anódica del semiconductor cae por debajo de la banda de corte de valencia (tiene un valor más positivo), y si el potencial redox de la reacción de descomposición catódica está por arriba de la banda de corte de conducción (tiene un valor más negativo). 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 se encuentran dentro de la brecha de banda. La estabilidad del electrodo depende entonces de la competencia entre la reacción termodinámicamente posible de descomposición del semiconductor y la reacción redox en el electrolito (figura 1.3.3).

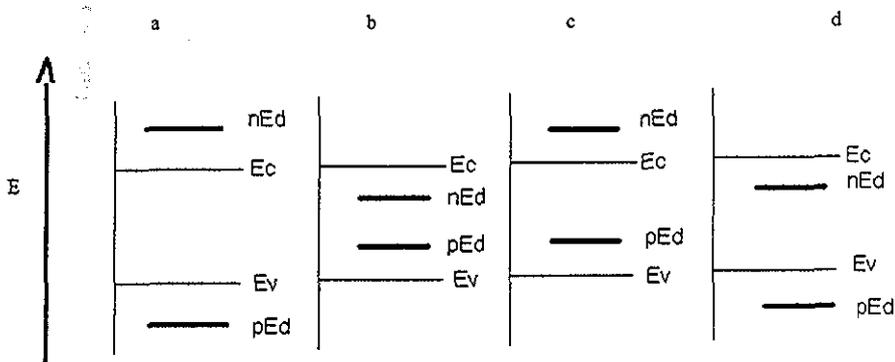


Figura 1.3.3 Criterios de estabilidad para descomposición electroquímica de semiconductores: a) estabilidad ante descomposición catódica y anódica, b) inestabilidad catódica y anódica, c) estabilidad catódica, inestabilidad anódica, d) inestabilidad catódica, estabilidad anódica

En algunos casos se ha intentado 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 barre con los portadores minoritarios fotogenerados.

## Capítulo 1

---

### 1.3.2 Potencial de banda plana

Cuando la interfase semiconductor-electrolito, se polariza a un potencial donde no existe un espacio de carga o campo eléctrico, la transferencia de carga del semiconductor al electrolito es casi nula. Este potencial de polarización se le denomina potencial de banda plana ( $U_b$ ). Ya que las bandas de energía del semiconductor llegan a ser planas, debido a que no existe una región de acumulación de carga. El potencial de banda es una característica muy importante de las celdas fotoelectrolíticas ya que intervienen las propiedades tanto del material semiconductor como del electrolito.

El potencial de banda plana es generalmente determinado a través de mediciones de capacitancia versus voltaje, y relacionando estas mediciones con la ecuación de Mott-Schottky (Cardon *et al* (1981)). En general, los potenciales de banda plana tienen buena correlación con el origen del potencial de corrientes fotoanódicas, y dan información de cuanto potencial puede ser ahorrado en una reacción electroquímica dada (Bolts y Wrighton (1976)).

Un potencial de banda plana más negativo que el potencial de reducción del hidrógeno (-0.8V) en un fotoánodo (potencial anódico) conduce a características de salida más eficientes de una celda fotoelectrolítica. En la mayoría de los casos la posición de la banda de conducción cercanamente coincide con su potencial de banda plana. Si la banda de conducción es energéticamente mayor 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 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 (-0.8V).

## Capítulo 1

### 1.3.3 Brecha de energía

Es deseable que la brecha de energía del semiconductor sea óptima en la utilización del espectro solar. Aún cuando los fotones de la energía solar sean completamente absorbidos, una parte de la energía del fotón ( $E > E_g$ ) no es utilizada en la CFE, ya que ocurre relajación vibracional en 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 solo la fracción  $E_g/E$  puede ser utilizada.

Cuando un electrodo semiconductor es sumergido en una solución electrolítica y es excitado con radiación solar, la eficiencia teórica máxima de conversión de energía solar a hidrógeno se calcula mediante la siguiente ecuación (Archer (1975)).

$$\eta = \frac{E_g \int_{E_g}^{\infty} \frac{N(E)}{E} dE}{\int_0^{\infty} N(E) dE} \quad (1.3.1)$$

donde  $\eta$  es la eficiencia de la celda fotoelectrolítica,  $E_g$  brecha de energía del material semiconductor,  $N(E)$  distribución espectral del espectro solar, la cual es mostrada en la figura 1.3.4 (esta se calcula utilizando una atmósfera AM1 para mayor información ver (Archer (1975))).

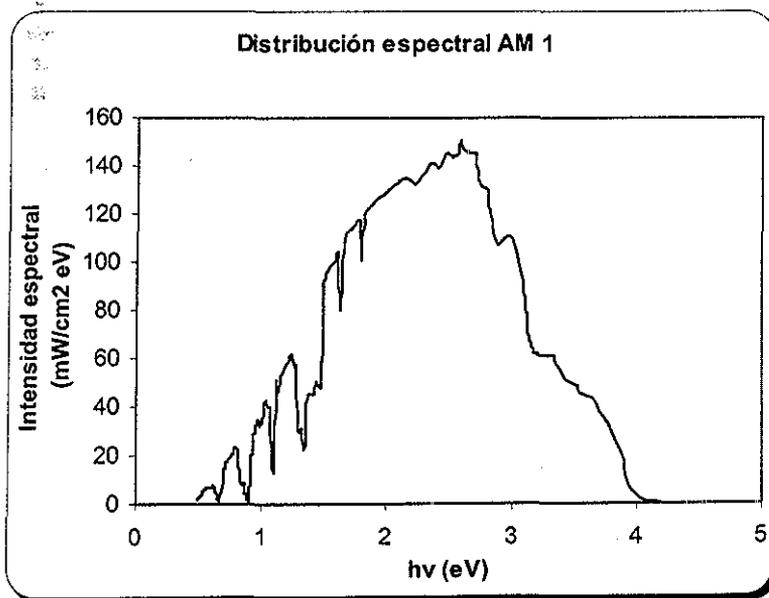


Figura 1.3.4 Distribución del espectro solar con respecto a la energía  $h\nu$ .

Empleando el espectro de energía solar para una masa de aire AM1 y la ecuación 1.3.1 se evalúa la gráfica de la figura 1.3.5

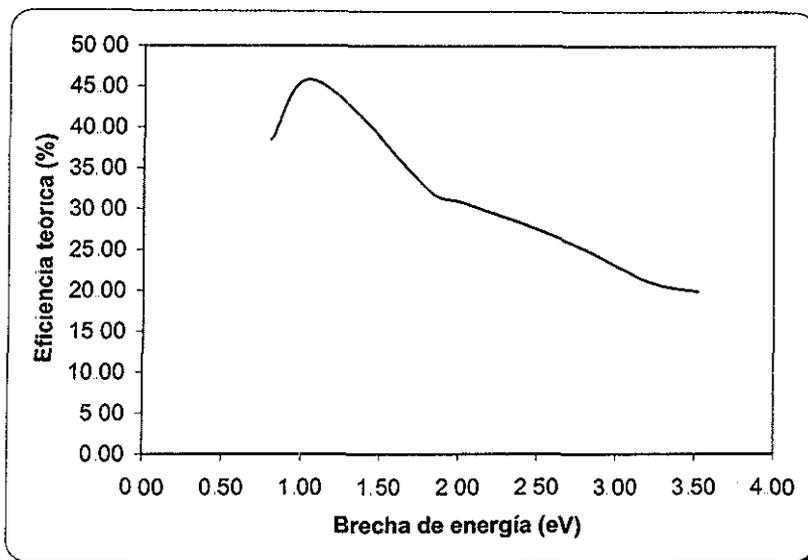


Figura 1.3.5 Eficiencia de la celda fotoelectrolítica con respecto a la brecha de energía del material semiconductor.

La figura 1.3.5 muestra una eficiencia teórica máxima del 45%, con un valor de  $E_g$  de 1 eV. Sin embargo, cuando utilizamos un semiconductor tipo n como fotoánodo para llevar a cabo la reacción de la fotoelectrólisis del agua, la brecha de energía debería ser mayor a 1.23 eV teóricamente (Energía necesaria para la disociación de la molécula de agua). Tomando en cuenta factores de pérdidas como el sobrevoltaje aplicado a la celda fotoelectrolítica (cerca de 0.4V), un valor mínimo de  $E_g$  recomendable sería de 1.8 eV, teniendo una eficiencia teórica máxima del 30%. En el caso de los materiales utilizados en esta investigación el CdS ( $E_g=2.4$ ) y el ZnS ( $E_g=3.7$ ) tendríamos una eficiencia teórica del 28% y del 20% respectivamente.

### 1.3.4 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica se define como el número de electrones que fluyen en el sistema fotoelectrolítico por fotón absorbido de la radiación solar, idealmente debería ser igual a uno. Para una eficiente utilización de energía solar, los fotones incidentes deberían ser absorbidos dentro del espacio de carga, ya que el ancho de la región de carga espacial depende de la densidad de portadores. Si la densidad de centros de recombinación en la región de carga espacial es alta entonces la eficiencia cuántica disminuirá. En algunos dispositivos, utilizando el material semiconductor de  $WO_3$  como fotoelectrodo se han reportado eficiencias cuánticas cercanas al 50% (Butler M.A., Ginley D.S. (1980), Grätzel (1983)).

### DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA (Cd, Zn)S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

En el siguiente capítulo se muestra la descripción del material semiconductor a utilizar, así como la interacción química del material semiconductor con el electrolito. Se realiza una descripción de un modelo teórico de la transferencia de carga de la interfase semiconductor-electrolito

#### 2.0 PROPIEDADES DEL CdS Y ZnS

Las películas semiconductoras empleadas para llevar a cabo la fotoelectrólisis, deben poseer un valor de brecha de energía adecuado para realizar eficientemente la absorción del espectro solar (intervalo del espectro solar 0.3μm a 0.7μm). Así como tener un mínima energía de 1.8 eV (Khaselev O. and Turner A. John (1998) para llevar a cabo la disociación del agua

El semiconductor a utilizar en esta investigación es el Sulfuro de Cadmio (CdS), el cual ha sido utilizado ampliamente para la fabricación de celdas fotovoltaicas (Doña J. M. and Herrero J. (1995), (Grätzel M, (1983)) El CdS tiene características eléctricas tipo n y posee adecuadas propiedades ópticas para la absorción de luz (absorbe en 0.5). Así como una brecha de energía apropiado para llevar a cabo la disociación del agua (2.4 eV). Sin embargo se ha reportado un potencial de banda plana más positivo, que el potencial de reducción de hidrógeno (-0.8V). Por lo que no realiza la reacción completa de disociación del agua. Para obtener potenciales más negativos que el potencial de reducción de hidrógeno; el CdS se mezcló con sulfuro de zinc (ZnS). El cual es un semiconductor tipo n con brecha de energía de 3.7 eV. La mezcla obtenida del CdS y ZnS es indicada como (Cd,Zn)S. Esta mezcla se modificó mediante la incorporación de molibdeno, con el fin de catalizar la reacción de oxidación del sulfito de sodio

A continuación se muestran las características de los semiconductores CdS y ZnS a utilizar (Sze, (1981)

	Estructura Cristalina	Constante de la red (Å)	Eg 300 K	Movilidad a 300 K (cm <sup>2</sup> /V-s) electrones	Movilidad a 300 K (cm <sup>2</sup> /V-s) huecos	Banda	Permitividad del Semiconducto r ε <sub>s</sub> / ε
<b>CdS</b>	Zinblend Wurtzite	5.83	2.42	340	50	Directa	5.4
<b>ZnS</b>	Zinblend Wurtzite	5.42	3.68	165	5	Directa	5.2

### 2.1 INTERACCIÓN DEL CdS CON ELECTROLITOS

Aunque hasta 1976 fue reportado el efecto de estabilidad de fotoánodos de CdS en electrolitos de azufre, han existido indicios de este efecto anteriores a esta fecha (Tygai (1965)) Tygai en una investigación con CdS en  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$  y en  $\text{S}_x^{2-}$ , utilizó mediciones de capacitancia para mostrar que iones de sulfuro presentan fuerte adsorción específica sobre la superficie del CdS, mientras que en el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$  no se observaba esta adsorción. Algunos otros resultados de Tygai muestran cambios catódicos (potencial más negativo) del potencial de banda de plana ( $U_{fb}$ ) del CdS cuando es inmerso en una solución que contiene polisulfuros. Esto se basa en que la adsorción de especies electroactivas puede conducir a una mejor cinética para la transferencia de carga (huecos) al electrolito y por lo tanto reducir la fotocorrosión.

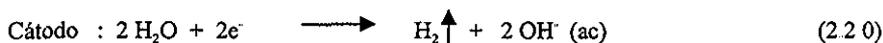
El potencial de banda plana de CdS ha sido calculado con anterioridad en un valor constante de  $-0.86$  V versus SCE e independiente del pH entre pH 2 y 13 en diferentes electrolitos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaOH}$  (Watanabe T. et al (1974)). Minoura (Minoura H et al (1976)) reporta cambios del potencial de banda plana en discos policristalinos de CdS en dirección catódica cuando se le adiciona  $\text{S}_x^{2-}$  al electrolito, este cambio es dependiente de la concentración de azufre. Posteriormente Minoura (Minoura H et al (1977)) estudia las variaciones del potencial de banda plana debido, a iones de  $\text{S}_x^{2-}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  en los planos (0001) (Cd) y (000-1) (S) de cristales de CdS, mediante gráficas de Mott-Schottky en diferentes electrolitos. La existencia de un fotoefecto catódico en el plano (000-1) de estructuras cristalinas de CdS en electrolitos de azufre se ha atribuido a la existencia de estados de superficie inducidos por la interacción de enlaces colgantes (dangling) en la superficie del plano de S con el  $\text{S}_x^{2-}$  del electrolito. Por otro lado en el plano del Cd, no existen enlaces colgantes, por lo tanto no se crean estados de superficie y no existe fotoefecto catódico. Utilizando esta información de la adsorción de azufre en los planos de Cd y S, puede conducir a asumir que el azufre se adsorbe en los enlaces colgantes del plano de S, pero después de saturar estos enlaces no se realiza más adsorción específica, mientras que en el plano de Cd la adsorción específica es dependiente del equilibrio del sistema entre la superficie del CdS y el azufre en el electrolito, por lo tanto el  $U_{fb}$  varía con la concentración de azufre en la solución en la misma forma en que el  $U_{fb}$  de óxidos semiconductores varía con el pH (Grätzel M, (1983)).

### 2.2 REACCIÓN BAJO ILUMINACIÓN EN EL SISTEMA CdS/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Se ha mostrado en diferentes sistemas fotoelectrolíticos para la producción de hidrógeno, en que el CdS es inmerso en electrolitos del tipo  $\text{S}_x^{2-}$  en especial en  $\text{SO}_3^{2-}$ , se llevan a cabo las siguientes reacciones en los respectivos electrodos (Reber Jean-Francois and Rusek Milos (1986), Chandra De Gobinda et al (1996))

## Capítulo 2

---



(medio básico)



la reacción de oxidación de iones de sulfito sigue dos diferentes rutas. La producción de iones sulfato o de iones ditionatos; donde  $\text{h}^+$  denota la producción de huecos con carga positiva bajo iluminación e inyectados al electrolito mediante la banda de valencia.

Se ha demostrado que la velocidad de formación de hidrógeno está determinada por la concentración efectiva de iones sulfito disociados, teniendo una máxima fotoactividad en un pH cerca de 8. Esto significa que sólo se absorben iones sulfito sin protonar suficientemente fuerte en la superficie del CdS para actuar como un receptor de huecos ( $\text{h}^+$ ) y producir un cambio catódico en el potencial de banda plana del CdS suficiente para llevar a cabo la reacción de reducción del agua.

### 2.3 INTERFASE (Cd, Zn)S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

La mayoría de la investigación a cerca de una interfase electrodo-electrolito, se ha dirigido al uso de electrodos metálicos. Proponiendo diferentes modelos que describen las zonas y el comportamiento de la interfase (apéndice A). La diferencia principal entre una interfase metal-electrolito y una interfase semiconductor-electrolito, es la concentración de cargas en el material. Mientras que las cargas se concentran en la superficie del metal, en el semiconductor con baja concentración de estados de superficie, éstas se extienden en el interior. Debido a esto la etapa limitante para la transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito, es el material semiconductor. Se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que describen el comportamiento de esta interfase. A continuación, se muestra un modelo teórico de una interfase semiconductor-electrolito, mediante el cual se interpreta el comportamiento de la concentración de cargas y caída de potencial.

#### 2.3.1 Modelo teórico de una interfase semiconductor-electrolito (Myamlin V. A. and Pleskov Y V., (1967), Compton R. G., (1987))

##### Teoría de doble capa

Cuando un semiconductor se pone en contacto con una solución electrolítica, se establece una doble capa eléctrica en la interfase semiconductor-electrolito. La cual está determinada primero, por una baja concentración de electrones libres en el semiconductor, y segundo por la presencia de dos tipos de portadores de cargas, negativas (electrones) y positivas (huecos).

## Capítulo 2

---

En el caso más simple donde no existe adsorción específica de iones y moléculas dipolares, la carga del electrolito  $\sigma_{el}$  está compensada por la carga del semiconductor  $\sigma_{sc}$  en la doble capa

$$\sigma_{sc} + \sigma_{el} = 0 \quad (2.1)$$

Debido a la baja conductividad del semiconductor, el campo eléctrico penetra dentro del material, y el espacio de carga alcanza la superficie del semiconductor, de la misma manera hay una difusión de carga iónica en electrolitos diluidos a la superficie del electrodo (figura 2.1)

A continuación se considera una interfase en la cual no ocurren reacciones químicas, en otras palabras el electrodo se encuentra idealmente polarizable, tal que la interfase se puede representar como un capacitor ideal. Esta condición no es demasiado rígida, por que en electrodos semiconductores a diferencia de metales, las reacciones electroquímicas son fuertemente inhibidas

Tomando en cuenta las condiciones antes mencionadas es posible calcular el valor y la distribución del espacio de carga de la interfase, mediante la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_{sc}} \rho(x) \quad (2.2)$$

Donde  $\phi(x)$  y  $\rho(x)$  son el potencial y la densidad de carga en el punto  $x$  (el eje  $x$  en dirección de la superficie,  $x=0$  dentro del semiconductor) y  $\epsilon_{sc}$  es la constante dieléctrica del semiconductor.

La densidad de carga en el semiconductor está compuesta de cargas móviles (electrones y huecos) y algunos inmóviles (cargas ionizadas donadoras y aceptoras):

$$\rho(x) = e[-n_c(x) + n_p(x) - N_D + N_A] \quad (2.3)$$

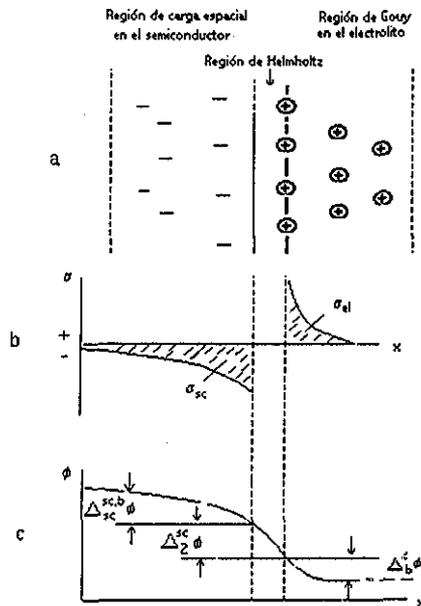


Figura 2 1 a) Estructura de la doble capa, b) distribución de carga y c) distribución de potencial en la interfase semiconductor-electrolito.

Donde  $n_e$ ,  $n_p$ ,  $N_D$ ,  $N_A$  y  $e$ ; son la concentración de electrones, huecos, donadores de carga, aceptores de carga y  $e$  la carga del electrón respectivamente. Mientras que los átomos de impurezas ionizados están distribuidos uniformemente sobre todo el semiconductor, por ejemplo  $N_D$  y  $N_A$  son independientes de  $x$ , las concentraciones de cargas móviles  $n_e(x)$  y  $n_p(x)$  se encuentran en el interior de la región de carga espacial donde existe un campo eléctrico. Estas cargas difieren de aquellas que se encuentran eléctricamente neutras dentro del semiconductor,  $n_e^o$  y  $n_p^o$ . Las cargas móviles cumplen con la distribución de Boltzmann que se muestra en seguida:

$$n_e(x) = n_e^o \exp [e(\phi(x) - \phi_b^{sc}) / kT] \quad (2.4a)$$

$$n_p(x) = n_p^o \exp [e(\phi(x) - \phi_b^{sc}) / kT] \quad (2.4b)$$

Donde  $\phi_b^{sc}$  es el potencial interno del semiconductor (mas allá de la doble capa)

La diferencia cuantitativa del semiconductor y del electrolito, radica en que el electrolito contiene sólo dos tipos de cargas, cationes y aniones ambos son móviles. En el semiconductor además de cargas móviles (electrones y huecos), existen también átomos de impurezas inmóviles, la concentración de éstas es variable dependiendo del dopaje del semiconductor y por lo tanto las concentraciones de electrones y huecos no siempre son iguales (excepto para semiconductores intrínsecos en donde existe una relación 1:1 igual

## Capítulo 2

que en electrolito). Estas circunstancias modifican la interfase del semiconductor con grados de libertad adicionales variando los escenarios prevaletientes, como en la capa de Gouy en el electrolito

Considérese un semiconductor tipo "n" dopado moderadamente, donde  $N_D \gg N_A$ ,  $n_e^0 \gg n_p^0$  teniendo que  $n_e^0 \approx N_D$ , y la diferencia de potencial en la región espacial menor que  $kT/e$  ( $\cong RT/F$ ) Esto permite la expansión de lo exponentes en las ecuaciones 2.4, y dentro del primer término de expansión en  $\phi$ , como un resultado de varias simplificaciones es posible obtener las siguientes expresiones para la densidad de carga:

$$\rho(x) = -\frac{e^2 n_e^0}{kT} \phi(x) \quad (2.5)$$

Integrando la ecuación 2.2 y sustituyendo la expresión 2.5, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2 = \frac{4\pi e^2 n_e^0}{\epsilon_{sc} kT} \phi^2(x) \quad (2.6)$$

Por lo tanto el campo eléctrico en la superficie del semiconductor es:

$$E_{sc} = -\frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\Delta_{sc}^{sc,b} \phi}{k_{sc}^{-1}} \quad (2.7)$$

Donde  $\Delta_{sc}^{sc,b} \phi = \phi^{sc,b} - \phi_x = 0^{sc}$  es el potencial de caída en la región de carga espacial en el semiconductor y la cantidad

$$k_{sc}^{-1} = \left(\frac{\epsilon_{sc} kT}{4\pi e^2 n_e^0}\right)^{1/2} \quad (2.8)$$

$k_{sc}^{-1}$  es conocida como la longitud de Debye y define la profundidad del espacio de carga en la fase semiconductor.

La ecuación 2.7 se interpreta como: una región de carga espacial (RCE) que existe dentro del semiconductor y es equivalente, junto con la interfase, a un capacitor plano con la distancia entre placas  $k_{sc}^{-1}$ , y campo eléctrico dentro del capacitor constante  $E_{sc}$ .

La interfase semiconductor-electrolito se considera como un capacitor del tipo platos; uno de ellos la región de carga espacial en el semiconductor y la otra la capa iónica de Gouy en el electrolito. Estas placas se encuentran separadas por una región dieléctrica, la capa de Helmholtz. Sin embargo el circuito eléctrico equivalente, puede ser representado por

## Capítulo 2

conveniencia mediante tres capacitores conectados en serie, correspondiendo a las tres regiones mencionadas anteriormente.

El tamaño de estas regiones está caracterizado cuantitativamente por las longitudes de Debye; para el semiconductor  $k_{sc}^{-1}$  y para el electrolito  $k^{-1}$ . La región de Helmholtz tiene un grosor  $d_H$  de tamaño atómico. Mediante la ecuación 2.8 se describe a  $k_{sc}^{-1}$ , un ecuación similar existe para  $k^{-1}$ , donde se muestra una relación inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de carga, que para el semiconductor es la concentración de portadores mayoritarios ( $n_c^0$ ) y para el electrolito la concentración de iones. Estas concentraciones usualmente difieren por varios órdenes de magnitud (Por ejemplo la concentración de portadores en germanio intrínseco  $n_c^0 = 2 \times 10^{13}$  por  $cm^3$ , la cual es igual al número de iones del agua mas pura).

Consecuentemente en el germanio intrínseco, el tamaño de la RCE es  $k_{sc}^{-1} = 10^{-4}cm$ , la cual es cien veces más grande que la región difusa en una solución electrolítica ( $k^{-1} = 10^{-6}cm$ ) En semiconductores altamente dopados el grosor de la RCE llega a ser del orden de  $10^{-5}$ , la cual aún sigue siendo más grande que la región difusa en soluciones electrolíticas diluidas utilizadas en la mayoría de los experimentos electroquímicos.

La caída de potencial de la interfase  $\Delta_{el}^{sc}\phi$  se encuentra distribuida en las tres regiones mencionadas anteriormente. La caída de potencial en la RCE de la ecuación 2.7  $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi = E_{sc} k_{sc}^{-1}$ , la caída de potencial de la región de Gouy como  $\Delta_b^2\phi = E_{el}k^{-1}$  y la región de Helmholtz como  $\Delta_2^{sc}\phi = E_H d_H$ , donde  $E_{el}$  y  $E_H$  son los valores del campo eléctrico de las regiones respectivas, en donde:

$$\Delta_{el}^{sc}\phi = \Delta_{sc}^{sc,b}\phi + \Delta_2^{sc}\phi + \Delta_b^2\phi = E_{sc}k_{sc}^{-1} + E_H d_H + E_{el}k^{-1} \quad (2.9)$$

En el caso más simple donde no existen cargas fijas (adsorción de iones, estados superficiales, etc) en las fronteras, separadas por las tres regiones, la siguiente igualdad por inducción electrostática es.

$$\epsilon_{sc}E_{sc} - \epsilon_H E_H = \epsilon_{el}E_{el} \quad (2.10)$$

Donde  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_{el}$  son las constantes dieléctricas del medio dentro de la región de Helmholtz y de la región difusa. De las ecuaciones 2.9 y 2.10, se observa que los potenciales de caída en las tres regiones, son proporcionales al tamaño de estas regiones, de la siguiente forma:

$$\Delta_{sc}^{sc,b}\phi / \Delta_b^2\phi = k_{sc}^{-1} \epsilon_{el} / k^{-1} \epsilon_{sc} \quad \Delta_{sc}^{sc,b}\phi / \Delta_2^{sc}\phi = k_{sc}^{-1} \epsilon_H / d_H \epsilon_{sc} \quad (2.11)$$

Como se mostró anteriormente,  $k_{sc}^{-1} \gg d_H$ ,  $k_{sc}^{-1} \gg k^{-1}$  consecuentemente  $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi \gg \Delta_2^{sc}\phi$ ,  $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi \gg \Delta_b^2\phi$ , por lo tanto prácticamente todo el potencial de Galvani interfacial, se encuentra concentrado dentro de la RCE en el semiconductor

### Características principales de la interfase semiconductor-electrolito

Se consideran dos características principales de la interfase semiconductor-electrolito:

- 1) La caída de potencial interfacial usualmente, se encuentra concentrada en su mayoría dentro de la fase semiconductor, mientras que la contribución en la región de Helmholtz usualmente es pequeña o casi despreciable. Estas características son muy importantes para describir la cinética de las reacciones electroquímicas en semiconductores
- 2) La carga de un electrodo semiconductor no está localizada en su superficie, si no, que se encuentra difundida en el mismo. Esto conduce a ciertas características, como a una capacidad diferencial del semiconductor con respecto al potencial, generando algunos fenómenos como la conductividad superficial y un fuerte fotopotencial, lo cual no ocurre en electrodos metálicos

### Conductividad superficial.

Bajo los efectos de un campo eléctrico, las concentraciones de electrones y huecos en la superficie del semiconductor difieren de aquél que se encuentran en el seno del material (ecuación 2.4). Normalmente la conductividad de la región superficial (la cual es función de la concentración de portadores libres) difiere de la conductividad del seno del semiconductor. Esta diferencia está cuantitativamente caracterizada por la conductividad superficial

$$K_s = e(\lambda_e \Gamma_e + \lambda_p \Gamma_p) \quad (2.12)$$

Donde  $\lambda_e$  y  $\lambda_p$  son la movilidad de electrones y huecos, mientras que  $\Gamma_e$  y  $\Gamma_p$  son los excesos superficiales definidos como la diferencia entre el número de portadores libres de un tipo (por unidad superficial del electrodo) a cierto potencial y el número que se tendría si las concentraciones en la superficie mantuvieran el mismo valor que en el seno del material. La siguiente figura ilustra cualitativamente, la distribución de concentración de electrones y huecos, cerca de la superficie del semiconductor para diferentes cargas (positiva y negativa). La figura 2.2A se refiere a un semiconductor intrínseco y la figura 2.2 B a un semiconductor tipo "n".

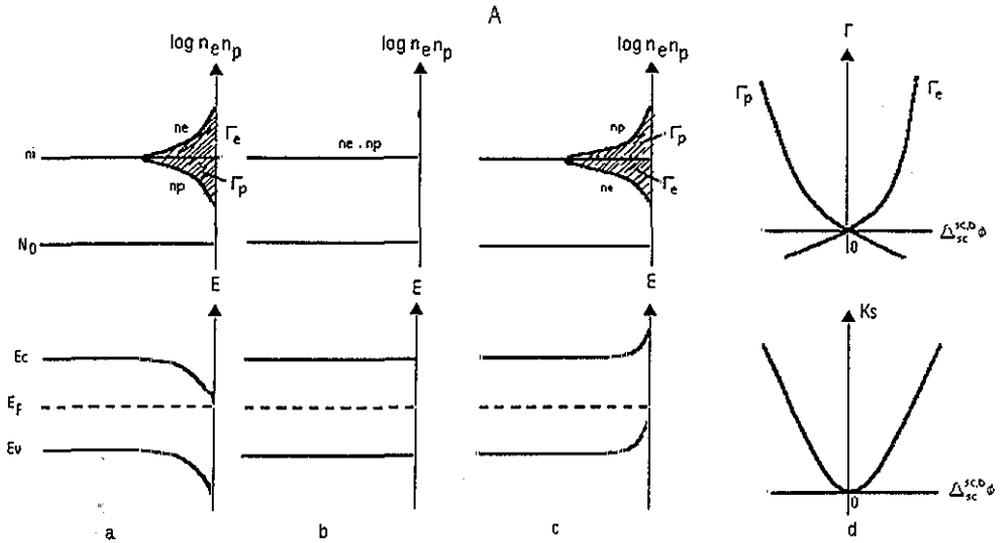


Figura 2.2A Distribución de concentración de portadores libres  $n_e$ ,  $n_p$  y el doblamiento de bandas en la superficie del semiconductor (a-c); así como el exceso superficial y conductividad superficial  $K_s$  como función del potencial (d) Para un semiconductor intrínseco: a) la superficie enriquecida con electrones; b) el potencial de banda plana; c) la superficie enriquecida con huecos

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

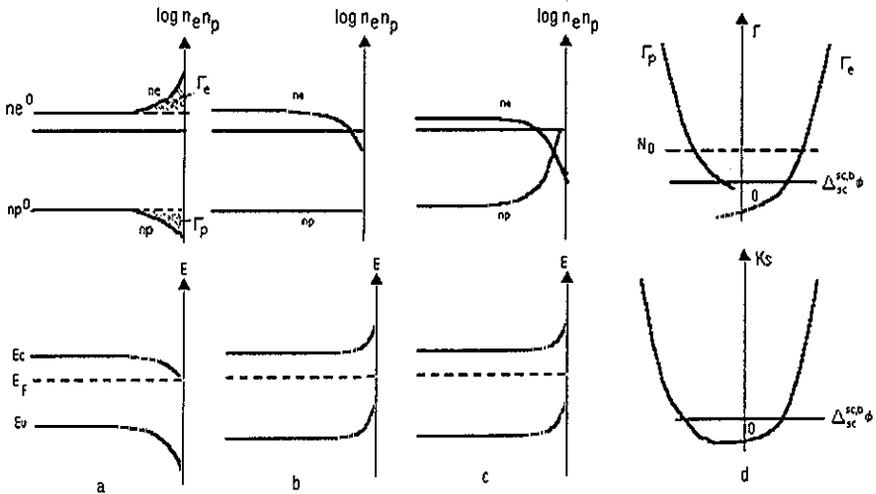


Figura 2.2B Distribución de concentración de portadores libres  $n_e$ ,  $n_p$  y el doblamiento de bandas en la superficie del semiconductor (a-c); así como el exceso superficial y conductividad superficial  $K_s$  como función del potencial (d) Para un semiconductor tipo 'n': a) la región de acumulación; b) la región de agotamiento; y c) la región de inversión

En semiconductores intrínsecos la concentración de electrones y huecos es igual ( $n_e^0 = n_p^0 = n_i^2$ ), y es mucho mayor que la concentración de donadores y aceptores ionizados ( $n_i^2 \gg N_D, N_A$ ). Bajo potenciales catódicos (potencial más negativo que el potencial de equilibrio del semiconductor), el semiconductor se enriquece con electrones y se agota en huecos (fig. 2.2A(a)), mientras que en potenciales anódicos, se enriquece en huecos y se agota en electrones (fig. 2.2A(c)). Las áreas sombreadas en ambas figuras 2.2 A y B representan el exceso superficial de electrones y huecos, éste toma lugar en la RCE cuando el semiconductor está cargado, y se representa mediante diagramas de bandas de energía del semiconductor. Debido a que la energía de un nivel electrónico cambia como  $e\phi(x)$  en un campo eléctrico (donde  $\phi(x)$  es el potencial eléctrico en el punto  $x$ ), las bandas de energía del semiconductor se doblan, como se muestra en la parte inferior de las figura 2.2A y 2.2B. Para potenciales catódicos las bandas se doblan hacia abajo y en potenciales anódicos se doblan hacia arriba, si el semiconductor se encuentra sin carga, las concentraciones de electrones y huecos tienen un valor constante en la superficie ( $n_e = n_e^0$ ,  $n_p = n_p^0$ ) y las bandas no se doblan ( $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi = 0$ ). Por lo tanto el potencial al cual el semiconductor se

## Capítulo 2

encuentra sin carga se llama Potencial de Banda Plana ( $U_{fb}$ ), y es equivalente al potencial de carga cero de metales.

El lado derecho de las figuras 2 2A y B muestra la dependencia del exceso superficial de los portadores libres  $I_e$  y  $I_p$  y de la conductividad superficial  $K_s$  en función de la caída de potencial en el semiconductor  $\Delta_{sc}^{scb}\phi$ . Cuando aumentamos  $\Delta_{sc}^{scb}\phi$ , el exceso superficial varía rápidamente y la dependencia de la conductividad superficial en función del potencial está representada por una curva con un mínimo en el potencial de banda plana

La situación descrita anteriormente se concibe cómo una región difusa de electrones y huecos, ésta es análoga a la región difusa iónica en metales con soluciones electrolíticas diluidas, las cargas iónicas y electrónicas son iguales en magnitud, pero la conductividad superficial iónica es varios órdenes de magnitud menor que la electrónica, esto debido a la diferencia en movilidad de lo iones y electrones

En semiconductores extrínsecos, las concentraciones de electrones y huecos en el seno del material difieren varios órdenes de magnitud. De acuerdo a esto la RCE puede tener 3 casos

- 1) Una región de acumulación: la región superficial del semiconductor es enriquecida con portadores mayoritarios (figura 2.2B (a))
- 2) Una región de inversión: la región superficial está enriquecida con portadores minoritarios, tal que la contribución a la RCE excede a la contribución de portadores mayoritarios (en el seno de la solución) (figura 2 2B (c))
- 3) Una región de agotamiento: la carga espacial está compuesta de átomos de impurezas ionizadas.

La región intermedia entre la de acumulación y la de inversión, es observada en semiconductores extrínsecos con valores moderados de  $\Delta_{sc}^{scb}\phi$ , tal que en la región superficial la concentración de portadores mayoritarios ha disminuido, pero la concentración de portadores minoritarios no ha aumentado aun marcadamente.

Para un semiconductor tipo n (figura 2.2B (b)) con  $n_e^s \ll N_D$ ,  $n_p^s \ll N_D$  ( $n_e^s$  y  $n_p^s$  son las concentraciones en la superficie), la región de agotamiento es más pronunciada en semiconductores con anchos de banda grandes. En la práctica no existen cargas móviles en la región de agotamiento, por lo tanto la conductividad es más baja que en el seno del semiconductor. Consecuentemente, la conductividad superficial es negativa, como se muestra gráficamente en el lado derecho de la figura 2 2B. En algunos casos el semiconductor es dopado para obtener mayores conductividades.

### Capacidad diferencial

La capacidad diferencial correspondiente a la carga espacial en un semiconductor está definida como:

$$C_{sc} = d\sigma_{sc} / d\Delta_{el}^{sc}\phi \quad (2.13)$$

## Capítulo 2

La fórmula para  $C_{sc}$  se obtiene derivando con respecto a la carga:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_{sc} | -\lambda e^{-y} + \lambda^{-1} e^y - \lambda - \lambda^{-1} |}{4(2)^{1/2} \pi k_{sc}^{-1} [\lambda(e^{-y} - 1) + \lambda^{-1}(e^y - 1) + (\lambda - \lambda^{-1})y]^{1/2}} \quad (2.14)$$

Donde  $y = e\Delta_{sc}^{sc,b}\phi / kT$  y  $\lambda = (n_p^0/n_e^0)^{1/2}$  en el caso de semiconductores intrínsecos  $\lambda = 1$ , por lo tanto la ecuación 2.14 se transforma en:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_{sc}}{2(2)^{1/2} \pi k_{sc}^{-1}} \cosh \frac{e\Delta_{sc}^{sc,b}\phi}{2kT} \quad (2.15)$$

La dependencia de la capacidad en función del potencial está representada por una curva con un mínimo (figura 2.3A), el cual representa el potencial de banda plana del semiconductor

Las ecuaciones 2.14 y 2.15, se obtuvieron asumiendo que los electrones y huecos libres en las bandas del semiconductor obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann. Esto se cumple a cargas moderadas del semiconductor, cuando el nivel de Fermi se encuentra suficientemente lejos de las fronteras de la brecha de banda. Cuando la carga del semiconductor es suficientemente alta, no se cumple la relación anteriormente descrita y es necesario utilizar la estadística de Thomas-Fermi para describir la distribución de los portadores libres (huecos y electrones). Por lo tanto la curva del incremento de carga y capacidad con respecto al potencial, disminuye lentamente debido a la restricción impuesta por la densidad finita de los estados en las bandas. Esto es mostrado en la siguiente figura.

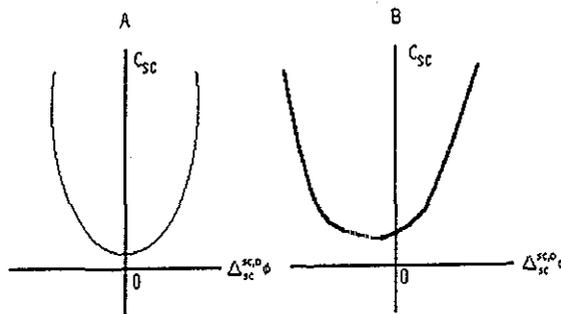


Figura 2.3 Dependencia cualitativa de la capacidad del semiconductor con respecto al potencial, en un semiconductor intrínseco A y B de un semiconductor extrínseco

## Capítulo 2

La curva de capacidad en función potencial para un semiconductor extrínseco es asimétrica como se muestra en la figura 2 3B; la zona relativamente plana de la curva corresponde a la región de agotamiento, en esta región si las condiciones de  $\lambda^{-1} \gg \lambda$  y  $\lambda e^{\psi} \ll \lambda^{-1}$  se satisfacen y permitiendo que  $n_e^0 \cong N_D$ , la ecuación 2.14 puede ser simplificada a la utilizada normalmente en el tratamiento de curvas de capacidad experimental, obtenidas bajo las condiciones de región de agotamiento.

$$C_{sc}^{-2} = \left( \frac{8\pi}{\epsilon_{sc} e N_D} \right) \left( |\Delta_{sc}^{sc,b} \phi| - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.16)$$

La gráfica de esta fórmula de  $C_{sc}^{-2}$  en función de  $\Delta_{sc}^{sc,b} \phi$  (Curva de Mott-Schottky) corresponde a una línea recta que intercepta al eje del potencial en  $kT/e$  del potencial de banda plana, y mediante la pendiente de esta recta, es posible encontrar la concentración de donadores en el semiconductor  $N_D$ .

El circuito equivalente simple de un semiconductor polarizable idealmente, comprende tres capacitores conectados en serie, la capacidad de la RCE en el semiconductor  $C_{sc}$ , la capacidad de la región de Helmholtz  $C_H$  y la capacidad de la región de Gouy en el electrolito  $C_{el}$ .

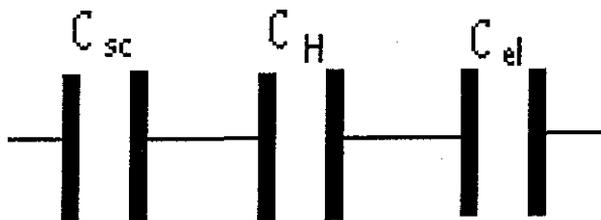


Figura 2 4 Circuito equivalente eléctrico de un semiconductor polarizado idealmente

Una diferencia cuantitativa entre  $C_{sc}$  y  $C_{el}$  está determinado por la diferencia en concentración de portadores libres en las fases correspondientes. De la ecuación 2.15 y de una fórmula similar para la capacidad de la región de Gouy, se muestra que las capacidades son inversamente proporcionales a las longitudes de Debye correspondientes,  $k_{sc}^{-1}$  y  $k^{-1}$ . La capacidad de la región de Helmholtz se describe a continuación:

$$C_H = \epsilon_H / 4\pi d_H \quad (2.17)$$

## Capítulo 2

---

Ya que  $d_H$  y  $k^{-1} \ll k_{sc}^{-1}$ , por lo tanto  $C_H$  y  $C_{el} \gg C_{sc}$ . Por ejemplo la capacidad del germanio intrínseco es del orden de  $10^{-2} \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , mientras que la capacidad de la región de Helmholtz es cerca de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , por lo tanto la capacidad global está determinada por el capacitor de mínima energía, sólo cuando la carga del semiconductor es muy alta la capacidad  $C_{sc}$  tiende a ser cercana a la magnitud de  $C_H$ .

### Estados superficiales

#### Efecto en la distribución del potencial

Aparte del sistema de niveles de energía que forman las propiedades del seno del semiconductor, existe un sistema adicional de niveles energéticos en la superficie, los niveles superficiales que son estados cuánticos, donde un electrón está localizado en la superficie y no puede transportarse al seno del semiconductor sin intercambiar energía con el medio que lo rodea, estos estados son llamados "estados superficiales"

La presencia de niveles superficiales se debe a adsorción (los niveles de Shockley) y discontinuidad de la red cristalina (niveles  $\Gamma$ amm).

Los niveles superficiales se caracterizan por la energía  $E_{ss}$  y la concentración  $N_{ss}$ . La ocupación de un nivel por un electrón está determinado por la función de Fermi:

$$f_F = \{1 + \exp[(E_{ss} - E_F)/kT]\}^{-1} \quad (2.18)$$

Tal que el número total de electrones en los niveles superficiales es  $n_{ss} = N_{ss}f_F$  y  $E_F$  es el nivel de Fermi.

El campo eléctrico superficial afecta la ocupación de niveles por los electrones, la energía del electrón en un campo eléctrico varía; por lo tanto la cantidad  $E_{ss}$  se representa por:

$$E_{ss} = E_{ss}^0 - e\Delta_{sc}^{sc,b}\phi \quad (2.19)$$

Mediante los niveles superficiales donadores (son niveles cargados positivamente cuando no existen electrones y son neutros cuando están ocupados por electrones), es posible calcular la carga total utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_{ss} = e(N_{ss} - n_{ss}) = eN_{ss} \left\{ 1 + \exp\left[\frac{E_F - E_{ss}^0 + e\Delta_{sc}^{sc,b}\phi}{kT}\right] \right\}^{-1} \quad (2.20)$$

Gran número de estados superficiales, tienen un efecto significativo en la distribución de potencial en la doble capa. El campo eléctrico en la región de Helmholtz  $E_H$  está relacionado con el campo eléctrico en la superficie del semiconductor  $E_{sc}$  y con la carga en los niveles superficiales mediante la siguiente relación:

## Capítulo 2

$$\varepsilon_H E_H = \varepsilon_{sc} E_{sc} + 4\pi Q_{ss} \quad (2.21)$$

Si  $Q_{ss}$  es suficientemente grande, tal que el primer término del lado derecho de la ecuación 2.21 pueda ser despreciado, entonces el potencial de caída en la región de Helmholtz, puede calcularse mediante la relación:

$$\Delta_2^{sc} \phi = \varepsilon_H d_H = 4\pi e N_{ss} d_H \varepsilon_H^{-1} \left\{ 1 + \exp\left[\frac{(E_F - E_{ss}^0 + e\Delta_{sc}^{sc,b} \phi)}{kT}\right] \right\}^{-1} \quad (2.22)$$

La fracción entre el potencial de caída en la región de Helmholtz y en la RCE es :

$$\frac{d\Delta_2^{sc} \phi}{d\Delta_{sc}^{sc,b} \phi} = \frac{4\pi e^2 N_{ss} d_H \exp\left[\frac{(E_F - E_{ss}^0)}{kT + y}\right]}{kT \varepsilon_H \left\{ 1 + \exp\left[\frac{(E_F - E_{ss}^0)}{kT + y}\right] \right\}^2} \quad (2.23)$$

Para una ionización débil de los niveles donadores, es posible despreciar el 1 del denominador de la ecuación 2.23 y simplificarla

$$\frac{d\Delta_2^{sc} \phi}{d\Delta_{sc}^{sc,b} \phi} = \frac{4\pi e^2 N_{ss} d_H}{kT \varepsilon_H \left\{ \exp\left[\frac{(E_F - E_{ss}^0)}{kT + y}\right] \right\}} = \frac{4\pi e d_H}{kT \varepsilon_H} Q_{ss} \quad (2.24)$$

Por lo tanto la distribución de potencial dentro de la doble capa está relacionada con la carga superficial. Si  $Q_{ss} \cong kT \varepsilon_H / 4\pi e d_H$  y  $\Delta_2^{sc} \phi \cong \Delta \phi_{sc}^{sc,b}$ , por lo tanto el potencial de caída en la región de Helmholtz es comparable con la del semiconductor. Algunas estimaciones muestran que este valor crítico de número de estados superficiales es del orden de magnitud de  $10^{13}$  por  $\text{cm}^3$ .

En el caso general para el balance de cargas de la doble capa, se debe tomar en cuenta no sólo la carga electrónica espacial en el semiconductor  $\sigma_{sc}$  y la carga iónica en el electrolito  $\sigma_{el}$ , sino también la carga en los estados superficiales  $Q_{ss}$ . Existe también una carga específica de iones adsorbidos en el plano interno de la región de Helmholtz  $\sigma_{ad}$ , por lo tanto (figura 2.5):

$$\sigma_{sc} + \sigma_{el} + Q_{ss} + \sigma_{ad} = 0 \quad (2.25)$$

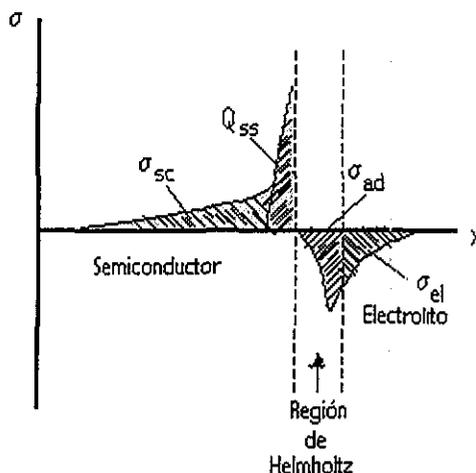


Figura 2.5 Esquema de distribución de carga en la doble capa en presencia de estados superficiales y iones adsorbidos

Debe tomarse en cuenta que el signo de la carga  $Q_{ss}$ , no está directamente relacionado a la carga espacial, así como el de la carga específica de iones adsorbidos no está relacionada con los iones adsorbidos en el plano externo de la región de Helmholtz

### Efecto en la capacidad diferencial

Ya que la carga en los estados superficiales es función del potencial, existe cierta capacidad debida a esta carga. La fórmula para la capacidad diferencial de los estados superficiales se obtiene derivando la ecuación 2.20, obteniendo la siguiente relación

$$C_{ss} = \frac{e^2 N_{ss} \exp\left(\frac{E_F - E_{ss}^0}{kT + y}\right)}{kT \left\{ 1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{ss}^0}{kT + y}\right) \right\}^2} \quad (2.26)$$

La dependencia de  $C_{ss}$  con respecto a la caída de potencial en el semiconductor, está representada con un máximo en la siguiente curva

## Capítulo 2

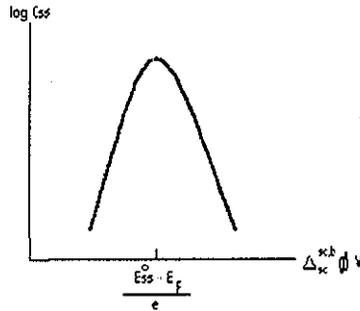


Figura 2 6 Representación esquemática de la capacidad de los estados superficiales con respecto al potencial

A valores más positivos y negativos de  $\Delta\phi_{sc}^{sc.b}$  tal que  $|(E_F - E_{ss}^0)/kT| \ll |Y|$ , la capacidad de los estados superficiales se comporta exponencialmente:

$$C_{ss} = \frac{e^2 N_{ss} \exp(-|y|)}{kT} \quad (2.27)$$

Para un potencial donde  $Y = (E_F - E_{ss}^0)/kT$ , la capacidad de los estados superficiales es máxima e igual a  $C_{ss}^{max} = e^2 N_{ss} / kT$ . A concentraciones altas de estados superficiales, por ejemplo  $N_{ss} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , la capacidad se encuentra alrededor de  $100 \mu\text{F} / \text{cm}^2$ , que es comparable en magnitud a la capacidad de la región de Helmholtz.

Ya que la carga total en la zona del semiconductor cercana a la doble capa es igual a la suma de  $\sigma_{sc}$  y  $Q_{ss}$ , entonces la capacidad de esta zona es también igual a la suma de  $C_{sc}$  y  $C_{ss}$ .

Mediante circuitos equivalentes la interfase tendría entonces la capacidad de la carga espacial y la de estados superficiales conectados de forma paralela

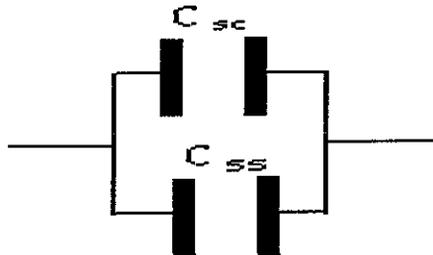


Figura 2 7 Circuito eléctrico equivalente de un semiconductor con la presencia de estados superficiales (las capacidades de la región de Helmholtz y Gouy son omitidas).

## Capítulo 2

Regresando a la distribución de potencial entre el semiconductor y la región de Helmholtz, la ecuación 2.23 puede ser ahora expresada en términos de capacidades diferenciales. Comparando las ecuaciones 2.23 con 2.26 y tomando en cuenta la fórmula de la ecuación 2.3.17 para la capacidad de la región de Helmholtz, es sencillo obtener  $\partial\Delta_2^{sc}\phi / \partial\Delta_{sc}^{sc,b}\phi = C_{ss} / C_H$ ; que en forma general sería

$$\partial\Delta_2^{sc}\phi / \partial\Delta_{sc}^{sc,b}\phi = (C_{ss} + C_{sc}) / C_H \quad (2.28)$$

### 2.4 INTERFASE (Cd, Zn)S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> EN EL CUASIEQUILIBRIO

Las relaciones anteriormente descritas para la carga espacial y la capacidad no involucran el parámetro **tiempo**, en éstas se asumió que la interfase semiconductor-electrolito alcanza el equilibrio en un instante. En la práctica esta condición se viola, y se llevan a cabo procesos de relajación en el semiconductor.

Supongamos que el potencial del electrodo varía con respecto al tiempo, y que un cambio en el potencial corresponde a un cambio definido en la carga espacial, por ejemplo en el seno de un electrodo metálico con una concentración electrónica grande, cargar la superficie no presenta mayores dificultades; pero en un semiconductor con baja concentración de cargas, este proceso normalmente es limitado.

Si la velocidad de los procesos de generación y recombinación de electrones y huecos en un semiconductor es pequeña, su influencia en el transporte de carga en la RCE puede ser despreciado, por lo tanto la única posibilidad de modificar la carga espacial es intercambiando carga con el seno del semiconductor. Lejos de la doble capa los excesos o agotamientos de portadores libres comparados con sus concentraciones en equilibrio, son compensados con procesos de recombinación y generación, estos procesos ocurren a una distancia de la superficie que es aproximadamente igual a la longitud de difusión de los portadores minoritarios,  $L_p$ .  $L_p = (D_p \tau)^{1/2}$ , donde  $D_p$  y  $\tau$  son la constante de difusión y el tiempo de vida de los portadores minoritarios respectivamente, por ejemplo en germanio y silicio,  $L_p \gg k_{sc}^{-1}$ .

En el seno del semiconductor, el movimiento de los portadores mayoritarios resulta de una migración, debida a efectos de un gradiente de potencial (con número de transporte igual a 1), y el movimiento de los portadores minoritarios es transportado mediante difusión, debido a un gradiente de concentración (con número de transporte cercano a 0). El primer proceso ocurre instantáneamente; mientras que el segundo a bajas concentraciones de portadores minoritarios en el seno, llega a ser la etapa limitante en el proceso de carga del electrodo semiconductor, de este modo la lenta relajación de la carga espacial ocurrirá, si se encuentra compuesta de portadores minoritarios (esto se representa por una región de inversión)

## Capítulo 2

---

Las características de relajación de la carga espacial es posible deducirlas (asumiendo que  $L_p \gg k_{sc}^{-1}$ ) de dos maneras: a) mediante una señal armónica de perturbación pequeña y b) superponer una señal de gran amplitud, en el caso a) corresponde a mediciones de impedancia y b) curvas de carga galvanostáticas.

La carga espacial de la región de inversión es formada por la carga de portadores minoritarios (huecos en un semiconductor tipo n) y por la carga inmóvil de los donadores ionizados:  $\sigma_{sc} = \sigma_p + \sigma_D$ . Las variaciones en cada una de estas componentes con respecto al potencial proveen una contribución a la capacidad total del semiconductor:  $C_{sc} = C_p + C_D$ . (la carga donadora varía como un resultado de la variación del tamaño de la RCE con el potencial) A valores suficientemente altos de  $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi$ , la capacidad del hueco es mayor que la del donador, como se muestra en la figura 2.8.

Con oscilaciones periódicas de potencial, la variación de carga está acompañada por el movimiento de huecos de la doble capa al seno del semiconductor e inversamente; mas allá de la doble capa la concentración de huecos presenta oscilaciones periódicas. Esta perturbación se extiende dentro del material, a una distancia que depende de la frecuencia:

$$L_v = \text{Re} \{D_p \tau / (1 + i\nu\tau)\}^{1/2} \quad (2.29)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia e  $i = (-1)^{1/2}$ . A bajas frecuencias  $L_v$  es igual a la longitud de difusión  $L_p$ , en este caso la señal de perturbación no altera el equilibrio de la doble capa y la capacidad es igual a la capacidad estática  $C_{sc}$  (correspondiendo a  $\nu \rightarrow 0$ , en la ecuación 2.29).

Al incrementar la frecuencia  $\nu$ , el tamaño de la región de difusión  $L_v$ , desde la cual los huecos se mueven hacia dentro de la RCE, disminuye. En consecuencia, las variaciones de carga sobre los huecos en la doble capa  $\sigma_p$  con respecto a las variaciones de potencial  $\Delta_{sc}^{sc,b}\phi$ , llegan a ser limitadas. En el límite donde  $\nu \rightarrow \infty$ , el tamaño de  $L_v \rightarrow 0$ , en este caso la doble capa llegará a estar aislada del seno del semiconductor, en términos de intercambio de portadores minoritarios. La componente de la capacidad  $C_p$  disminuye a su valor mínimo y la capacidad total a alta frecuencia llega a ser cercana a la capacidad determinada por las cargas donadoras  $C_D$  (figura 2.8), de acuerdo a lo anterior, la disminución de la capacidad con la frecuencia en un intervalo de potencial, corresponde a una región de inversión, donde la capacidad de la región de acumulación es independiente de la frecuencia.

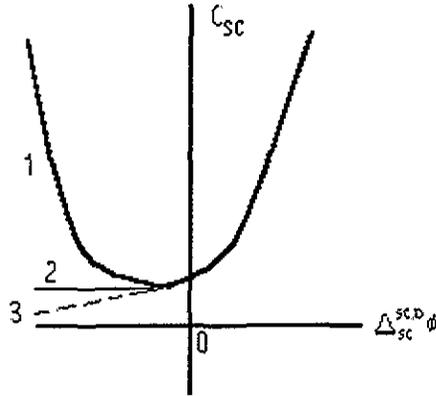


Figura 2.8. Capacidad diferencial a diferentes frecuencias, de un semiconductor extrínseco; 1)  $\nu \rightarrow 0$  (capacidad estática); 2)  $\nu \rightarrow \infty$ ; 3) zona donde el valor de la capacidad corresponde a la región de agotamiento  $C_D$

La ocupación de niveles superficiales por electrones, con la imposición de una señal alterna de potencial varía de la siguiente manera  $n_{ss} = N_{ss} f_p$ , donde  $f_p$  es una función de  $\Delta_{sc}^{sc,b} \phi$ . La ley de conservación de carga en los niveles tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial Q_{ss}}{\partial t} = -e \frac{\partial n_{ss}}{\partial t} = e(R_e - R_p) \quad (2.30)$$

Donde  $R_e$  y  $R_p$  son el flujo de electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia respectivamente. En seguida mostramos las ecuaciones de la cinética de reacción para  $R_e$  y  $R_p$ .

$$R_e = \vec{k}_e (N_{ss} - n_{ss}) n_e^s - \overleftarrow{k}_e n_{ss} \quad (2.31a)$$

$$R_p = k_p (N_{ss} - n_{ss}) - \overleftarrow{k}_p N_{ss} n_p^s \quad (2.31b)$$

Donde  $n_e^s$  y  $n_p^s$  son las concentraciones de electrones y huecos en la superficie, que son funciones del potencial  $\Delta_{sc}^{sc,b} \phi$  (ecuación 2.4), y  $k$  es la constante de velocidad para los procesos correspondientes de captura y liberación de portadores por los niveles. El tiempo de relajación  $\tau_{ss}$  es la combinación de estas constantes de velocidad, por lo tanto la dispersión de la capacidad debida a la frecuencia es:

$$C_{ss}(\nu) = C_{ss}(\nu = 0) \frac{1 - i\nu\tau_{ss}}{1 + \nu^2\tau_{ss}^2} \quad (2.32)$$

## Capítulo 2

---

Donde  $C_{ss}(v)$  es la capacidad estática de los estados superficiales determinada en la ecuación 2.26

Es evidente de la ecuación 2.32, que a altas frecuencias  $v \gg \tau_{ss}^{-1}$ , la capacidad disminuye cuando se incrementa la frecuencia y  $C_{ss} \sim v^{-2}$ . El tiempo de relajación, junto con la energía y la concentración, es una característica de los niveles superficiales, por lo tanto los niveles están divididos en rápidos y lentos.

Los niveles rápidos tienen un tiempo de relajación entre  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  segundos y los lentos del orden de segundos. La concentración de niveles lentos usualmente es mucho más alta que los rápidos, por lo tanto los niveles lentos tienen una influencia decisiva en la distribución del potencial en la doble capa, mientras que los rápidos influyen las características de frecuencia del semiconductor. La capacidad de carga espacial y la capacidad de los estados superficiales disminuye cuando se incrementa la frecuencia. Algunas evaluaciones muestran que para un semiconductor que no está dopado considerablemente (o para potenciales, a los cuales la superficie no se encuentra enriquecida considerablemente por portadores minoritarios), las cargas espaciales se relajan más rápidamente que los niveles superficiales. Por lo tanto, con un aumento de la frecuencia es posible eliminar los niveles superficiales. A frecuencias suficientemente altas, sólo se detecta la primera de las dos capacidades en paralelo,  $C_{sc}$  y  $C_{ss}$ .

### 2.5 TRANSFERENCIA DE CARGA BAJO ILUMINACIÓN (Gerischer H. and Eyring H., (1970))

Quando se ilumina el sistema semiconductor-electrolito, se absorben fotones con energías mayores a la brecha de energía del semiconductor en la RCE del semiconductor, creando pares electrón-hueco, que son separados mediante un campo eléctrico presente en la RCE. La interfase semiconductor-electrolito forma una barrera Schottky, si el electrolito contiene un sistema redox apropiado, que consume los portadores mayoritarios al alcanzar el equilibrio por intercambio electrónico. Esta barrera también se forma al aplicar un voltaje externo, el cual remueve los portadores mayoritarios de la interfase. En ambos casos se forma una región de agotamiento debajo de la superficie del semiconductor.

La generación de portadores minoritarios bajo iluminación genera una fotocorriente, si los portadores minoritarios pueden reaccionar en la interfase con las especies del electrolito de otra manera, esta separación de carga creará un contra voltaje el cual compensará la caída de voltaje en la RCE. Consecuentemente esta generación del par electrón-hueco será compensada por una recombinación. En los semiconductores tipo n, los portadores minoritarios reaccionan con el electrolito u ocasionan una descomposición del semiconductor.

La corriente, a intensidad de iluminación constante depende del cambio de potencial en el semiconductor  $\Delta\Phi_{sc}$  y alcanzará la saturación, cuando la RCE se extienda completamente y

## Capítulo 2

toda la luz sea absorbida dentro de esta región. En estas circunstancias la eficiencia cuántica será cercana a uno. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones la recombinación en la superficie o en la RCE causa considerables pérdidas, especialmente si los portadores minoritarios quedan atrapados en los centros de recombinación de la RCE.

Se ha mostrado mediante la siguiente ecuación el comportamiento de la fotocorriente con respecto a la intensidad de iluminación  $I_0$ , donde todos los portadores minoritarios generados en la RCE de longitud  $L$  contribuyen a la fotocorriente

$$i = eI_0[1 - (1 + \alpha L_p)\exp(-\alpha L)] \quad (2.33)$$

con  $L = k_{sc}^{-1} [(V - V_{fb})/kT]^{1/2}$ , donde  $k_{sc}^{-1} = (2\epsilon\epsilon_0 kT/eN_D)^{1/2}$  es la longitud de Debye de la RCE,  $L_p = (D_p\tau_p)^{1/2}$  es la longitud de difusión de los huecos y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de luz, donde  $1/\alpha$  es la profundidad de penetración de luz dentro del semiconductor (y respectivamente el tamaño de la región en donde los portadores son producidos). Cuando se incrementa la intensidad de luz,  $\alpha$  aumenta considerablemente alcanzando valores de  $10^4$  a  $10^6$ .

Los electrones y huecos generados por luz, se desplazan en el campo eléctrico de la carga espacial en direcciones opuestas. Esta separación de fotoportadores origina un campo eléctrico, el cual compensa parcialmente el campo eléctrico existente antes de la iluminación. Por lo tanto la caída de potencial en la RCE disminuye, este cambio de potencial  $(\Delta_{sc}^{sc,b}\Phi)^* - (\Delta_{sc}^{sc,b}\Phi)$  ó  $(Y^* - Y)$  es llamado el fotopotencial.

La siguiente relación muestra la producción de fotopotencial, a bajas intensidades de iluminación

$$\frac{dY}{d\Delta n_p} \approx \frac{1 - e^Y}{1 + \lambda^{-2} e^Y} \quad (2.34)$$

Donde  $\lambda = (n_p^0/n_e^0)^{1/2}$ .

Las mediciones del fotopotencial pueden servir entonces como una herramienta conveniente para la determinación del potencial de banda plana.

La iluminación en los semiconductores, conduce a un desdoblamiento de las bandas de energía en la superficie, cuando incrementamos la intensidad de iluminación, el desdoblamiento de las bandas en la superficie  $|Y|$  disminuye progresivamente, llegando a ser cero. El valor del fotopotencial límite (a muy altas intensidades de iluminación) es por lo tanto igual al valor inicial bajo oscuridad del desdoblamiento de bandas,  $Y$ .

### Resumen

En este capítulo se explicó el motivo, de utilizar una mezcla de CdS y ZnS para la producción de hidrógeno vía fotoelectrólisis. Así mismo se muestra el método de preparación de los polvos de materiales semiconductores y del fotoelectrodo.

Se presentó un modelo teórico de una interfase semiconductor-electrolito, mediante el cual se interpreta el comportamiento de la concentración de cargas y caída de potencial, describiendo principalmente la doble capa, la conductividad superficial y la capacidad diferencial. Asimismo, se describió la caída de potencial interfacial, la cual se encuentra concentrada en su mayoría dentro de la fase semiconductor, mientras que la contribución en la región de Helmholtz usualmente es pequeña o casi despreciable. Se realizó una descripción del efecto de los estados superficiales en la capacidad global del sistema. Los estados superficiales son un medio adicional de niveles energéticos en la superficie del semiconductor, donde un electrón está localizado en la superficie y no puede transportarse al seno del semiconductor sin intercambiar energía con el medio que lo rodea. Se representó la interfase semiconductor-electrolito en el cuasi equilibrio, ya que las relaciones anteriormente descritas para la carga espacial y la capacidad no involucran el parámetro tiempo, en éstas se asumió que la interfase semiconductor-electrolito alcanza el equilibrio en un instante de tiempo, en la práctica esta condición es violada, y se llevan a cabo procesos de relajación se llevan a cabo en el semiconductor. Finalmente se describió lo que ocurre al iluminar esta interfase semiconductor-electrolito, con fotones de energía mayores a la brecha de banda del semiconductor.

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

# DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS, ÓPTICAS Y FOTO ELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y (Cd,Zn)S

Este capítulo está dedicado a describir, la preparación y la caracterización, eléctrica, de estructura y morfología, óptica y fotoelectroquímica de las películas semiconductoras de CdS y de (Cd,Zn)S. Así como los equipos y sistemas experimentales utilizados para dichas caracterizaciones. Se muestra el dispositivo utilizado para obtener la resistividad de las películas semiconductoras en seco (le llamamos en seco debido a que la película no se encuentra inmersa en una solución electrolítica). Se realiza una descripción de la técnica de Rayos x y Microscopía de barrido electrónico, con las cuales se determino la parte estructural y de morfología de las películas semiconductoras. También, se describe el equipo empleado para la determinación de propiedades electroquímicas de los fotoelectrodos, como fotocorriente y cronoamperometría.

## 3.1 PREPARACIÓN DE FOTOELECTRODOS (Cd,Zn)S

### 3.1.1 Preparación de polvos de CdS y ZnS

La preparación de polvos de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de zinc (ZnS), se realizó a partir de la siguiente metodología.

En la elaboración del ZnS se utilizaron los siguientes reactivos, los cuales fueron mezclados en el orden mostrado. Así mismo se detallan las cantidades utilizadas por cada reactivo para hacer un total de 200 mililitros de solución: 10 mililitros de Sulfato de Zinc ( $ZnSO_4$ , anhídrido PM= 287.54 g Marca Baker) a una concentración de 1M; 8.8 mililitros de solución pH10, esta solución fue preparada partir de  $NH_4Cl$  y  $NH_4OH$  (amoníaco acuoso saturado); 10.8 mililitros de trietanolamina (TEA al 50% en agua, PM 149.19g Marca Baker); 80 mililitros de agua destilada; 4 mililitros de tioacetamida (TA 1M, PM 7.513g, marca Baker) y finalmente 86.4 mililitros de agua destilada. Esta solución se dejó durante 24 horas para que precipitará, posteriormente se filtró, secando el polvo a una temperatura de 60°C durante dos horas.

Para la preparación del CdS se utilizaron los siguientes reactivos, los cuales fueron mezclados en el orden mostrado : 50 mililitros de cloruro de cadmio ( $CdCl_2$ , anhídrido Marca Baker) con una concentración de 1 M; 25 mililitros de trietanolamina (TEA al 50% en agua, PM 149.19g Marca Baker); 25 mililitros de hidróxido de amonio  $NH_4OH$  (30% en agua); 12.5 mililitros de tiourea a una concentración de 1M y finalmente 137.5 mililitros de agua destilada. Esta solución se dejó precipitando durante 24 horas, posteriormente se filtró, y se secó el polvo en un horno a una temperatura de 60°C durante dos horas.

## Capítulo 3

---

### 3.1.2 Preparación de películas por serigrafía

El depósito de las películas de CdS y (CdS,ZnS) se realizó mediante la técnica de serigrafía, la cual es una técnica de depósito de bajo costo y de fácil aplicación. La serigrafía consiste en preparar una pasta del material semiconductor a depositar. Esta pasta se deposita utilizando un rasero o aplicador mediante una malla, sobre un sustrato donde se desea imprimir la pasta semiconductor. En la preparación de la película de (CdS,ZnS) se empleó una pasta compuesta de los polvos de CdS y ZnS, utilizando 0.4 moles de CdS y 0.6 moles de ZnS (en un trabajo anterior fue optimizada la cantidad de CdS y ZnS) (\*Arriaga L. G., (Octubre de 1998))

Procedimiento: la preparación de la pasta semiconductor se realizó a partir de los polvos de CdS y ZnS preparados con anterioridad (2.3.1). Estos polvos se mezclaron mediante un mortero de agata, utilizando como aglutinante propilenglicol, con un punto de ebullición de 100°C. La pasta de CdS y (CdS,Zn)S se depositó mediante una malla de poliéster del número 43 (el número indica que en un centímetro están igualmente espaciados 43 hilos de la malla) sobre sustratos de vidrio conductor (SiO<sub>2</sub>/Indium Tin Oxide, Resistencia = 8-10 Ω, Marca Delta Technologies) teniendo una área aproximada 2 cm<sup>2</sup>. Las películas depositadas sobre el vidrio conductor, se sinterizaron en atmósfera de aire a una temperatura de 450°C durante una hora.

#### Modificación a la superficie de las películas

Las películas de CdS y (CdS,Zn)S se modificaron mediante la incorporación de molibdeno, utilizando el método de preparación de pasta semiconductor y de depósito por serigrafía indicado anteriormente. La cantidad utilizada de Mo es del 8 % en peso del total de la pasta de CdS y (Cd,Zn)S. El porcentaje utilizado de Mo fue definido después de haber realizado una optimización de éste, en un trabajo anterior (\*Arriaga L. G., (Octubre de 1998)) Las mezclas de CdS/Mo y (Cd,Zn)S/Mo se depositaron sobre vidrio conductor utilizando un área de 2 cm<sup>2</sup>. Las películas semiconductoras depositadas sobre vidrio conductor se sinterizaron en atmósfera de aire, a una temperatura de 450 °C durante una hora.

### 3.1.3 Preparación de fotoelectrodos

Los fotoelectrodos se prepararon a partir de las películas semiconductoras de CdS y (Cd,Zn)S depositadas sobre sustratos de vidrio conductor. A estas películas se les colocó un contacto externo mediante alambre de cobre, utilizando una aleación de Indio-Galio (Alfa-Products) para el contacto entre el alambre y la película semiconductor. Este tipo de aleación se utiliza para materiales semiconductores tipo n, en caso de utilizar un semiconductor tipo p el contacto es realizado mediante pintura de plata (Santhanam y Sharon (1988)) El contacto eléctrico es con el fin de conducir los portadores mayoritarios (electrones) hacia el contraelectrodo (cátodo). Los bordes de película semiconductor y el contacto externo se aisló mediante Resina Epoxibisfenol y Poliamidas (marca especialidades epóxicas e industriales) dejando un área de película de 1 cm<sup>2</sup>

## Capítulo 3

aproximadamente. En la figura 3.1.1 se muestra el método de preparación de los fotoelectrodos

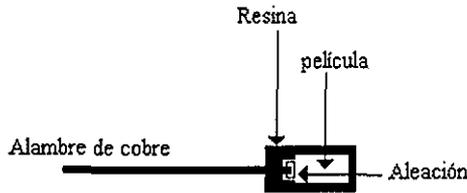


Figura 3.1.1. Método de preparación del fotoelectrodo, utilizando un contacto de indio-galio

## 3.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

### 3.2.1 Resistividad

La caracterización de resistividad se realizó mediante un sistema, que consta de un potenciómetro y un procesador de datos. Para realizar estas pruebas se colocaron contactos de pintura de plata, a las diferentes películas semiconductoras con la ayuda de un pincel fino. Estos contactos fueron paralelos y a una distancia aproximada de 1 centímetro.

La determinación de resistividad para las diferentes películas, se realizó mediante el paso de un voltaje aplicado entre los bordes de estos contactos. Normalmente se obtiene un comportamiento óhmico entre ellos, cuando la respuesta de corriente-voltaje I-V es una línea recta que pasa por el origen, donde la pendiente es el inverso de la resistencia eléctrica (Sze (1981)). En el caso de que el contacto sea óhmico la curva I-V puede ser descrita por la siguiente relación:

$$R = R_d \frac{L}{Wt_e} \quad \text{ó} \quad R = \sigma^{-1} \frac{L}{Wt_e} \quad (3.2.1)$$

Donde L es la separación entre contactos, W la longitud de los contactos,  $t_e$  el espesor de la película,  $R_d$  la resistividad y  $\sigma$  la conductividad

Con base en la geometría de los contactos, en el caso donde  $L = W$  las ecuaciones 3.2.1 se reducen a:

$$R = \frac{R_d}{t_e} \quad \text{ó} \quad R = \frac{\sigma^{-1}}{R_e} \quad (3.2.2)$$

Donde R es la resistencia de cuadro

## Capítulo 3

Utilizando la ecuación 3.2.2 y conociendo el espesor de la película, es sencillo calcular la resistividad o conductividad de la película semiconductor. La resistencia de cuadro tiene como unidades ( $\Omega$ ), y  $L/W$  es conocido como el número de cuadros. Es importante señalar que la resistencia de los contactos puede ser despreciada siempre y cuando sea mucho menor que la resistencia de la película.

### 3.2.2 Resultados y Discusión

Utilizando el sistema experimental descrito en la sección 3.2.1 se realizaron las siguientes gráficas de corriente contra potencial. En estas se muestra el comportamiento de la corriente de la película de CdS y (CdZn)S al aplicarle un potencial de 0 a 1 V. la respuesta de corriente con respecto al potencial es lineal, lo cual nos señala un comportamiento ohmico de las películas.

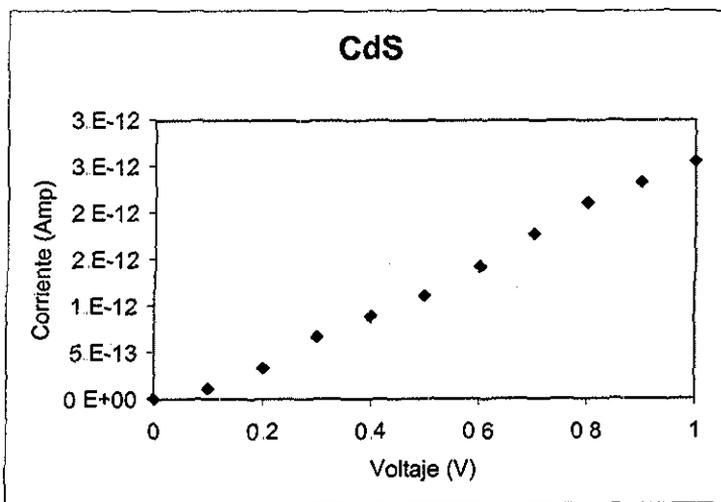


Figura 3.2.1. Corriente contra potencial de la película CdS, el inverso de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R.

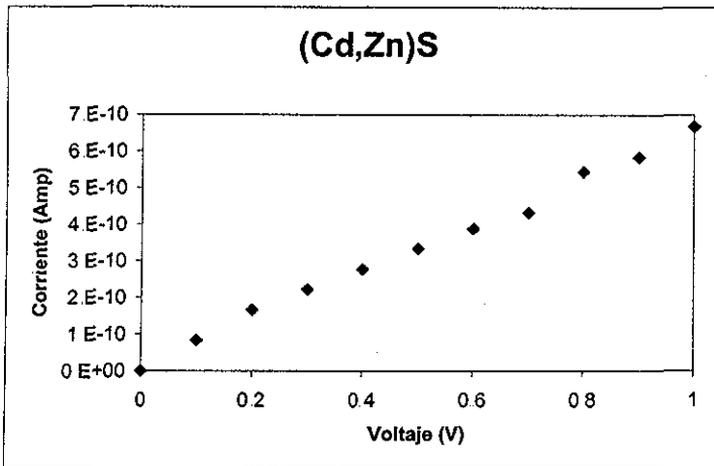


Figura 3 2 2. Corriente contra potencial de la película (Cd,Zn)S, el inverso de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R.

Relacionando la ecuación 3 2 2, con el inverso de la pendiente de las gráficas 3 2 1 y 3 2 2 Se calcularon los valores de la resistividad, que se muestran en la tabla 3 2 1.

Tabla 3 2 1 Valores de resistividad para el CdS y (Cd Zn)S

CdS %	Temp. Horneado C	Espesor $\mu\text{m}$	Resistividad kohm-cm
CdS	450	8.923±0.005	2.97E+04
(Cd,Zn)S	450	11.154±0.005	1.01E+02

De los valores de la tabla 3 2 1, se observa que la resistividad de la película que contiene sólo CdS es dos órdenes de magnitud más alta que la película que contienen ZnS ((Cd,Zn)S). Esto puede ser debido a que el ZnS tiene una menor resistividad que el CdS (1 2E2 kΩ-cm (Cide (1994)). Estos resultados indican que al adicionar ZnS al CdS la resistividad del material tiende a disminuir, lo cual puede mejorar las características del sistema completo de fotoelectrólisis

### 3.3 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA

#### 3.3.1 Difracción de rayos-x

La estructura de las películas semiconductoras se determinó, mediante difracción de rayos x. Los patrones de difracción se obtuvieron mediante un equipo de difracción de rayos x marca Rigaku. Los patrones obtenidos de rayos se analizaron mediante el software JADE, determinando así los diferentes compuestos presentes en las películas semiconductoras.

##### 3.3.1.1 Resultados y discusión

A continuación se muestran los espectros de difracción de rayos x, donde se gráfica la intensidad en unidades arbitrarias con respecto al ángulo  $2\theta$ . Las figuras 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3 muestran los espectros de difracción de rayos x para las películas de CdS, ZnS y (Cd,Zn)S respectivamente.

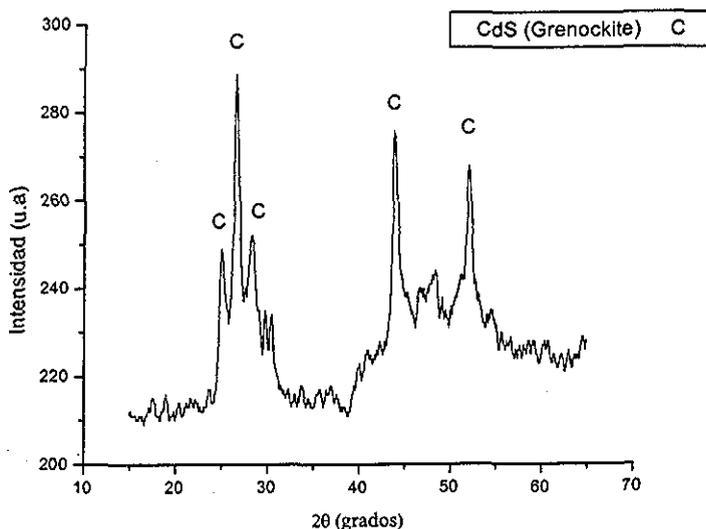


Figura 3.3.1 Difracción de rayos x de la película de CdS

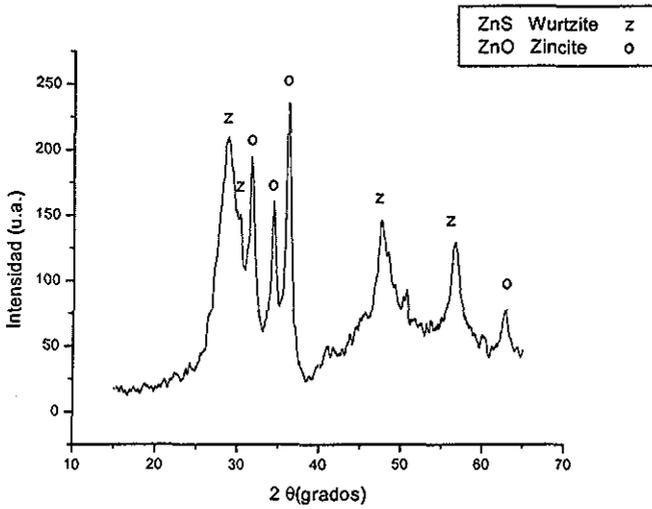
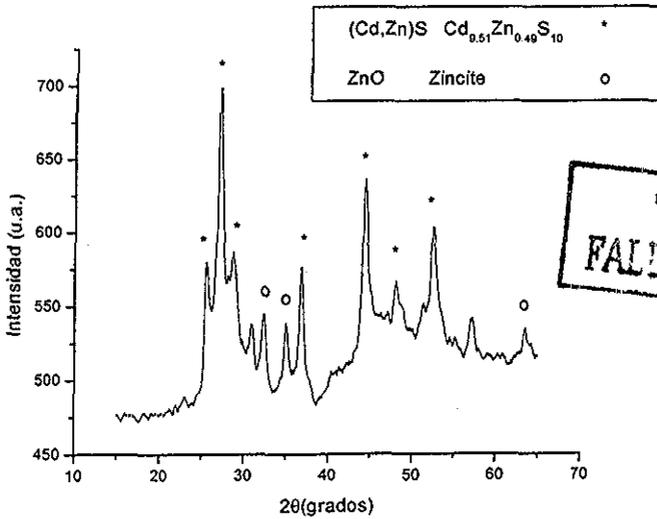


Figura 3 3 2 Difracción de rayos x de la película de ZnS.



TESIS CON  
FALLA DE ORIENTACION

Figura 3 3 3 Difracción de rayos x de la película (Cd,Zn)S.

## Capítulo 3

Los espectros de rayos x para las películas de CdS, ZnS y (Cd,Zn)S muestran una estructura policristalina en todos los casos (figuras 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3 respectivamente). En el caso del CdS figura 3.2.1, los picos de mayor intensidad corresponde a una estructura del tipo hexagonal Grenockita (JCPDS: 41-1049). Con lo cual sólo se observa un tipo de estructura en la película. Para el caso del ZnS figura 3.2.2 los picos corresponden a dos tipos de estructuras a la de ZnS (z) tipo Wurtzita (JCPDS: 36-1450) y al ZnO (o) tipo Zincita (JCPDS: 36-1415). La presencia de óxidos en la película de ZnS puede deberse a que la sinterización fue realizada en atmósfera de aire. La difracción de rayos-x de la película (Cd,Zn)S (figura 3.2.3) muestra un espectro que corresponden a un compuesto ternario del tipo  $Cd_{0.51}Zn_{0.49}S_{10}$  (JCPDS-40-834). Sin embargo existen algunos picos de menor intensidad que corresponden a la estructura del tipo ZnO (Zincita JCPDS: 36-1415).

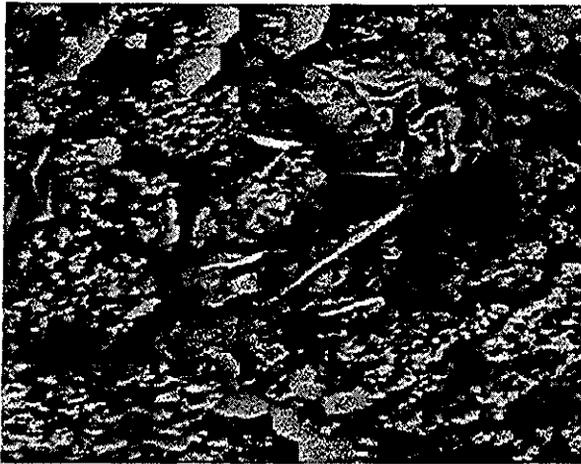
Utilizando otros métodos de preparación de película como; evaporación en vacío (Burton L. C and Hench T. L., (1976), Sebastian y Krishina (1983)), spray pirolisis (Feigelson R. S et al (1977)) y baño químico (Doña J. M. and Herrero J., (1995)). Se ha reportado la transformación completa de los compuestos binarios de CdS y ZnS al ternario  $Cd_xZn_xS$  para diferentes composiciones de ZnS entre el 30 al 60 % molar, lo cual confirma los resultados obtenidos mediante la técnica de serigrafía.

### 3.3.2 Microscopía de barrido electrónico

La microscopía de barrido electrónica (SEM), utiliza un haz de electrones que se hacen incidir sobre la muestra (Goodhew y Humphreys (1975)), y con un detector adecuado se registran las emisiones de electrones, con lo cual es posible obtener la imagen de las películas. En este dispositivo se tienen como partes principales, el inyector de electrones, el sistema de vacío y los lentes condensadores. Las imágenes obtenidas de la muestra son amplificadas y se utilizan para estudiar la estructura superficial de la muestra y la morfología, con lo que es posible determinar el tamaño de grano de las películas elaboradas.

#### 3.3.2.1 Resultados y discusión

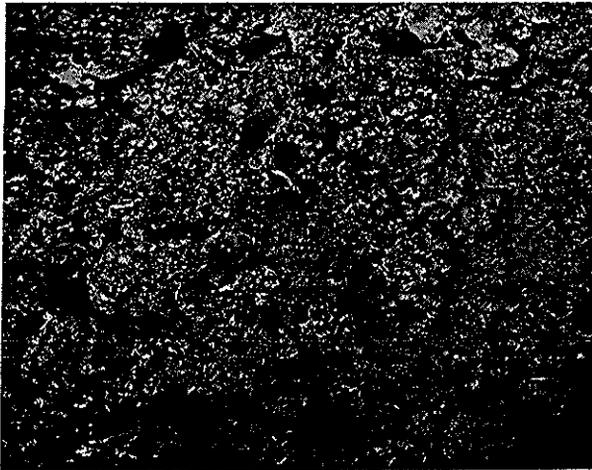
La microscopía de barrido electrónico se aplicó a la película (Cd,Zn)S para conocer el tipo de morfología que presenta esta película. La figura 3.3.4 muestra la microscopía de la película a dos diferentes ampliaciones. Observada con una fuente a 20kV, sobre un sustrato de vidrio. Se nota una morfología heterogénea en su superficie, incluso se observan algunos huecos, así como dos diferentes tipos de componentes (uno blanco, otro grisáceo), los cuales se encuentran asociados a los elementos presentes en la película, así como un tamaño de grano menor a 1  $\mu m$ .



CdZnS

1 μm 2000X

(a)



CdZnS

10 μm 2000X

(b)

Figura 3.3.4 Microscopia de la película de (Cd,Zn)S a) 20K y b) 2 K

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

La brecha de energía ( $E_g$ ) de las películas semiconductoras de CdS y (Cd,Zn)S se determinó a partir de sus espectros de transmitancia y reflectancia. Los cuales se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR (marca Shimadzu). Este equipo realiza un barrido sobre todo el espectro electromagnético, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Sin embargo los espectros obtenidos de transmitancia son poco confiables, esto debido a que las películas semiconductoras preparadas por serigrafía tienen un espesor demasiado grande (mayor a 1  $\mu\text{m}$ ). Lo que provoca que la transmitancia sea muy pequeña o casi nula.

Debido a esto, la determinación de la brecha de energía de las películas semiconductoras, se obtuvo mediante su espectro de reflectancia total (R). Donde R es obtenida mediante la suma de la reflectancia especular y la reflectancia difusa. La reflectancia difusa se obtuvo añadiendo una esfera integradora al espectrofotómetro. Tomando el espectro de reflectancia en un intervalo de 300nm a 850nm. La determinación de la reflectancia se realizó a temperatura ambiente.

Para la determinación de la brecha de energía  $E_g$  mediante el espectro de reflectancia total es necesario introducir la relación de Tauc (J. Tauc (1974)), la cual relaciona  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $h\nu$  es la energía del fotón incidente. El coeficiente de absorción  $\alpha$  es proporcional al  $\ln[(R_{\text{max}}-R_{\text{min}})/(R-R_{\text{min}})]$ , donde la reflectancia disminuye fuertemente en el intervalo entre  $R_{\text{max}}$  y  $R_{\text{min}}$  debido a la absorción de la película; R es la reflectancia de cualquier energía del fotón intermedia entre  $R_{\text{max}}$  y  $R_{\text{min}}$ . El desarrollo matemático del método descrito anteriormente se muestra en el apéndice B.

#### 3.4.1 Resultados y discusión

En la figura 3.4.1 se muestra el espectro de reflectancia total en función de la longitud de onda para las películas de CdS, ZnS y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Estos espectros fueron obtenidos mediante el equipo descrito en la sección anterior.

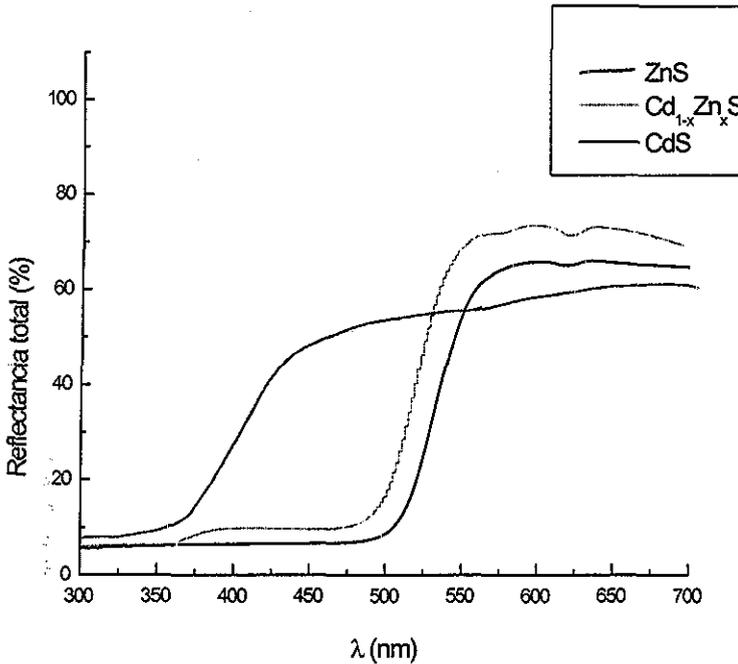


Figura 3.4.1 Espectro de reflectancia total (%) versus longitud de onda (nm), de las películas CdS, ZnS y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S.

La gráfica de la figura 3.4.1 muestra cambios abruptos en la pendiente de las curvas, donde la reflectancia total disminuye hasta valores del 10%. Este cambio de pendiente depende de cada película y está relacionado con una fuerte absorción del material. En el caso del ZnS la absorción se realiza en 350 nm, la del CdS en 505 nm y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S en 475 nm.

Las siguientes figuras muestran las gráficas de  $[\ln[(R_{max}-R_{min})/(R-R_{min})]]^2$  versus la energía (hν), mediante las cuales se determinó la brecha de banda de las películas de CdS (figura 3.4.3), ZnS (figura 3.4.2) y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (figura 3.4.4).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

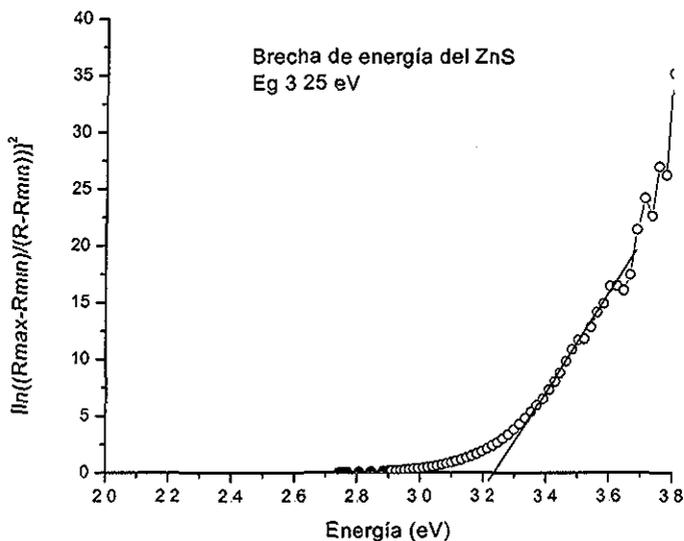


Figura 3.4.2 Gráfica de  $[\ln((R_{max}-R_{min})/(R-R_{min}))]^2$  versus la energía (hv) para la película de ZnS

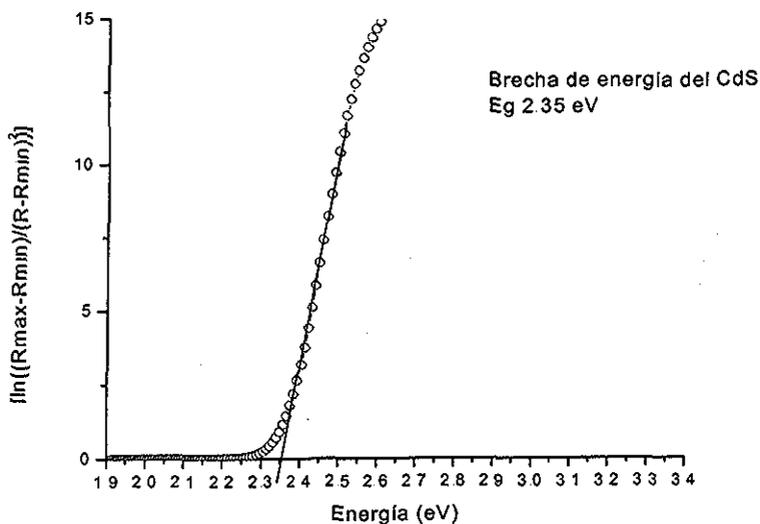


Figura 3.4.3 Gráfica de  $[\ln((R_{max}-R_{min})/(R-R_{min}))]^2$  versus la energía (hv) para la película de CdS

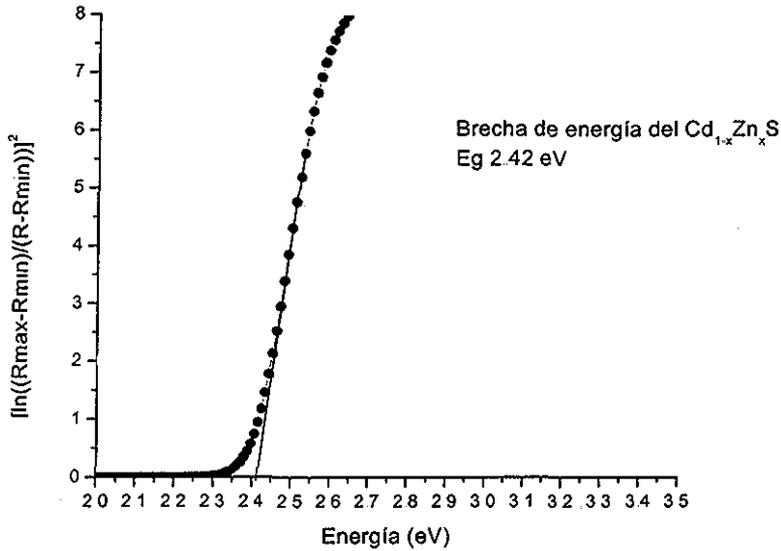


Figura 3 4 4. Gráfica de  $[\ln((R_{max}-R_{min})/(R-R_{min}))]^2$  versus la energía (hv) para la película de  $Cd_{1-x}Zn_xS$

La brecha de energía obtenida para el ZnS (3.25 eV) es un poco menor a la reportada en la literatura de 3.7 eV, posiblemente debido al método de preparación de la película. La brecha de energía del ternario ( $Cd_{1-x}Zn_xS$ ) se encuentra entre la brecha del ZnS y la del CdS, con una diferencia de 0.7 eV con respecto al valor del CdS (2.35 eV) (ver tabla 3.4.1). Lo cual se esperaba ya que la cantidad de zinc es muy pequeña en comparación con la de cadmio. Lo que indica que la brecha del ternario debe ser muy cercana a la del CdS. En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos de la brecha de energía para las diferentes películas.

Tabla 3 4 1 Valores de brecha de energía para las películas de CdS, ZnS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$

Película	Absorción $\lambda$ (nm)	Brecha de energía $E_g$ (eV)
CdS	527	2.35
$Cd_{1-x}Zn_xS$	512	2.42
ZnS	381	3.25

### Capítulo 3

La película  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ha sido modificada con Molibdeno, para catalizar la reacción de oxidación del agua. No obstante es importante determinar si las propiedades ópticas de la película no cambian al incorporar el Molibdeno. Para lo cual se muestra en la figura 3.4.5 la gráfica de reflectancia total versus longitud de onda ( $\lambda$ )

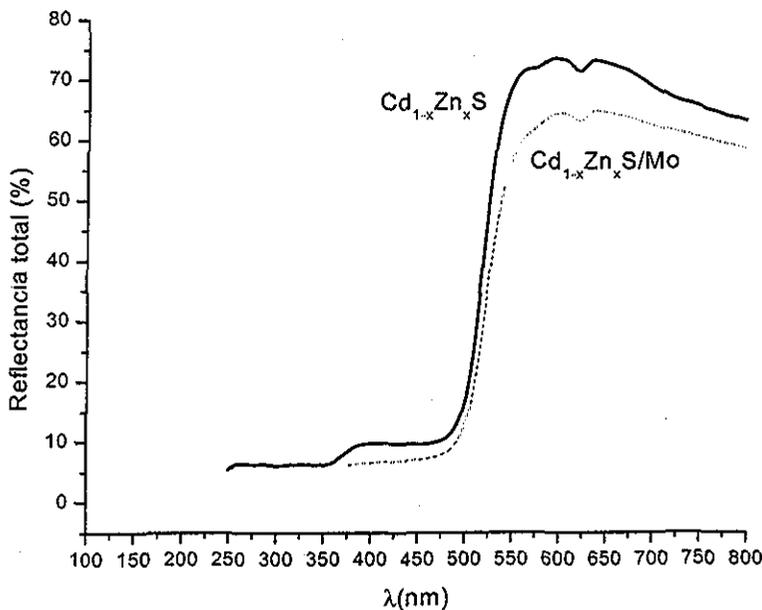


Figura 3.4.5 Espectro de reflectancia total (%) versus longitud de onda (nm), de la película  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  modificadas con Mo.

Las gráficas de la figura 3.4.5 muestran una absorción de las películas  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Mo}$  en la misma longitud de onda. Por lo tanto la brecha de energía de dichas películas se mantiene constante.

Las propiedades ópticas obtenidas de la película  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , son adecuadas para realizar eficientemente la fotoelectrólisis del agua mediante energía solar. Ya que la brecha de energía de esta película no aumenta apreciablemente con respecto al CdS. Con lo cual se tendría una celda fotoelectrolítica con una eficiencia máxima teórica del 30 % (ver figura 1.3.5 del capítulo 1). Sin embargo es necesario determinar las características de esta película inmersa en la solución electrolítica ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) como el potencial de banda plana del sistema  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ -electrolito, para establecer si realiza completamente la disociación del agua. También determinar si esta película es estable en la solución electrolítica propuesta ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), así como si lleva a cabo la generación de fotocorriente en solución. Lo cual será mostrado en las siguientes secciones.

3.5 CARACTERÍSTICAS DE FOTOCORRIENTE Y CRONOAMPEROMETRIA

3.5.1 Fotocorriente

La caracterización de fotocorriente se aplicó a los fotoelectrodos preparados de la sección 3.1. Estos se sumergieron en una solución 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y se iluminaron con una lámpara de halógeno de 250W. Para realizar la iluminación de los fotoelectrodos y mantener la temperatura constante durante cada experimento, se diseñó y construyó una celda de vidrio pirex. Esta consta de una ventana de cuarzo de 5 centímetros de radio, para iluminar el fotoelectrodo y una doble chaqueta con la que se mantiene la temperatura constante (celda fotoelectroquímica). Durante los experimentos se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo de sulfato mercurioso, en una solución saturada de sulfato de potasio ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ) con un potencial de 0.615 V (con respecto al electrodo de hidrógeno) a 25°C, utilizando como contraelectrodo una malla de platino. Los experimentos se realizaron en atmósfera inerte, burbujando antes y durante cada experimento nitrógeno, manteniendo la temperatura a 25 °C. La celda fotoelectroquímica se metió en una caja pintada de color negro mate, esta caja contaba con una pequeña ventana de iluminación mediante la cual se iluminaban los fotoelectrodos. El esquema del montaje experimental se muestra en Figura 3.5.1. Este sistema emplea un potencióstato marca EG&G 263A, con el cual se aplica un barrido de potencial al fotoelectrodo, utilizando un chopper a una frecuencia de 4 Hz para obstruir la iluminación que llega al fotoelectrodo. De esta manera se obtuvo la fotocorriente inducida en el fotoelectrodo bajo iluminación, así como la corriente existente en oscuridad. Si la fotocorriente obtenida en el fotoelectrodo es anódica (corriente positiva) entonces la conductividad del semiconductor es tipo n, si por el contrario la fotocorriente obtenida es catódica (corriente negativa) entonces el semiconductor será tipo p (Cardon *et al* (1981)).

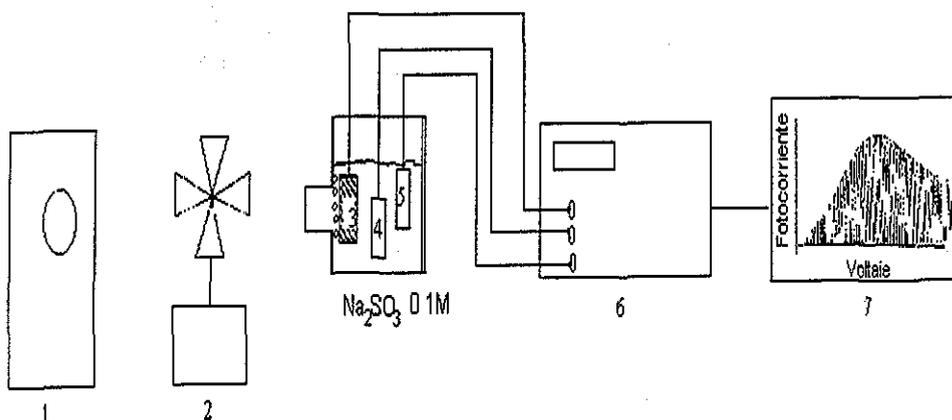


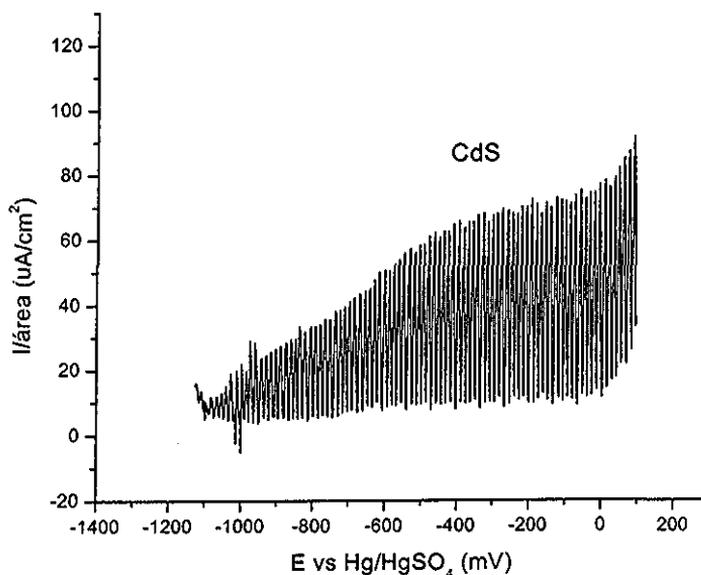
Figura 3.5.1 Sistema de caracterización de fotocorriente y tipo de conductividad para materiales semiconductores.

## Capítulo 3

- 1.-Lámpara de halógeno de 250W
- 2.-Chopper (Glass col)
- 3.-Fotodiodo Semiconductor
- 4 -Electrodo de referencia (Sulfato Mercuroso)
- 5 -Contraelectrodo (malla de platino)
- 6 -Potenciostato (EG&G 263 A)
- 7.-Gráfica de fotocorriente versus voltaje aplicado

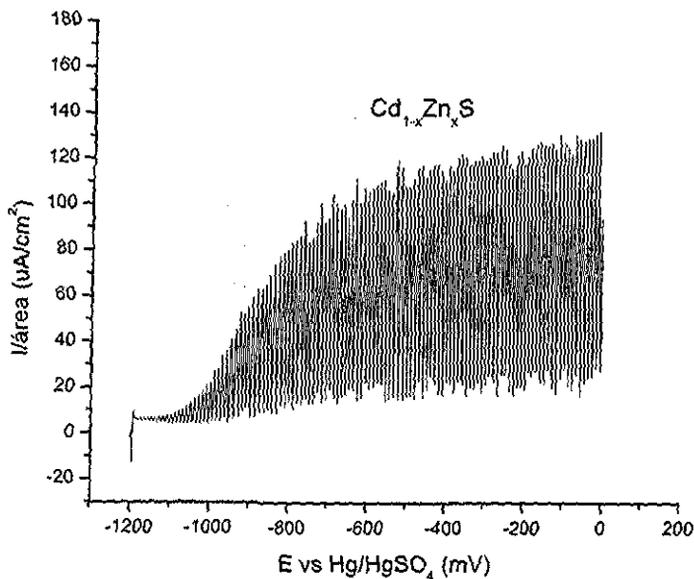
### 3.5.1.1 Resultados y discusión

La densidad de la fotocorriente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) para los fotodiodos de CdS y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , se muestran en la figura 3.5.2 En esta se observa la corriente bajo oscuridad (lo zona de corriente mínima) e iluminación (la zona de corriente máxima). Las curvas de los fotodiodos muestran una fotocorriente anódica (positiva), lo cual indica una conductividad de ambos semiconductores del tipo n (fotoánodo).



a)

### Capítulo 3



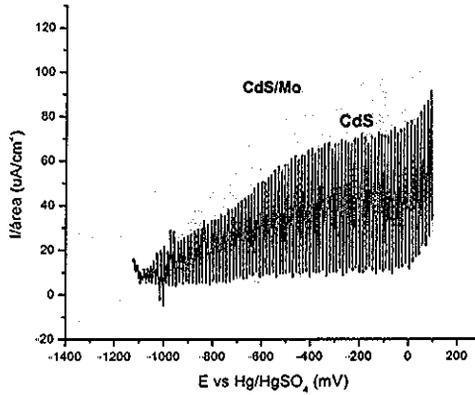
b)

Figura 3 5.2. Gráfica de densidad de fotocorriente ( $I/\text{área}$ ) versus el potencial aplicado ( $E$ ) para los fotoelectrodos de a)  $\text{CdS}$  y b)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

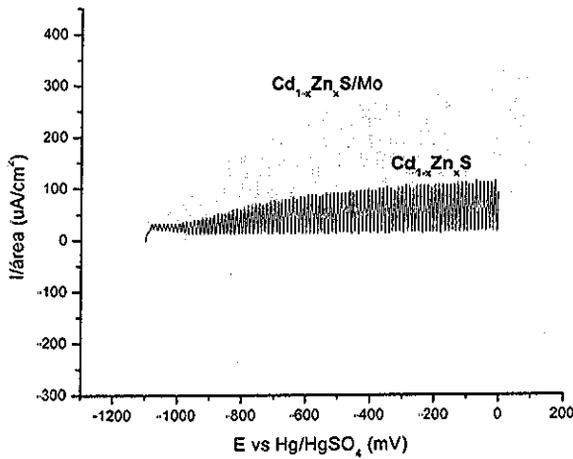
El fotoánodo de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  muestra una mayor densidad de fotocorriente con respecto al fotoelectrodo de  $\text{CdS}$  en el mismo intervalo de potencial bajo iluminación, lo que indica una mejora en la reacción de oxidación que se está llevando a cabo (reacción 2.2.1). La corriente en oscuridad del  $\text{CdS}$  para voltajes mayores a 0 V se incrementa algunos microamperios. Lo que puede indicar alguna inestabilidad del material bajo oscuridad.

### Capítulo 3

La figura 3.5.3 muestra la densidad de fotocorriente de las películas modificadas de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$  con molibdeno



a)



b)

Figura 3.5.3 Gráfica de densidad de fotocorriente ( $I/\text{área}$ ) versus el potencial aplicado ( $E$ ) para los fotoánodos de a)  $\text{CdS}/\text{Mo}$  y b)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Mo}$

## Capítulo 3

Las gráficas de las figuras 3.5.3 muestran un aumento importante en la densidad de fotocorriente de los fotoánodos que contienen molibdeno. Esto indica que la incorporación de molibdeno a los fotoelectrodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$  permite catalizar la reacción de oxidación, ayudando con esto a aumentar la densidad de fotocorriente.

Algunos autores (Bard A. J. (1980)), Finlayson F. Malcolm, and Wheeler L. Bob, (1985)) determinan cualitativamente el potencial de banda plana mediante el potencial de inicio de fotocorriente. En el caso del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  el potencial de inicio de fotocorriente es de -1.2 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub>, el cual es más negativo que en el fotoánodo de CdS de -1.1 V vs Hg/HgSO<sub>4</sub> (figura 3.4.2). Lo cual podría indicar que la banda de conducción del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  es más negativa que la del CdS. Esto era de esperarse ya que al introducir una pequeña cantidad de zinc en la película, el potencial a circuito abierto tendría que aumentar.

### 3.5.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica no estacionaria. En la cual se aplica un pulso de voltaje durante un tiempo determinado, la respuesta obtenida es un transitorio de la corriente. El comportamiento corriente-tiempo se evalúa mediante la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.5.1)$$

Donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C la concentración de la especie, n el número de cargas intercambiadas, F la constante de Faraday y t el tiempo.

Esta técnica ha sido utilizada ampliamente en electrodeposición de metales, así como para determinar las propiedades de estabilidad bajo iluminación de electrodos semiconductores.

#### 3.5.2.1 Resultados y discusión

Utilizando el sistema experimental descrito en la figura 3.5.1, se realizaron las cronoamperometrías de los fotoánodos de CdS, CdS/Mo,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  y  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$ . Para la realización de estos experimentos se mantuvo un potencial de -0.5 V (con respecto a Hg/HgSO<sub>4</sub>) y una irradiación constante de 95 mW/cm<sup>2</sup>. Con los datos se construyeron las gráficas mostradas de densidad de fotocorriente contra tiempo. El tiempo utilizado fue de aproximadamente 45 minutos por fotoánodo y en cada experimento la solución electrolítica fue renovada y burbujeada con gas nitrógeno.

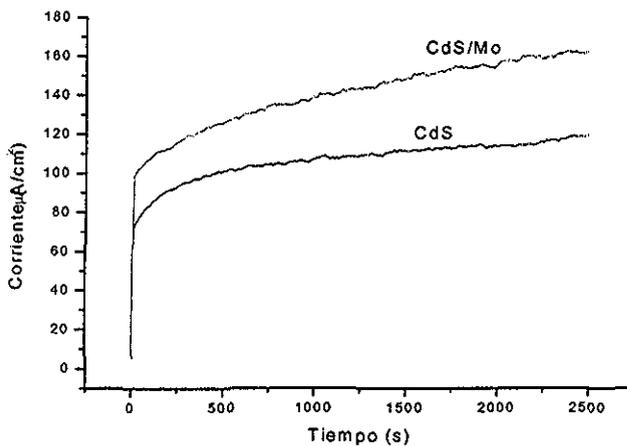


Figura 3.5.4 Cronoamperometría del fotoánodo de CdS con y sin Mo, utilizando un potencial de  $-0.5V$  con respecto a  $Hg/HgSO_4$

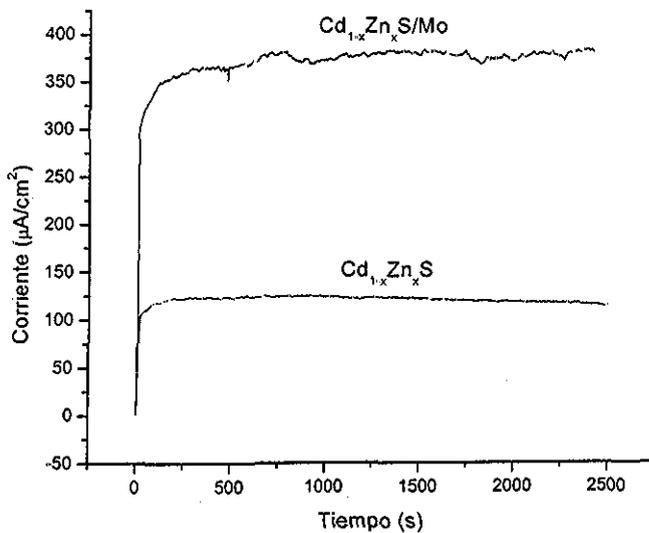


Figura 3.5.5 Cronoamperometría del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  con y sin Mo, utilizando un potencial de  $-0.5V$  con respecto a  $Hg/HgSO_4$

## Capítulo 3

---

La densidad de fotocorriente obtenida en el fotoánodo de CdS/Mo ( $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) es ligeramente mayor a la densidad de fotocorriente del CdS ( $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). De igual manera la densidad de fotocorriente del fotoánodo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Mo}$  (figura 3.4.5) se incrementa con respecto al fotoánodo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ . Sin embargo el aumento de densidad de fotocorriente es tres veces mayor en el fotoánodo de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Mo}$  que en el fotoánodo de CdS/Mo. Este aumento de densidad de fotocorriente en los fotoánodos que contiene molibdeno, aumentaría la generación de hidrógeno en alrededor de un 30 % (considerando que toda la corriente obtenida es utilizada para realizar la reacción de reducción de hidrógeno en el electrodo cátodo)

La densidad de fotocorriente de las figuras 3.5.4 y 3.5.5, es casi constante durante todo el tiempo de estudio. Sin embargo en la figura 3.5.4, existe un pequeño aumento en la densidad de fotocorriente, conforme el tiempo transcurre. Lo cual puede estar relacionado a impurezas existentes en la superficie del material, que inhiben la transferencia de carga del material al electrolito. Y conforme el tiempo transcurre estas impurezas van disminuyendo, con lo que la densidad de fotocorriente va aumentando.

Los resultados de la cronoamperometría, nos indican que los fotoánodos de CdS y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , así como los modificados con Mo, son estables bajo iluminación en la solución electrolítica de sulfito sodio. Así mismo, la incorporación del molibdeno en las películas de CdS y  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , aumenta apreciablemente la densidad de corriente en iluminación

# CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE $Cd_{1-x}Zn_xS$ / $Na_2SO_3$ MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se caracterizó la interfase  $Cd_{1-x}Zn_xS$  /  $Na_2SO_3$  que se forma en el proceso de fotoelectrólisis. La técnica de EIS, aplica al sistema electroquímico una señal sinusoidal a un potencial particular (normalmente se aplica un potencial que se encuentra en un intervalo, donde la transferencia de carga es casi nula. Este potencial se denomina potencial de polarización) y a una amplitud característica, en un intervalo de frecuencias. En el caso de los experimentos de la interfase  $Cd_{1-x}Zn_xS$  /  $Na_2SO_3$ , se utilizaron de dos a tres potenciales de polarización, con una amplitud de 10 mV. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 1Hz a 100kHz. Normalmente el estudio de una interfase semiconductor-electrolito mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, utiliza frecuencias altas por encima de 1 kHz, debido a la alta resistividad que presentan los materiales semiconductores, y a inducir en la región de carga espacial (RCE) una región de agotamiento. (Kocha Shyam S. et al (1994), Tsamouras D. et al (1999), McCann J.F. and Badwal S. P. S., (1982)).

## 4.1 VOLTAMPEROMETRIA

Para llevar a cabo los experimentos de EIS se determinó el intervalo de potencial donde la transferencia de carga en la interfase  $Cd_{1-x}Zn_xS$  /  $Na_2SO_3$  es casi nula (intervalo de polarización). La determinación de este intervalo de polarización se realizó mediante la técnica de voltamperometría. Esta consiste en aplicar al electrodo de trabajo un voltaje que varíe linealmente con el tiempo y medir la corriente que atraviesa el electrodo en función del voltaje. Durante este barrido de voltaje, se pueden observar picos de diferente intensidad, que corresponderían cada uno a una reacción, ya sea catódica o anódica. Excepto en algunos casos sencillos, no se debe esperar de la voltamperometría resultados cuantitativos, pero su aspecto cualitativo es fundamental, y sobre todo para el estudio de reacciones sucesivas o simultáneas (para cada reacción aparece un pico), y cuando existan reacciones químicas asociadas a las reacciones electroquímicas, este método permite detectar las etapas intermedias e informar si son químicas o electroquímicas. Permite también determinar el estado físico de las especies electroactivas en la interfase, dar un valor aproximado del potencial estándar de un sistema redox y apreciar su grado de rapidez. Este método, previamente a otro método electroquímico, permite no cometer errores fundamentales en la interpretación de los resultados cuantitativos de éste. Mediante la técnica de voltamperometría se obtuvieron diferentes voltamperogramas a una velocidad de barrido de 20mV/s, determinado la zona de polarización del fotoánodo, la cual es utilizada posteriormente en los estudios de EIS. Las características de los experimentos, así como el sistema experimental que se utilizó en esta técnica, es similar al mostrado en la sección 3.5.1 (fotocorriente), pero sin iluminar al fotoelectrodo.

### 4.1.1 Resultados y Discusión

La figura 4.1 muestra los voltamperogramas de los fotoánodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s. El intervalo de potencial del voltamperograma se determinó a partir del potencial de circuito abierto (PCA). Se aplicó un barrido de potencial de  $\pm 100$  mV con respecto del PCA, extendiendo este intervalo de potencial hasta llegar a la zona donde se detectaba algún aumento significativo en la corriente (ya sea catódico o anódico). Este barrido de potencial fue aplicado de dirección anódica a catódica. De acuerdo a los voltamperogramas obtenidos para los fotoánodos, el intervalo de potencial de  $-750$  mV a  $0$  mV con respecto al potencial de referencia ( $Hg/HgSO_4$ ) se encuentra el intervalo de densidad de corriente prácticamente nula ( del orden de  $400$  nA/cm<sup>2</sup>).

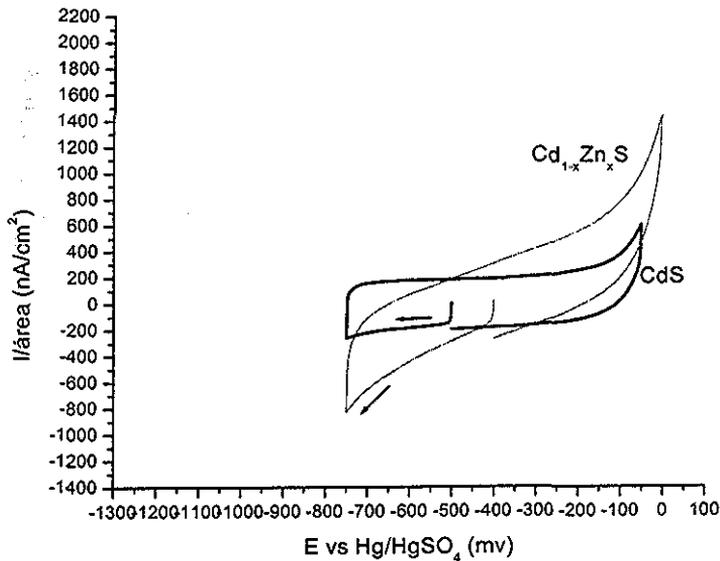


Figura 4 1 Voltamperogramas de los fotoánodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s. Las flechas indican la dirección en que se realizó el barrido de potencial

El voltamperograma del  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , muestra un intervalo de polarización parecido al del CdS, sin embargo la densidad de corriente anódica y catódica es mayor. El aumento en la densidad de corriente del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  puede estar relacionada, a la pequeña incorporación del ZnS en el CdS, ya que el ZnS tiene poca estabilidad química bajo oscuridad en la solución electrolítica utilizada ( Grätzel M., (1983)) Con base a estos

## Capítulo 4

resultados se determinó el intervalo de potencial a utilizar en la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, el cual es de  $-700$  mV a  $-100$  mV (con respecto al electrodo de referencia) para ambos fotoánodos

### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica en estado estacionario, con la cual se pueden determinar diferentes fenómenos de relajación, cuyos tiempos de relajación cambian varios órdenes de magnitud. El carácter estacionario de esta técnica permite promediar la señal de perturbación en un mismo experimento, obteniendo mayor nivel de precisión de la respuesta. Además el ancho de banda de frecuencias ( $10^{-4}$  –  $10^6$  Hz) que esta disponible utilizando analizadores de funciones de transferencia, permite investigar un amplio intervalo de procesos interfaciales. Una ventaja adicional de esta técnica, es que los métodos de análisis se encuentran bien desarrollados por la ingeniería eléctrica, ya que muchos de los conceptos utilizados en el análisis de circuitos eléctricos pueden ser aplicados para analizar datos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Sin embargo la analogía entre sistemas eléctricos y electroquímicos (Macdonald D D., et al (1998)) no debería realizarse tan evidentemente, ya que:

- Los sistemas eléctricos están comúnmente compuestos de elementos pasivos, mientras que las interfases electroquímicas frecuentemente contienen elementos activos.
- Los sistemas electroquímicos son generalmente no lineales, con relaciones entre corriente y voltaje exponenciales (ecuación de Buter-Volmer), a su vez los sistemas eléctricos tienen relaciones lineales (ley de Ohm)
- Los sistemas electroquímicos tienden a cambiar con el tiempo (inestabilidad), lo cual no se presenta en la mayoría de los sistemas pasivos eléctricos
- Los sistemas eléctricos no toman valores negativos de resistencia y capacitancia, sin embargo en los sistemas electroquímicos se presentan estos valores en algunos procesos.

Consecuentemente la función de impedancia está estrictamente definida sólo en un dominio de frecuencias para sistemas que satisfagan las limitaciones de la teoría de sistemas lineales (TSL). Por lo tanto la designación de una función de transferencia como la Impedancia electroquímica de acuerdo a TSL, requiere satisfacer la condición de linealidad, causalidad y estabilidad (la descripción de estas condiciones son mostradas más adelante). Mientras que la linealidad de un sistema es posible asegurarla mediante una perturbación pequeña, satisfacer la causalidad y estabilidad es mucho más complejo. En forma general, la respuesta de un sistema debida a una perturbación de forma arbitraria puede ser descrita por una función de transferencia operacional  $\hat{H}(s)$ :

$$H(s) = \frac{\hat{R}(s)}{\hat{P}(s)} \quad (4.1)$$

Donde  $s$  es la frecuencia de Laplace,  $\hat{P}(s)$  es la transformada de Laplace de la perturbación dependiente del tiempo y  $\hat{R}(s)$  la transformada de Laplace de la respuesta dependiente del

## Capítulo 4

---

tiempo. En dominio de frecuencia sinusoidal en estado estacionario la ecuación 4.1 se convierte en

$$H(j\omega) = \frac{FR(t)}{FP(t)} = \frac{\tilde{R}(j\omega)}{\tilde{P}(j\omega)} \quad (4.2)$$

Donde F es la transformada de Fourier,  $\tilde{R}(j\omega)$  y  $\tilde{P}(j\omega)$ , son la función de respuesta sinusoidal y la función de perturbación respectivamente

En el caso donde el sistema sea lineal, manifieste causalidad y la interfase sea estable, la función de transferencia puede ser identificada como las impedancias,  $Z(s)$  y  $Z(j\omega)$ , en el dominio de Laplace y Fourier. Debido a que las cantidades son vectoriales,  $H(j\omega)$  y  $Z(j\omega)$  son números complejos que contienen información tanto de magnitud y de fase. De acuerdo a esto comúnmente se describe a la impedancia como (mayor información de la impedancia ver apéndice C):

$$Z(j\omega) = Z' - Z'' \quad (4.3)$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  y  $Z''$  son números reales dependientes de la frecuencia, los cuales están relacionados con la magnitud de la impedancia y la fase de la siguiente manera:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.4)$$

y

$$\tan \phi = -\frac{Z''}{Z'} \quad (4.5)$$

El parámetro  $\phi$  es el ángulo de fase y  $\omega = 2\pi\nu$  es la frecuencia angular, donde  $\nu$  es la frecuencia en Hz

### Características de los experimentos de EIS

Para llevar a cabo los experimentos de EIS, se diseñó un celda de vidrio pirex con una doble chaqueta con la que se mantuvo la temperatura constante (celda electroquímica). Esta celda se introdujo en una caja de color negro, para evitar iluminación en el fotoánodo. El experimento se realizó en atmósfera inerte ( $N_2$ ) y se burbujeó  $N_2$  durante 30 minutos antes de realizar cada experimento, así como durante el proceso del mismo. Durante los experimentos se utilizó como contraelectrodo una malla de platino y un electrodo de sulfato mercurioso como electrodo de referencia ( $Hg/HgSO_4$  con un potencial de 0.615 V con respecto al electrodo de hidrógeno a 25°C). La solución electrolítica utilizada fue 0.1M de  $Na_2SO_3$  con un pH de 9, la cual fue agitada entre cada experimento para tener una mayor homogeneidad, así como reemplazada para cada fotoánodo. Incorporando la celda electroquímica en el sistema de la figura 4.2, se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica en el intervalo de potencial donde la corriente es casi nula, el cual se obtuvo mediante voltamperometría (sección 4.1). Se utilizó un barrido de frecuencias de 1

## Capítulo 4

Hz a 100 kHz con una amplitud de 10 mV, así como de 8 a 10 puntos por década de frecuencias. Con base a estos experimentos se graficaron los espectros de: el porcentaje de errores real e imaginario versus la frecuencia, el de Nyquist y el de Bode. Los datos obtenidos de EIS se simularon mediante circuitos equivalentes, utilizando el software Zview (Scribner 2.3).

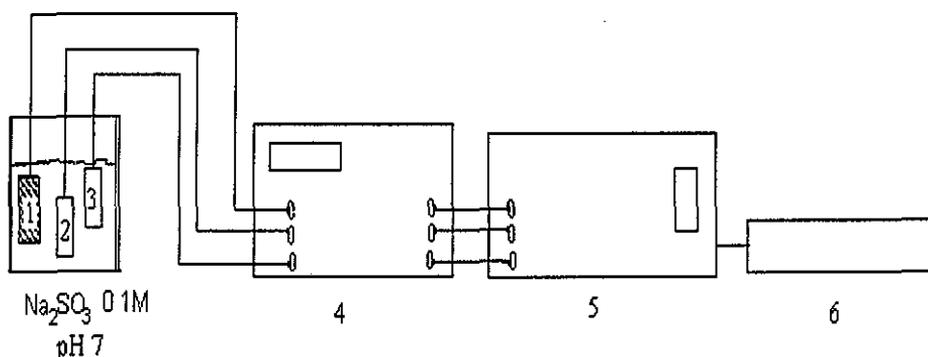


Figura 4.2 Sistema experimental para la determinación de la espectroscopia de impedancia electroquímica

La figura 4.2 muestra la forma de conexión de los diferentes componentes del sistema experimental que se utilizó en la EIS. Este consta de un fotoánodo (CdS o Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S) inmerso en una solución electrolítica a 0.1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1), una malla de platino como contraelectrodo (2) y un electrodo de referencia de sulfato mercurioso (0.615 V versus NHE) (3). El equipo utilizado para evaluar la impedancia electroquímica fue un Potenciostato EGG 263A (4) conectado a un generador de frecuencias Lock-in amplifier EGG 5210 (5), ambos conectados mediante una tarjeta GPIB a una computadora (6).

### 4.2.1 Errores en medidas experimentales de EIS

La espectroscopia de impedancia es muy sensible a la introducción de errores, por lo que es necesario comentar acerca de la confiabilidad de las medidas experimentales de impedancia. La determinación del tipo y magnitud del error que producen diferentes factores en las medidas experimentales es uno de los aspectos más importantes a considerar dentro del desarrollo de un estudio de impedancia. Tal determinación debe efectuarse para tener la certeza de que los parámetros obtenidos de estas mediciones son confiables, y que reflejan correctamente el comportamiento del sistema estudiado.

La determinación de errores es una etapa previa a la obtención de estimados de los elementos de un circuito equivalente o de parámetros electroquímicos y es un requisito indispensable para evitar interpretaciones erróneas de los experimentos.

## Capítulo 4

---

Dentro de las principales fuentes de error que afectan la respuesta de espectroscopía de impedancia (Gabielli C., (1990), Urquidi-Macdonald M. (1990)) se encuentran los siguientes:

El ruido electromagnético.- Se sabe que los datos de impedancia son fuertemente influenciados por el ruido electromagnético, el que generalmente es de naturaleza periódica y similar a la perturbación que se aplica al sistema

La no linealidad del sistema - Si la respuesta de impedancia depende de la amplitud de la perturbación aplicada, el sistema no es lineal y por lo tanto su comportamiento no puede ser descrito por las ecuaciones de impedancia habituales

Las limitaciones del equipo - El funcionamiento inadecuado del equipo utilizado, ya sea por la no calibración o por la baja calidad de sus componentes puede introducir errores sistemáticos en las medidas de impedancia. Aunado a esto, el equipo puede producir respuestas falsas (aparentemente confiables) a frecuencias extremas debido a que se sobrepasen los límites de operación en el intervalo de frecuencias

La inestabilidad del sistema - Es conocido que muchos de los sistemas electroquímicos de interés se modifican con el tiempo, por lo que la respuesta de impedancia se ve alterada también por este factor

Algunos autores han abordado el problema de cómo detectar la presencia de errores en los experimentos de impedancia, su naturaleza y su magnitud, a fin de probar la confiabilidad de los datos y parámetros obtenido de ellos. Sin embargo, el problema no es trivial, por lo que se han propuesto, y se siguen proponiendo, diversas metodologías para resolverlo

Uno de los métodos que ha sido propuesto para la validación de medidas de impedancia se basa en la aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig (Macdonald J R (1993)). Éstas son expresiones de integrales que relacionan la componente real con la componente imaginaria de la impedancia, y por medio de las cuales podemos calcular un conjunto de dichas componentes a partir del otro conjunto. Las expresiones de las transformadas de Kramers-Kronig más comúnmente empleadas en electroquímica se presentan a continuación:

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z_{im}(x) - Z_{im}(\omega) \right] x \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.6)$$

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.7)$$

## Capítulo 4

---

$$Z_{im}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.8)$$

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.9)$$

donde  $Z_{re}(\omega)$  y  $Z_{im}(\omega)$  son las componentes real e imaginaria, respectivamente, de la impedancia a una frecuencia dada;  $\omega$  y  $x$  son frecuencias angulares;  $Z_{im}(x)$  y  $Z_{re}(x)$  son relaciones que expresan la variación de las componentes de la impedancia en función de la frecuencia angular;  $Z_{re}(0)$  y  $Z_{re}(\infty)$  es la componente real a frecuencia cero e infinita,  $|Z(x)|$  es el módulo y  $\theta(\omega)$  es el ángulo de fase.

El empleo de las transformadas de Kramers-Kronig para dar congruencia a espectros de impedancia se debe, a que la validez de las ecuaciones anteriores está condicionada al cumplimiento de las siguientes condiciones básicas (Macdonald D. D. and Urquidí-Macdonald M (1985)

*Linealidad.*- La relación perturbación-respuesta del sistema debe estar descrita por un conjunto de leyes diferenciales lineales, por lo que sólo la respuesta de primer orden debe estar presente en la impedancia. De manera práctica, esto requiere que la respuesta de impedancia no dependa de la amplitud de la perturbación aplicada al sistema.

*Causalidad.*- Toda respuesta obtenida del sistema debe ser originada únicamente por la perturbación aplicada. Esto significa que el sistema no genere respuestas independientes de la señal aplicada.

*Estabilidad.*- La respuesta del sistema a una misma perturbación no debe variar con el tiempo ni permanecer oscilando después de terminada la perturbación.

*Impedancia finita.*- El sistema debe producir valores definidos de impedancia para cada frecuencia, incluyendo las frecuencias cero e infinita.

### 4.2.2 Resultados y Discusión

#### 4.2.2.1 Detección de errores en datos experimentales de EIS

Es importante determinar si los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica son confiables, es decir si la respuesta que se obtiene de nuestro sistema no es causado por algún efecto como ruido electromagnético, no linealidad del sistema, limitaciones del equipo o inestabilidad del sistema. Para ello se han desarrollado las transformadas de Kramers-Kronig (Macdonald J. R. (1993)), que son expresiones de integrales que nos relacionan las componentes reales con las componentes imaginarias de la impedancia. En la universidad autónoma metropolitana plantel iztapalapa se desarrollo un programa de computo mediante el cual es posible detectar errores en las medidas de impedancia (Antaño (1997)) Este programa determina el error entre los datos experimentales obtenidos y los datos calculados mediante las transformadas de Kramers-Kronig, tanto de la parte real (% $\Delta$ real) como de la imaginaria (% $\Delta$ imaginaria). Los datos que se obtienen del % $\Delta$ real y del % $\Delta$ imaginaria se grafican con respecto al  $\log_{10}$  de la frecuencia ( $\log \nu$ ). Si los valores del % $\Delta$ real y del % $\Delta$ imaginaria son mayores a un 10 % y la tendencia de la curva % $\Delta$ real versus  $\log \nu$  no es aleatoria, entonces los datos experimentales que se obtuvieron de EIS no son representativos de nuestro sistema electroquímico

#### Fotoánodo CdS

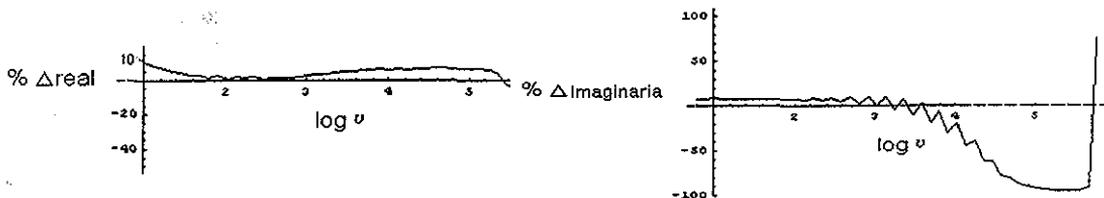


Figura 4.3 Porcentaje de errores real e imaginaria en función de  $\log \nu$  para el fotoánodo de CdS

La gráfica 4.3 muestra pequeños valores del %  $\Delta$ real y % $\Delta$ imaginaria en un intervalo de frecuencias de 1 a 10000Hz (menores al 5%). Sin embargo en la zona de altas frecuencias mayores a 10000Hz, el porcentaje de errores en la parte imaginaria aumenta considerablemente (del orden del 50%). Las curvas de %  $\Delta$ real y % $\Delta$ imaginaria versus el  $\log \nu$ , no son aleatorias, mostrando una tendencia a altas frecuencias. Esto indica que altas frecuencias por encima de 10000Hz, los datos obtenidos no son confiables. Lo cual puede estar relacionada a la no linealidad o la no causalidad del sistema.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fotoánodo de CdS/Mo

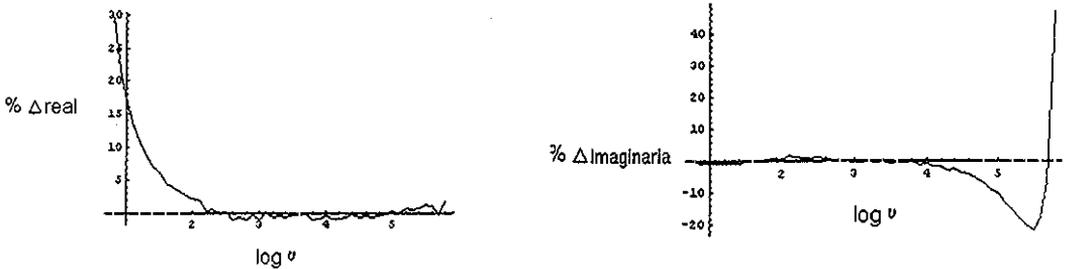


Figura 4.4 Porcentaje de errores real e imaginaria en función del log  $\nu$  para el fotoánodo CdS/Mo.

La gráfica del %  $\Delta$ real y % $\Delta$ imaginaria de la figura 4.4 tiene valores pequeños durante casi todo el intervalo de frecuencias menores al 5 %, así como un comportamiento aleatorio. Lo cual indica que los datos obtenidos experimentalmente son confiables. Sin embargo en la zona de altas frecuencias mayores a 14000 Hz los errores imaginarios aumentan drásticamente, y la tendencia de la curva no es aleatoria. Este mismo comportamiento se presenta para el fotoánodo de CdS, pero a partir de 10000 Hz.

Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

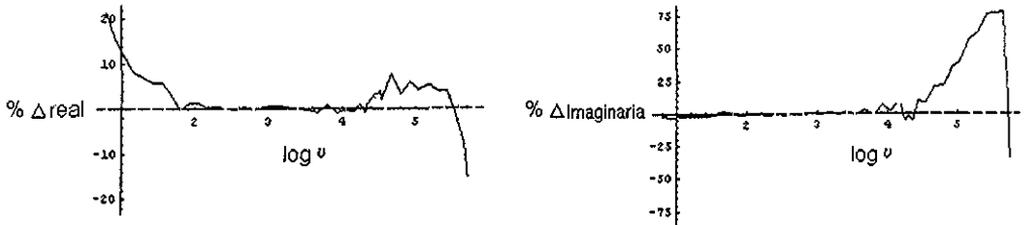


Figura 4.5. Porcentaje de errores real e imaginaria en función del log  $\nu$  para el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

La gráfica 4.5 muestra las graficas de %  $\Delta$ real y % $\Delta$ imaginaria en función de log  $\nu$  del fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S. Los valores obtenidos del porcentaje de errores real e imaginario son menores del 2 % para el intervalo de frecuencias de 1 Hz hasta 30000 Hz. En frecuencias mayores el porcentaje de errores real se incrementa hasta un 10 % y en la parte imaginaria el porcentaje error se incrementa hasta en un 50 %. Las curvas de %  $\Delta$ real y % $\Delta$ imaginaria versus log  $\nu$  tienen un comportamiento aleatorio en frecuencias de 1 Hz hasta 30000 Hz, lo que muestra un comportamiento confiable de los datos obtenidos experimentalmente en un intervalo de 1 Hz a 30000 Hz.

# Capítulo 4

## Fotoánodo $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$

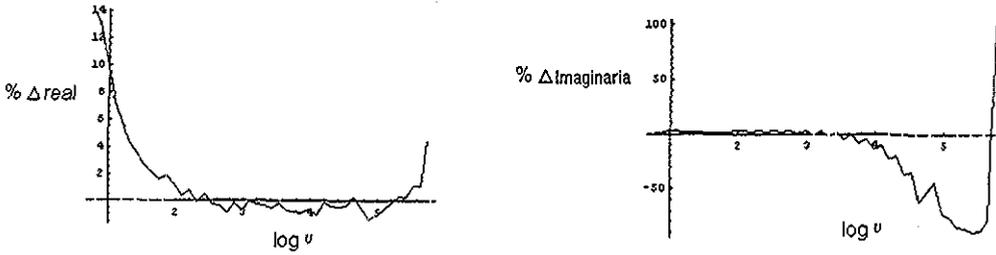


Figura 4 6 Porcentaje de errores real e imaginaria en función del log ν para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$

El porcentaje de errores real del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$  tiene valores cercanos al 2 % en todo el intervalo de frecuencias, así como un comportamiento aleatorio. Lo que indica una buena correlación de los datos experimentales. El espectro del porcentaje de errores imaginario tiene valores menores al 5 %, para un intervalo de frecuencias de 1 Hz hasta 10000 Hz, a frecuencias mayores el porcentaje aumenta hasta al 50 %

### 4.2.2.2 Gráficas de Nyquist y Bode (ver apéndice C) para fotoánodos

#### Fotoánodo CdS

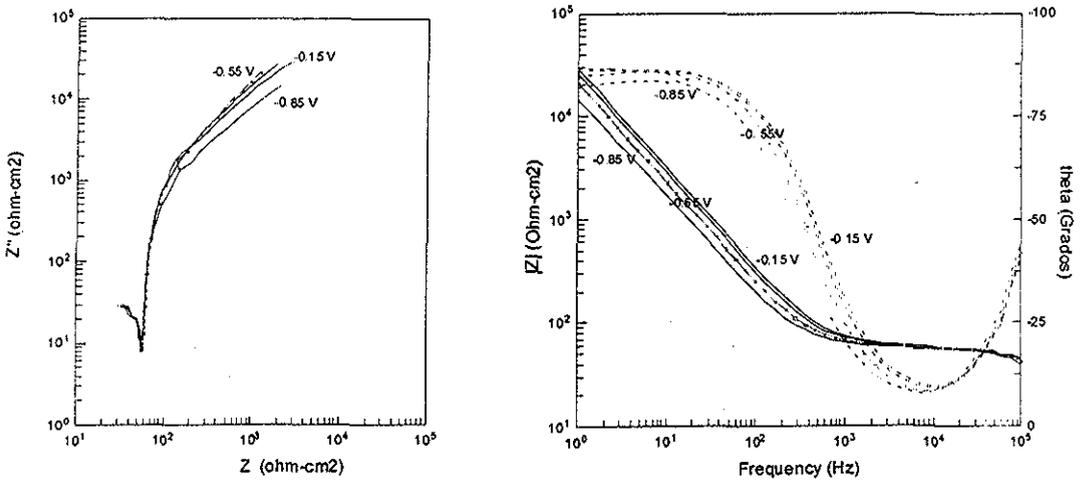


Figura 4 7. Gráfica de Nyquist a) y Bode b) para diferentes potenciales del fotoánodo de CdS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 4

La figura 4.7 muestra la gráfica de Nyquist y Bode a tres distintos potenciales para el fotoánodo de CdS. Los potenciales aplicados corresponden a los extremos del voltamperograma de la figura 4.1

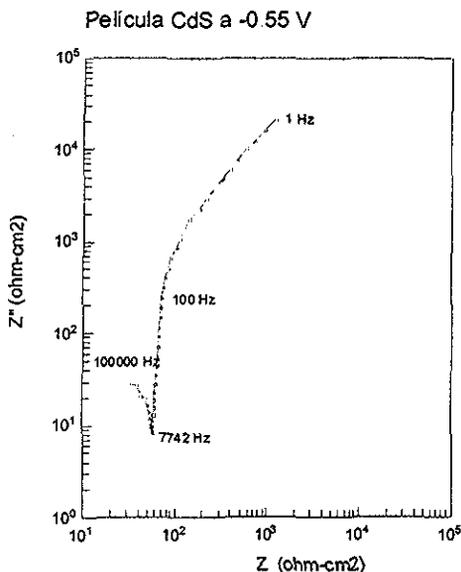


Figura 4.8 Gráfica de Nyquist para el fotoánodo de CdS a un potencial de -0.55V.

Las gráficas de Nyquist y Bode del fotoánodo de CdS (figura 4.7) muestran un comportamiento muy similar para los diferentes potenciales aplicados. En la gráfica de Nyquist (figura 4.7a) a bajas frecuencias tiende a un semicírculo a  $-0.85V$  y en frecuencias de 100 Hz a 7500 Hz a una línea recta paralela al eje de la parte imaginaria de la impedancia. En el diagrama de Bode (figura 4.7b) es posible distinguir las zonas que se crean: en frecuencias bajas 1Hz a 100 Hz el ángulo theta es cercano a  $-90$  grados, lo que indica un comportamiento capacitivo de la interfase CdS/ $Na_2SO_3$ ; en medias frecuencias de 100 Hz a 1000 Hz una transición a la zona resistiva y para altas frecuencias mayores a 1000 Hz, theta tiende a 0 grados, lo cual indica un comportamiento completamente resistivo de la interfase. La zona de frecuencias mayores a 8000 Hz de la figura 4.8 tiene un cambio de pendiente muy abrupto, mostrando el inicio de un semicírculo en la gráfica de Nyquist. Este comportamiento a altas frecuencias ha sido asociado a una transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito (McCann JF and Badwal S. P S (1982)). Lo cual es

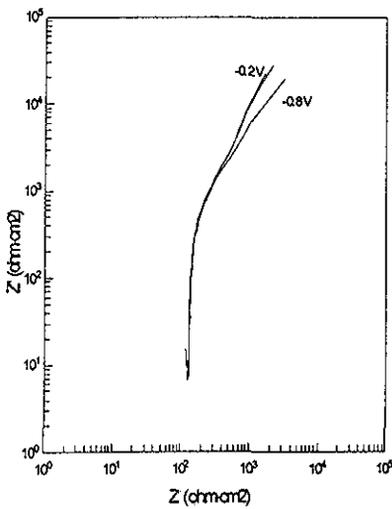


## Capítulo 4

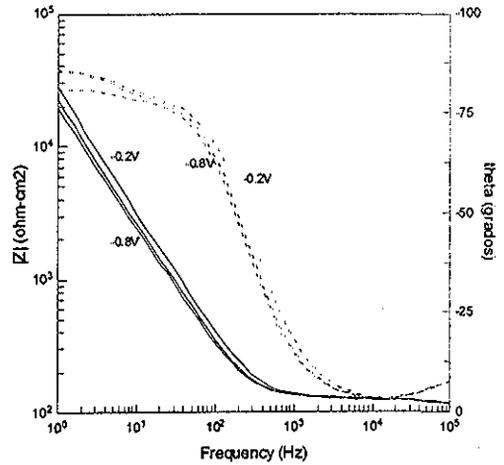
contradictorio a lo esperado, ya que los experimentos se llevaron a cabo en la zona de polarización del electrodo, casi nula transferencia de carga. Es importante mencionar que la zona donde el espectro Nyquist muestra un comportamiento no esperado (frecuencias > 8000 Hz figura 4.8) coincide con el aumento del porcentaje de error imaginario (% $\Delta$ imaginaria) que se observa en la figura 4.3. Lo cual puede indicar que a frecuencias mayores a 8000 Hz, los datos que se obtienen de EIS no son confiables

### Fotoánodo CdS/Mo

La figura 4.9 muestra la gráfica de Nyquist y Bode a dos distintos potenciales para el fotoánodo de CdS/Mo



a)



b)

Figura 4.9 Gráfica de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes potenciales del fotoánodo de CdS/Mo

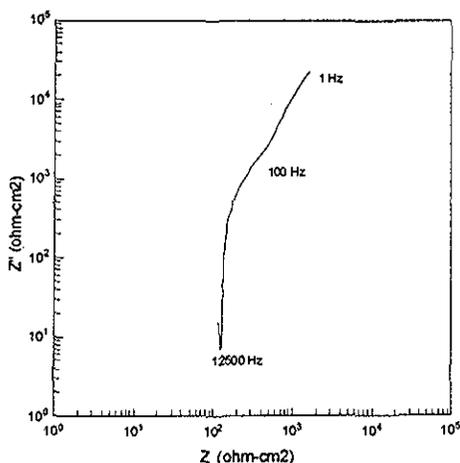


Figura 4 10 Gráfica de Nyquist para el fotoánodo de CdS/Mo a un potencial de -0.55V.

Las gráficas de Nyquist y Bode de la figura 4 9 tienen un comportamiento muy similar en los dos voltajes mostrados. En la gráfica de Nyquist (figura 4 9 a) a bajas frecuencias tiende a un semicírculo para  $-0.8V$  y en medias frecuencias de 100 Hz a 13000 Hz a una línea paralela al eje de la parte imaginaria. En la gráfica de Bode es posible distinguir las zonas que se establecen, para frecuencias bajas 1Hz a 100 Hz el ángulo theta es cercano a  $-90$  grados lo que muestra un zona capacitiva, en medias frecuencias de 100 Hz a 1000 Hz una transición a la zona resistiva y para altas frecuencias mayores a 1000 Hz a 10000 Hz, theta tiende a 0 grados, lo cual indica una zona resistiva. La zona de altas frecuencias del gráfico de Nyquist tiene un comportamiento parecido al del fotoánodo de CdS. Sin embargo este se presenta una frecuencia más alta de 13000 Hz.

### Fotoánodo $Cd_{1-x}Zn_xS$

La figura 4 11 muestra las gráficas de Nyquist y Bode para dos voltajes distintos del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$

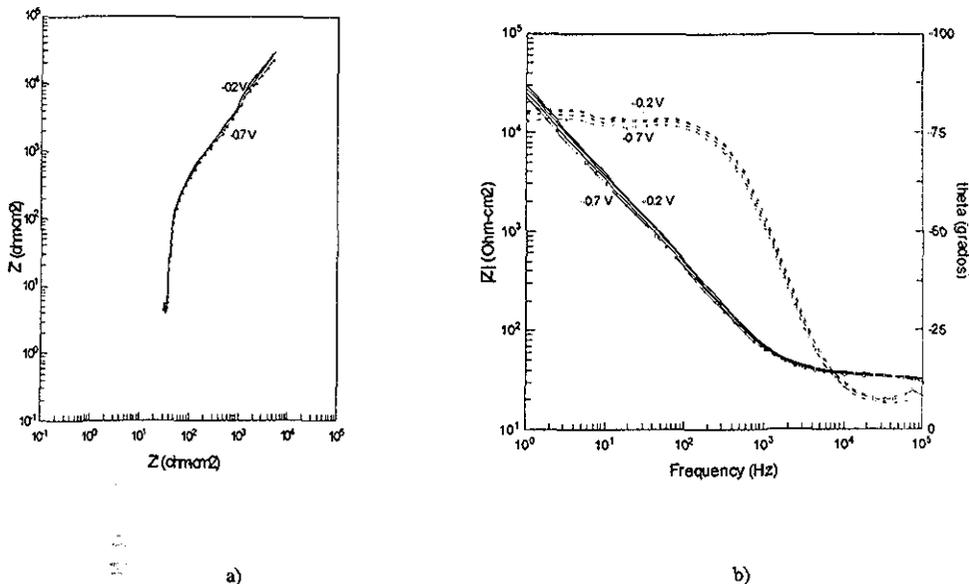


Figura 4.11 Gráfica de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes voltajes del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$

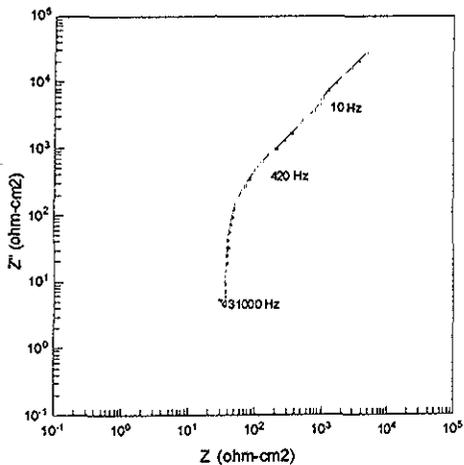


Figura 4.12 Gráfica de Nyquist para el fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  a un potencial de -0.4V

## Capítulo 4

Las gráficas de Nyquist y Bode del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (figura 4.11), muestran un comportamiento similar para los potenciales aplicados de  $-0.2$  V y  $-0.7$  V. La zona de bajas frecuencias de 1 Hz a 400 Hz en el espectro de Nyquist (figura 4.11a), tienen una mayor pendiente en comparación con el intervalo de medias frecuencias (400 Hz a 31000 Hz). Así como un pequeño cambio de dirección en la curva a frecuencias mayores a 31000 Hz. Este comportamiento a altas frecuencias es similar al comportamiento mostrado en el fotoánodo de CdS, sin embargo ocurre a frecuencias mayores, por encima de 31000 Hz. Esta frecuencia de 31000, casi coincide con el aumento en el porcentaje de errores imaginarios (% $\Delta$ imaginaria) de la figura 4.5.

### Fotoánodo $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$

Las gráficas de Nyquist y Bode del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$ , para dos potenciales se muestran en la figura 4.13

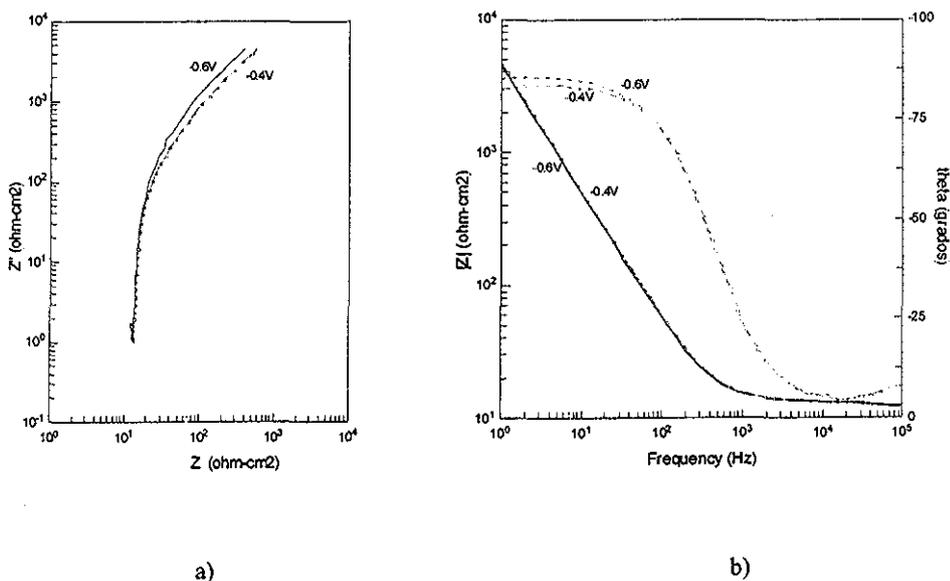


Figura 4.13 Gráfica de Nyquist a) y Bode b) para dos diferentes potenciales del fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$

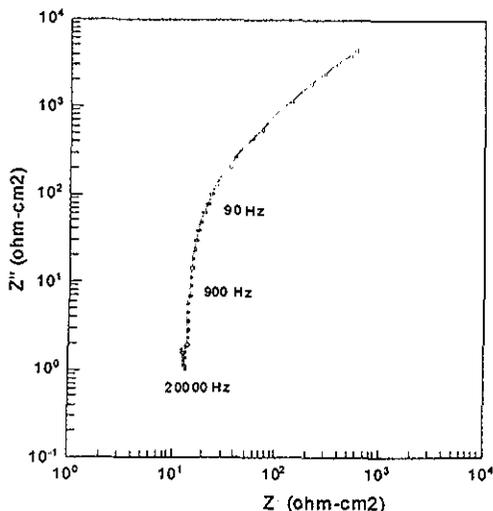


Figura 4 14 Gráfica de Nyquist para el fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$  a un potencial de  $-0.4V$

Los espectros de Nyquist y Bode (figura 4 1 3), muestran un comportamiento muy similar para los distintos potenciales aplicados, existiendo una diferencia en estas curvas a bajas frecuencias. El espectro de Nyquist (figura 4.14) muestra un cambio de dirección en la curva a frecuencias mayores de 20000 Hz. Este comportamiento a altas frecuencias es similar a lo mostrado en los fotoánodos anteriores, pero a una frecuencia distinta.

### Conclusiones

Los resultados que se obtuvieron mediante la técnica de EIS, muestran un comportamiento del sistema semiconductor-electrolito similar a lo mostrado por otros autores, para diferentes materiales semiconductores (McCann J.F and Badwal S. P. S. (1982), Metiko's-Huković, et al (1999), Tsamouras D et al (1999)) Sin embargo los cambios abruptos de pendiente mostrados a altas frecuencias de las gráficas de Nyquist y Bode no ha sido reportado. Estos cambios de pendiente suceden a diferentes frecuencias dependiendo del fotoánodo utilizado. El intervalo de frecuencias donde se observa esta tendencia, es muy cercano al intervalo de frecuencias donde el porcentaje de error imaginario ( $\% \Delta_{\text{imaginaria}}$ ) aumenta rápidamente, lo cual se cumple en los cuatro fotoánodos utilizados. Debido a esto en la simulación de los datos experimentales mediante circuitos equivalentes, se utiliza sólo el intervalo de frecuencias donde el sistema semiconductor-electrolito tiene un comportamiento confiable.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### 4.3. SIMULACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES

La simulación de datos experimentales de EIS de una interfase semiconductor-electrolito mediante circuitos equivalentes, se ha basado principalmente en datos experimentales, así como de las propiedades físicas del material semiconductor. Algunos de los principales modelos desarrollados es el propuesto por McCann (McCann J.F and Badwal S. P. S. (1982)) (figura 4.15). Este es un modelo general que describe todos los procesos químicos y físicos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución mas la de contactos ohmicos,  $R_{sc}$  es la resistencia del seno del semiconductor,  $R_v$  es la resistencia dependiente de la frecuencia,  $C_v$  es la capacidad dependiente de la frecuencia,  $C_{sc}$  es la capacidad del semiconductor,  $C_H$  es la capacidad de la doble capa y  $R_c$  es la resistencia a la transferencia de carga. Este modelo describe la interfase semiconductor-electrolito mediante el uso de elementos dependientes de la frecuencia ( $C_v$  y  $R_v$  en paralelo con  $C_{sc}$ ), el cual se basa en varios resultados experimentales mostrados por Tench D. M and Yeager (1973), Elliott D et al (1970), Vanden Berghe R. A. L. et al (1973). Estos autores han asociado estos elementos dependientes de la frecuencia, a trampas profundas (deep traps), estados superficiales e in homogeneidades del material, así como a efectos geométricos como rugosidad o algún efecto de no uniformidad de la distribución de potencial causando un efecto de percolación o un mecanismo de conducción tipo hopping.

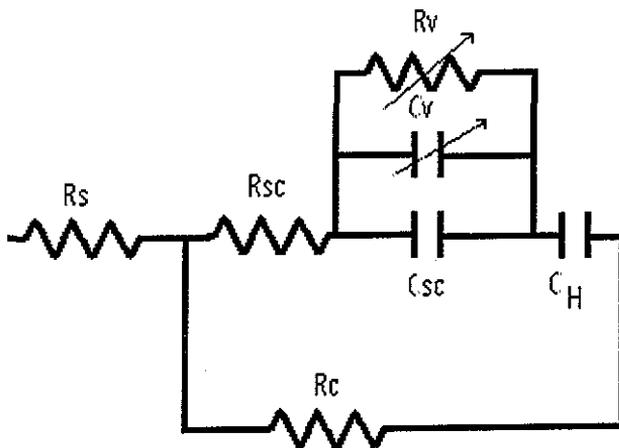


Figura 4.15 Circuito equivalente propuesto por McCann que describe una interfase semiconductor-electrolito



## Capítulo 4

El modelo mediante circuitos equivalentes descrito por McCann es posible simplificarlo, ya que se llevaron a cabo los experimentos de EIS en la zona de polarización (casi nula transferencia de carga) por lo que, la resistencia a la transferencia de carga  $R_c$  es prácticamente despreciable. Si tomamos en cuenta que la capacitancia total de la interfase semiconductor-electrolito es cercana a  $C_{sc}$ , por lo que la capacidad de la doble capa de Helmholtz  $C_H$  es despreciable también (ver figura 2.4). Por lo tanto se propone modelar la interfase  $CdS/Na_2SO_3$  y  $Cd_{1-x}Zn_xS/Na_2SO_3$ , mediante el circuito equivalente mostrado en la figura 4.16. Este circuito equivalente describe la interfase semiconductor-electrolito, asumiendo un circuito que consiste en la capacidad de la región de carga espacial en paralelo con un número de elementos de estados de superficie pasivos, los cuales se encuentran en serie con la resistencia del semiconductor y la del electrolito (Siripala Withana and Tomkiewicz Micha (1981)). Siendo  $R_s$  la resistencia debida a la suma de, la resistencia del contacto ohmico, la resistencia del seno del semiconductor y parte de la resistencia del electrolito; CPE es un elemento de fase constante que describe la capacidad de la RCE (región de carga espacial);  $R_{RCE}$  es la resistencia debida a la RCE en la interfase con el electrolito, en algunos casos esta resistencia ha sido atribuido no solo a la de RCE si no también a la resistencia de poro;  $C_{ss}$  y  $R_{ss}$  conectados en paralelo con CPE es utilizado para describir los efectos de los estados superficiales

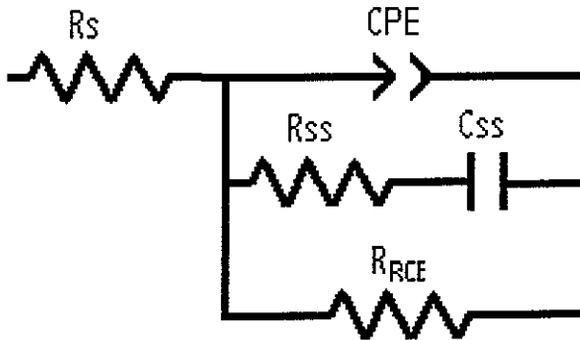


Figura 4.16 Circuito equivalente **B** que describe la interfase semiconductor-electrolito

Generalmente el uso de un elemento de fase constante (CPE), es debido a una distribución de tiempos de relajación como resultado de inhomogeneidades presentes en el semiconductor y en la interfase semiconductor-electrolito, así como a desorden estático tal como porosidad (Metiko's-Huković et al (1999)). La impedancia de un CPE está definida como:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}, \text{ con } -1 \leq n \leq 1 \quad (4.10)$$

## Capítulo 4

Donde  $Z$  es la impedancia del electrodo, la constante  $Q$  es una combinación de propiedades relacionadas a la superficie y a las especies electroactivas e independiente de la frecuencia y  $n$  es el exponente de fase constante que esta relacionado a la pendiente de la gráfica de Bode ( $\log|Z|$  versus  $\log v$ ). Para una capacidad pura  $n$  es igual a 1, mientras que  $n$  igual a 0 representa una resistencia. Procesos de difusión a través de la interfase semiconductor-electrolito o a través de la fase sólida, así como sobre la superficie del electrodo son caracterizados por valores de  $n$  igual a 0.5.

### 4.3.1 Resultados y discusión

#### Fotoánodo CdS

Utilizando el circuito equivalente B mostrado en la figura 4.16, se simuló los datos experimentales de EIS del fotoánodo de CdS. La simulación se realizó mediante el software de simulación Zview (Scribner versión 2.2).

El ajuste realizado mediante este circuito, fue aplicado en el rango de frecuencias de 1 Hz a 10 kHz, el cual muestra buen comportamiento en la mayoría de la zona empleada. En seguida se muestra una tabla de los valores de resistencia, elemento de fase constante, resistencia de estados superficiales, capacidad de estados superficiales y resistencia de la RCE para los diferentes potenciales aplicados, así como los valores de  $n$  y chi cuadrada.

Tabla 4.1 Resultados del ajuste mediante el circuito B aplicado al fotoánodo CdS

#### Fotoánodo CdS

Voltaje (V)	$R_s$ (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	$n$	$R_{ss}$ (ohm-cm <sup>2</sup> )	$C_{ss}$ (F/cm <sup>2</sup> )	$R_{RCE}$ (ohm-cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$
-0.15	53.39	3.5115E-06	0.94	3.2060E+01	2.2601E-06	6.3074E+05	9.41E-05
-0.25	52.92	3.8184E-06	0.94	3.0330E+01	2.5875E-06	1.4864E+06	1.05E-04
-0.55	52.70	4.8667E-06	0.94	2.7400E+01	3.3298E-06	8.9420E+20	1.26E-04
-0.65	52.40	5.4698E-06	0.93	2.6560E+01	3.7391E-06	8.9420E+20	2.34E-04
-0.85	48.06	7.0060E-06	0.85	2.0960E+01	5.6590E-06	8.9420E+20	4.50E-04

Los valores de chi cuadrada ( $\chi^2$ ) mostrados en la tabla 4.1 son del orden de  $10^{-4}$ , lo que implica un muy buen ajuste de los datos experimentales mediante el circuito B a los datos del fotoánodo de CdS. Los valores de  $n$  se encuentran entre 0.85 y 0.94 lo cual muestra un comportamiento capacitivo de la RCE. Los valores de  $R_s$  son del orden de 50 Ohm-cm<sup>2</sup>, y los de CPE de  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup>. El comportamiento de los valores de  $C_{ss}$  y  $R_{ss}$ , es muy semejante a lo mostrado por Tomkiewicz ((Siripala Withana and Tomkiewicz Micha (1981)), donde  $C_{ss}$  toma valores por debajo de CPE. La resistencia debida a la RCE ( $R_{RCE}$ ) tiene valores pequeños para potencial menores de -0.5 V, en cambio para potenciales más negativos esta se incrementa en varios ordenes de magnitud hasta valores de  $10^{20}$  ohm-cm<sup>2</sup>, esto puede ser debido a una gran resistencia que existe en la superficie del material debido a

## Capítulo 4

la poca homogeneidad encontrada, así como a pequeñas zonas en la cuales existen huecos, esto se observa en la fotografías de SEM mostradas en el capítulo 3.

### Fotoánodo de CdS/Mo

El ajuste realizado mediante el circuito B, se aplicó en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 15000 Hz. En seguida se muestra los valores de resistencia, elemento de fase constante, resistencia de estados superficiales, capacidad de estados superficiales y resistencia de la RCE para un rango de voltaje, así como los valores de  $n$  y  $\chi^2$

Tabla 4.2 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo CdS/Mo

#### Fotoánodo CdS/Mo

Voltaje (V)	Rs (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	n	Rss (ohm-cm <sup>2</sup> )	Css (F/cm <sup>2</sup> )	R <sub>RCE</sub> (ohm-cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$
-0.2	121.80	5.5141E-06	0.91	3.3810E+01	1.2381E-06	3.69E+16	1.25E-03
-0.4	121.80	6.0227E-06	0.90	2.8860E+01	1.5473E-06	1.00E+15	1.32E-04
-0.5	123.00	6.6989E-06	0.90	2.9200E+01	1.5956E-06	3.69E+16	1.51E-04
-0.6	121.70	6.3898E-06	0.89	2.6220E+01	1.8192E-06	3.69E+16	1.35E-04
-0.8	118.00	7.1506E-06	0.82	1.8780E+01	3.2179E-06	3.69E+16	4.81E-04

Los valores obtenidos para Rs y CPE mostrados en la tabla 4.2, son del orden de 100 ohm-cm<sup>2</sup> y de CPE de 10<sup>-6</sup> F/cm<sup>2</sup>. Teniendo a  $n$  con valores de 0.82 a 0.91

Rss tiene resistencia del orden de decenas de ohms y Css es un poco menor que CPE, estas características son muy semejantes a las encontradas en el fotoánodo de CdS (tabla 4.1); sin embargo los valores de la resistencia debida a la RCE ( $R_{RCE}$ ) del fotoánodo modificado con Molibdeno es cuatro veces menor que en el fotoánodo de CdS.

### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

El ajuste realizado mediante el circuito B, se aplicó en el intervalo de frecuencias de 1 Hz a 31000 Hz. Mediante el cual se evaluaron los valores de resistencia, elemento de fase constante, resistencia de estados superficiales, capacidad de estados superficiales y resistencia de la RCE para un rango de voltaje, así como los valores de  $n$  y  $\chi^2$  cuadrada, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.3 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S.

#### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

Voltaje (V)	Rs (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	n	Rss	Css	R <sub>RCE</sub>	$\chi^2$
-0.2	31.74	5.4479E-06	0.83	1.2060E+01	1.4109E-06	1.2580E+20	9.39E-04
-0.4	31.14	5.8012E-06	0.82	1.1840E+01	1.5569E-06	1.2580E+20	8.81E-04
-0.6	31.16	6.6837E-06	0.81	1.0250E+01	1.6399E-06	1.2580E+20	8.67E-04
-0.7	30.35	7.8275E-06	0.81	1.1860E+01	1.6613E-06	1.2580E+20	6.06E-04

## Capítulo 4

Los valores de  $\chi^2$  cuadrada son del orden de  $10^{-4}$ , con lo que se tiene un muy buen ajuste de los datos experimentales mediante el circuito B. Los valores de  $n$  se encuentran entre 0.81 y 0.83 lo cual muestra regular homogeneidad de la superficie del fotoánodo. Los valores de  $C_{ss}$  y  $R_{ss}$  se encuentran en el orden de magnitud de los encontrados para el fotoánodo CdS (tabla 4.1), donde  $C_{ss}$  es un poco menor que CPE. La resistencia debida a RCE ( $R_{RCE}$ ) tiene altos valores en todo el rango de potencial aplicado del orden de  $10^{20}$  ohm-cm<sup>2</sup>

### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo

El ajuste realizado mediante circuito B, se aplicó en el intervalo de frecuencias de 1 Hz a 20000 Hz, este muestra un buen ajuste de los datos experimentales, en todo el rango de frecuencias. Mediante el ajuste de este circuito equivalente, se evaluaron los valores de resistencia, elemento de fase constante, resistencia de estados superficiales, capacidad de estados superficiales y resistencia de la RCE para un rango de voltaje, así como los valores de  $n$  y  $\chi^2$  cuadrada

Tabla 4.4 Resultados del ajuste mediante el circuito B para el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo

#### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

Voltaje (V)	Rs (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	n	Rss(ohm-cm <sup>2</sup> )	Css(F/cm <sup>2</sup> )	R RCE(F/cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$
-0.2	12.86	3.1394E-05	0.95	2.5680E+01	2.3706E-05	1.0000E+15	3.72E-04
-0.4	13.06	3.2130E-05	0.94	2.8690E+01	6.7860E-06	8.8850E+14	5.02E-04
-0.6	12.78	2.9350E-05	0.93	2.7560E+01	1.0560E-05	3.7790E+14	2.77E-04
-0.8	12.52	3.6027E-05	0.90	2.5570E+01	1.2369E-05	8.0375E+14	1.28E-04

Los valores obtenidos para  $R_s$  son del orden de  $10$  ohm-cm<sup>2</sup> y CPE de  $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>. Teniendo a  $n$  con valores de 0.90 a 0.95  $R_{ss}$  tiene resistencia del orden de decenas de ohm y  $C_{ss}$  es un poco menor que CPE, estas características son muy semejantes a las encontradas en el fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (tabla 4.3). Sin embargo los valores de la resistencia debida a la RCE ( $R_{RCE}$ ) es cuatro veces menor.

Mediante la simulación de los datos de EIS empleando el circuito equivalente B, se determinaron algunos de los parámetros importantes de la interfase semiconductor-electrolito, como la resistencia de la región de carga espacial o de poro, y las características de los estados superficiales. Sin embargo es posible modelar la interfase semiconductor-electrolito, mediante un modelo sencillo, el cual consiste de una impedancia de elementos de estados superficiales en paralelo con la capacidad de la RCE del semiconductor  $C_{sc}$  y la resistencia faradaica  $R_o$  de la interfase semiconductor-electrolito; estos elementos en serie con la capacidad de la doble capa de Helmholtz y la resistencia combinada del electrolito y el semiconductor. Normalmente la capacidad de la doble capa de Helmholtz es más grande que la capacidad de la RCE y es posible omitirla, y cuando la impedancia de los estados

## Capítulo 4

superficiales es despreciada (es posible depreciar los estados superficiales al realizar la EIS a altas frecuencias), entonces el circuito equivalente se reduce a un circuito en serie de resistores y capacitores (figura 4 17). Donde  $R_s$  es la resistencia debida a la suma de, la resistencia del contacto ohmico, la resistencia del seno del semiconductor y parte de la resistencia del electrolito; y CPE es un elemento de fase constante que describe la capacidad del material semiconductor ( $C_{sc}$ ).

Ha sido utilizado ampliamente este modelo de circuitos equivalentes para describir la interfase semiconductor-electrolito, en especial en el área de celdas fotoelectroquímicas. Ya que es posible determinar rápidamente los valores de la capacidad de la RCE, con lo cual se calcula mediante la relación de Mott-Schottky, el potencial de banda plana y el número de portadores. Los cuales son muy importantes para determinar las características de funcionamiento de la celda fotoelectroquímica.



Figura 4 17 Circuito equivalente A, una resistencia y un elemento de fase constante en serie que describen el comportamiento de la interfase semiconductor-electrolito

Utilizando el circuito equivalente de la figura 4.17 (circuito A), se simuló los datos experimentales del fotoánodo de CdS. Este ajuste de circuitos equivalente se realizó con el software de simulación Zview (Scribner versión 2.2)

### Fotoánodo CdS

El ajuste mediante el circuito equivalente A, se aplicó en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 10kHz, debido a que el comportamiento de las gráficas de Bode y Nyquist para este fotoánodo a mayores frecuencias tiene una tendencia diferente. Con base al ajuste obtenido para diferentes potenciales, se calcularon los valores de los elementos del circuito equivalente A, los cuales se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4 5 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo de CdS

#### Fotoánodo CdS

Voltaje (V)	$R_s$ (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	n	$X^2$
-0.15	59.87	5.8654E-06	0.96	2.40E-03
-0.25	59.51	6.4595E-06	0.96	2.20E-03
-0.55	58.89	8.2160E-06	0.96	2.20E-03
-0.65	58.55	9.2194E-06	0.96	2.40E-03
-0.85	57.43	1.2059E-05	0.94	2.50E-03

## Capítulo 4

Los valores obtenidos en la tabla 4.5 tienen un ajuste con valores de chi cuadrada ( $\chi^2$ ) del orden de  $10^{-3}$ , lo que indica un ajuste regular para estos datos experimentales. Los valores de n se encuentran entre 0.94 y 0.96 lo cual muestra buena homogeneidad de la superficie.

### Fotoánodo CdS/Mo

El ajuste realizado mediante el circuito equivalente A, se aplicó a los datos experimentales del fotoánodo CdS/Mo en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 15000 Hz. En seguida se muestra la tabla de los valores de resistencia y elemento de fase constante para un intervalo de potencial, así como los valores de n y chi cuadrada

Tabla 4.6 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo CdS/Mo

Fotoánodo CdS/Mo					
Voltaje (V)	Rs (ohm-cm2)	CPE (F/cm2)	n	$\chi^2$	
-0.2	124.5	6.6397E-06	0.93	1.42E-03	
-0.4	124.9	7.3918E-06	0.93	1.52E-03	
-0.5	125.7	8.1238E-06	0.93	1.70E-03	
-0.6	125.1	7.9844E-06	0.93	1.69E-03	
-0.8	124.3	9.5657E-06	0.91	1.65E-03	

Los valores obtenidos en la tabla 4.6, tienen un ajuste con valores de chi cuadrada ( $\chi^2$ ) del orden de  $10^{-3}$ , teniendo una correlación regular de los datos experimentales. Los valores de n se encuentran entre 0.91 y 0.93 lo cual muestra buena homogeneidad de la superficie. Los valores de Rs son del mismo orden a los encontrados mediante el circuito B ( $100 \text{ ohm-cm}^2$ ), así como los valores de CPE ( $10^{-6} \text{ F/cm}^2$ )

### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

El ajuste realizado mediante el circuito equivalente A, se aplicó a los datos experimentales del fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S en un potenciales empleados, se obtuvieron los valores de resistencia y elemento de fase constante para un intervalo de potencial, así como los valores de n y  $\chi^2$ .

Tabla 4.7 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S

Fotoánodo Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S					
Voltaje (V)	Rs (ohm-cm2)	CPE (F/cm2)	n	$\chi^2$	
-0.2	34.72	6.2797E-06	0.90	2.40E-03	
-0.4	34.24	6.6808E-06	0.90	2.50E-03	
-0.6	33.84	7.4807E-06	0.89	2.60E-03	
-0.7	33.18	8.5037E-06	0.88	2.70E-03	

Los valores obtenidos en la tabla anterior tienen un ajuste con valores de chi cuadrada ( $\chi^2$ ) del orden de  $10^{-3}$ , teniendo una correlación regular de los datos experimentales y n se

## Capítulo 4

encuentran entre 0.88 y 0.90 lo cual muestra homogeneidad de la superficie. La resistencia  $R_s$  tiene valores alrededor de 30 ohm-cm<sup>2</sup> y CPE de 10<sup>-6</sup> F/cm<sup>2</sup>. Ambos valores son del mismo orden a los encontrados mediante el circuito B (tabla 4.3)

### Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S /Mo

El ajuste realizado mediante el circuito equivalente A, se aplicó a los datos experimentales del fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S /Mo en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 20000 Hz. En seguida se muestra los valores de resistencia y elemento de fase constante para un rango de potencial, así como los valores de  $n$  y chi cuadrada  $\chi^2$ .

Tabla 4.8 Resultados del ajuste mediante el circuito A aplicado al fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S /Mo

Fotoánodo Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S					
Voltaje (V)	$R_s$ (ohm-cm <sup>2</sup> )	CPE (F/cm <sup>2</sup> )	$n$	$\chi^2$	
-0.2	13.21	3.6058E-05	0.95	9.71E-04	
-0.4	13.46	3.9503E-05	0.95	1.41E-03	
-0.6	13.37	3.9745E-05	0.95	9.58E-04	
-0.8	13.12	4.8203E-05	0.93	1.12E-03	

Los valores obtenidos en la tabla 4.8 tienen un ajuste con valores de chi cuadrada ( $\chi^2$ ) entre 10<sup>-4</sup> y 10<sup>-3</sup>, teniendo una buena correlación de los datos experimentales. Los valores de  $n$  se encuentran entre 0.93 y 0.95 lo cual muestra buena homogeneidad de la superficie. La resistencia  $R_s$  tiene valores alrededor de 13 ohm-cm<sup>2</sup> y los de CPE de 10<sup>-5</sup> F/cm<sup>2</sup>.

### Conclusiones

Comparación de los datos obtenidos mediante el circuito A y B de los diferentes fotoánodos

Los valores que se obtuvieron de  $R_s$  para los cuatro fotoánodos mediante los circuitos A y B son prácticamente iguales, lo cual se esperaba ya que la resistencia del electrolito y del semiconductor, no debe modificarse al utilizar diferentes circuitos equivalentes. En el caso de  $n$ , los valores encontrados de los cuatro fotoánodos son muy cercanos entre el circuito A y B, teniendo a  $n$  entre 0.8 a 0.95. Esto indica que el elemento de fase constante es muy cercano a un capacitor. En el circuito B los valores de chi-cuadrada ( $\chi^2$ ) son menores a los obtenidos mediante el circuito A, del orden de 10<sup>-4</sup>, lo cual indica un mejor ajuste de los datos experimentales mediante este circuito.

Valores obtenidos mediante el circuito B

Con base a lo descrito en el capítulo 2, la capacidad de los estados superficiales  $C_{ss}$  debería variar con respecto al potencial aplicado ( $\Delta\phi_{sc}^{sc,b}$ ), mediante una distribución gaussiana, donde el potencial en el punto máximo de la curva ( $C_{ss}$  máximo), es utilizado para determinar la posición de los estados de superficie en la brecha de banda del semiconductor

## Capítulo 4

---

Sin embargo los resultados obtenidos de  $C_{ss}$  varían directamente proporcional a  $\Delta\phi_{sc}^{scb}$ , con un valor de  $C_{ss}$  máximo en el potencial más negativo del intervalo utilizado. Mediante este valor máximo de la capacidad de estados de superficie y la ecuación descrita en la sección 2, ecuación 2.27 es posible calcular la concentración de estados superficiales, donde  $C_{ss}^{max} = e^2 N_{ss} / kT$ , por lo que

$$\begin{aligned} N_{ss} &= 5.66 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ para el fotoánodo de CdS} \\ N_{ss} &= 3.21 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ para el fotoánodo CdS/Mo} \\ N_{ss} &= 1.66 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ para el fotoánodo Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S} \\ N_{ss} &= 2.37 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ para el fotoánodo Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S/Mo} \end{aligned}$$

Los valores encontrados de  $R_{RCE}$ , en los diferentes fotoánodos es muy alta, lo cual puede estar relacionado a la poca uniformidad de la superficie, así como a huecos existentes en ella, lo cual puede estar relacionado a la técnica de depósito utilizado. La resistencia de la RCE ( $R_{RCE}$ ) en el fotoánodo de CdS disminuye cuatro órdenes de magnitud al modificarlo mediante molibdeno, lo cual también se cumple para el fotoánodo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  al modificarlo con molibdeno.

## DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA

La interfase semiconductor-electrolito puede ser representada por dos capacitores en serie; un capacitor la doble capa de Helmholtz ( $C_H$ ) y a la otra región contigua a la  $C_H$  denominada región de carga espacial ( $C_{sc}$ ) (Vijh (1973)) 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 RCE (región de carga espacial) depende del potencial aplicado y va a cero en el potencial de banda plana, entonces la capacitancia de la unión irá a infinito. El análisis de este tipo de comportamiento aplicado a dispositivos de estado sólido ha mostrado que  $C^{-2}$  varía linealmente con el potencial aplicado (Butler y Ginley (1980)).

Cuando no existe RCE y por lo tanto no hay campo eléctrico que separe los pares electrón-hueco fotogenerados, la fotocorriente debería ir a cero en este potencial. La diferencia del potencial en el principio de la fotocorriente y el potencial de banda plana determinado por datos de capacitancia indica la existencia de centros de recombinación o estados de superficie en la brecha de energía del semiconductor. En muchos de los casos esto no sucede y el voltaje en el principio de la fotocorriente puede ser utilizado como potencial de banda plana (Ginley y Butler (1979)).

Mediante la ecuación de Mott-Schottky se relaciona la capacitancia con la diferencia de potencial entre la superficie y el seno del semiconductor:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left( V - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad 5.1$$

donde  $C$  es la capacitancia,  $V$  el potencial aplicado,  $U_{fb}$  el potencial de banda plana,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del semiconductor,  $e$  la carga del electrón,  $N_i$  la concentración de iones aceptores o donadores,  $kT/e$  el voltaje térmico igual a 0.0259V a 300 K. La ecuación 5.1 puede ser escrita en forma general como:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left( Z_i \Delta V - \frac{kT}{e} \right) \quad 5.2$$

Donde  $\Delta V = V - U_{fb}$ ,  $Z_i = +1$  en el caso de donadores (electrones),  $Z_i = -1$  para aceptores (huecos),  $N_i$  es la concentración de donadores para semiconductores tipo n y de aceptores en el caso de semiconductores tipo p.

Experimentalmente se determinaron los valores de  $C$  (CPE), con lo cual se gráfico la curva de  $C^{-2}$  con respecto al potencial aplicado. Relacionando la curva  $C^{-2}$  vs  $V$  con la ecuación 5.2, se obtiene la concentración de donadores de carga en el semiconductor, mediante la siguiente ecuación:

$$Ni = \frac{1.41 \times 10^{20}}{m\varepsilon}$$

Donde Ni es la concentración de donadores y m la pendiente de la curva  $C^2$  vs V

### 5.1.1 Resultados y discusión

Mediante los datos de capacidad de la región de carga espacial (CPE) de los diferentes fotoánodos, que se obtuvieron mediante los circuitos equivalentes A y B en el capítulo 4 Se construyeron las gráficas de Mott-Schotky ( $1/C^2$  vs V) que se presentan a continuación.

#### Fotoánodo CdS

La siguiente figura muestra el inverso del cuadrado de la capacidad (CPE) del fotoánodo de CdS versus el potencial aplicado. Esta curva es relacionada mediante la ecuación de Mott-Schotky, con lo cual se calcula el potencial de banda plana y el número de portadores

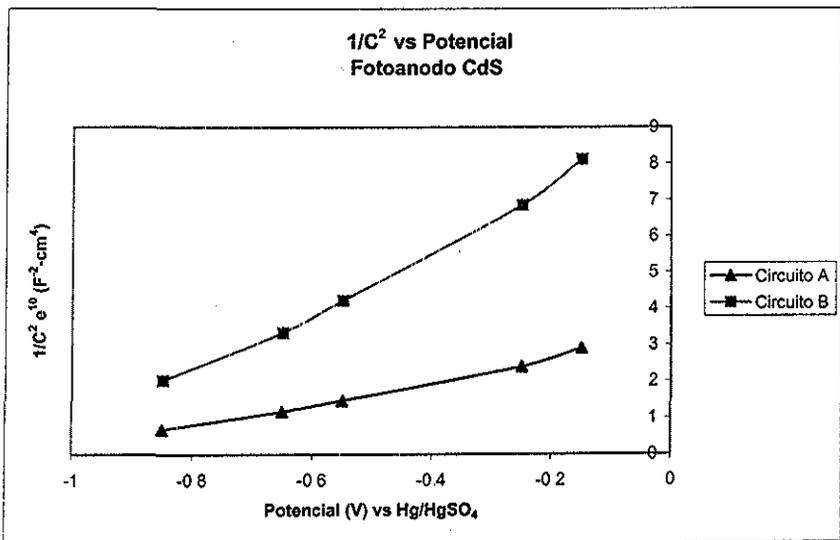


Figura 5.1 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo CdS, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B.

En la gráfica 5.1 se comparan las curvas de Mott-Schotky, para los datos obtenidos de CPE mediante los circuitos equivalentes A y B. Ambas curvas tienen una tendencia lineal, con una pendiente mayor en el caso del circuito B. El valor del potencial de banda plana se

## Capítulo 5

obtiene extrapolando ambas curvas, cuando  $1/C^2 \rightarrow 0$  y el número de portadores mediante la pendiente de estas curvas

El valor encontrado del potencial de banda plana para ambos circuitos es de  $-1.1 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgSO}_4$  ( $-0.49 \text{ V}$  vs NHE), el cual es menor que el encontrado por otros autores, que se encuentra alrededor de  $-0.7$  a  $-1$  volts versus NHE (Grätzel M, (1983)).

### Fotoánodo CdS/Mo

La siguiente figura muestra el inverso del cuadrado de la capacidad (CPE) del fotoánodo CdS/Mo en función del potencial aplicado

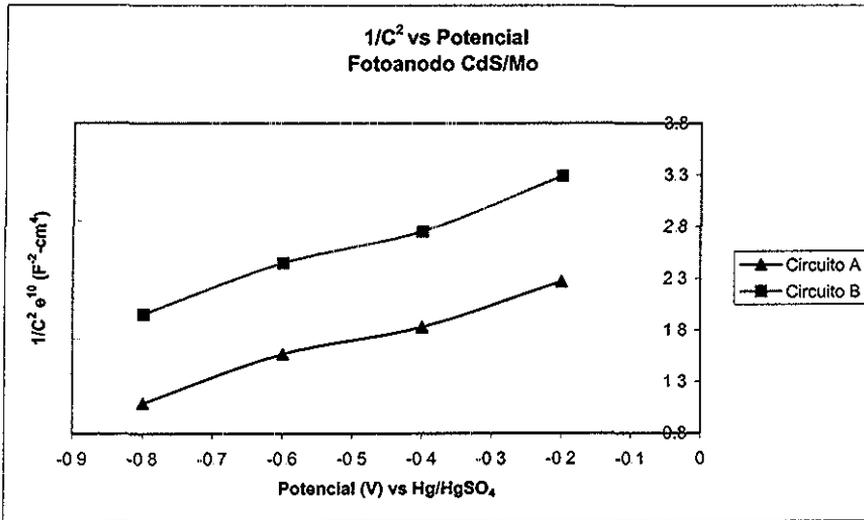


Figura 5.2 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo CdS/Mo, empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B.

En la gráfica 5.2 se comparan las curvas de Mott-Schotky, para los datos que se obtuvieron de CPE del fotoánodo CdS/Mo, mediante los circuitos equivalentes A y B. El valor del potencial de banda plana para este fotoánodo mediante el circuito A es de  $-0.9 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgSO}_4$  ( $-0.29 \text{ V}$  vs NHE) y  $-1.1 \text{ V}$  vs  $\text{Hg/HgSO}_4$  ( $-0.49 \text{ V}$  vs NHE) con el circuito B. Estos valores de potencial son muy parecidos a los encontrados para el fotoánodo de CdS

## Capítulo 5

### Fotoánodo $Cd_{1-x}Zn_xS$

La figura 5.3 muestra el inverso del cuadrado de la capacidad (CPE) del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  en función del potencial aplicado, utilizando los valores simulados mediante los circuitos A y B

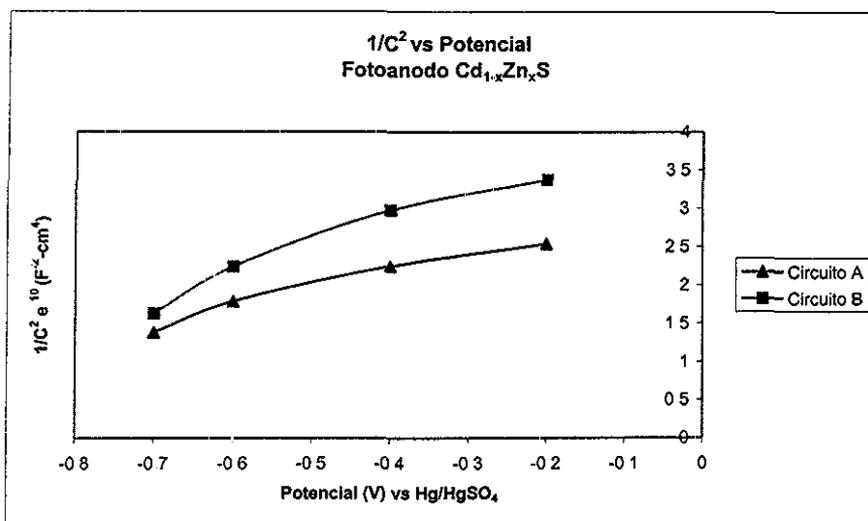


Figura 5.3 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B

Ambas curvas del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (figura 5.3) tienen una tendencia lineal, con pendiente muy parecida entre ellas y un valor de potencial de banda plana igual para ambos circuitos  $-1.3$  V vs Hg/HgSO<sub>4</sub> ( $-0.69$  V vs NHE). Este valor de potencial es más negativo que el encontrado para el fotoánodo de CdS. Lo cual mejora las características del fotoánodo para la producción de hidrógeno, ya que el potencial necesario para realizar la reacción de reducción de hidrógeno a un pH = 9 es de  $-0.5$  V versus NHE.

## Capítulo 5

### Fotoánodo $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$

La figura 5 4 muestra el inverso del cuadrado de la capacidad (CPE) del fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$  en función del potencial aplicado, utilizando los valores de CPE simulados mediante los circuitos A y B.

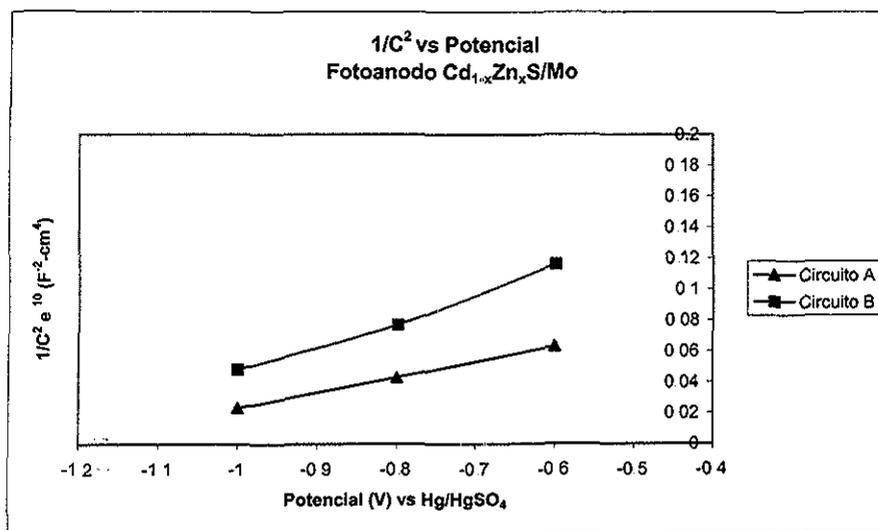


Figura 5 4 Gráfica de Mott-Schotky para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$ , empleando los valores de CPE simulados mediante los circuitos equivalentes A y B

El valor del potencial de banda plana para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS/Mo$ , utilizando los datos del circuito equivalente A es de  $-1.25$  V vs Hg/HgSO<sub>4</sub> ( $-0.64$  V vs NHE) y  $-1.3$  V vs Hg/HgSO<sub>4</sub> ( $-0.69$  V vs NHE) para el caso del circuito B. Estos valores de potencial son muy parecidos a los calculados en el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ .

La siguiente tabla muestra una comparación de los valores de potencial de banda plana ( $U_{fb}$ ) y número de donadores (Ni), para los circuitos equivalentes A y B, así como los valores de  $U_{fb}$  determinados a partir de la técnica de fotocorriente. Los valores de potencial de banda plana se encuentran referidos al potencial de referencia (Hg/HgSO<sub>4</sub>)

## Capítulo 5

Tabla 5.1 Valores de potencial de banda plana ( $U_{fb}$ ) y número de donadores (Ni) de los diferentes fotoánodos en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a un pH = 9 Para los circuitos equivalentes A, B y fotocorriente

	Circuito A	Circuito B	Fotocorriente
<b>Fotoánodo CdS</b>			
$U_{fb}$ (V vs Hg/HgSO <sub>4</sub> )	-1.1	-1.15	-1.1
Ni (cm <sup>-3</sup> )	8.345 e 19	3.008 e 19	
<b>Fotoánodo CdS/Mo</b>			
$U_{fb}$ (V vs Hg/HgSO <sub>4</sub> )	-0.9	-1.1	
Ni (cm <sup>-3</sup> )	1.378 e 18	1.212 e 18	
<b>Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S</b>			
$U_{fb}$ (V vs Hg/HgSO <sub>4</sub> )	-1.3	-1.3	-1.2
Ni (cm <sup>-3</sup> )	1.186 e 20	7.811 e 20	
<b>Fotoánodo Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo</b>			
$U_{fb}$ (V vs Hg/HgSO <sub>4</sub> )	-1.2	-1.3	
Ni (cm <sup>-3</sup> )	1.789 e 19	9.431 e 19	

### Conclusiones

Los valores de  $U_{fb}$  para los cuatro fotoánodos, determinados a partir de los circuitos equivalentes A y B, muestran una gran semejanza, con una mayor discrepancia de 0.2 V en el fotoánodo de CdS/Mo. Así mismo el número de donadores Ni tiene igual orden de magnitud para estos dos circuitos.

El potencial de banda plana entre el fotoánodo de CdS y el CdS/Mo tiene una diferencia, de 0.1 V entre ellos y en los fotoánodos de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Mo de 0.05 V, lo cual indica que el  $U_{fb}$  no sufre cambios importantes al modificar el material con Molibdeno. Sin embargo el número de donadores Ni es menor en los fotoánodos modificados con Mo, pero la corriente bajo iluminación es mayor como se muestra en la figura 3.5.3, lo que puede estar relacionado con el hecho de:

Ni es inversamente proporcional a  $k_{sc}^{-1} = (2\epsilon\epsilon_0 kT/eNi)^{1/2}$ , donde  $K_{sc}^{-1}$  es la longitud de Debye de la RCE. Si  $K_{sc}^{-1}$  es mas grande entonces, la fotocorriente obtenida bajo iluminación es mayor (ecuación 2.33).

$$i = eI_0[1 - (1 + \alpha L_p)\exp(-\alpha L)]$$

donde  $L = k_{sc}^{-1} [(V - V_{fb})/kT]^{1/2}$ ,  $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$  es la longitud de difusión de los huecos y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de luz

## Capítulo 5

Los valores de  $U_{fb}$  que se obtuvieron a través de la técnica de fotocorriente para el fotoánodo de CdS es prácticamente igual al encontrado mediante datos de capacitancia, sin embargo para el fotoánodo de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  existe una diferencia de 0.1 V entre los valores de  $U_{fb}$ , lo cual podría señalar que el material  $Cd_{1-x}Zn_xS$  tiene una mayor cantidad de centros de recombinación o estado superficiales.

Las bandas de valencia de los semiconductores de CdS y ZnS se encuentran localizadas en niveles de energía casi idénticos +1.7 V y 1.8 V (versus NHE) respectivamente (Reber Jean-Francois and Rusek Milos (1986)). Debido a que la brecha de energía del ZnS (3.7 eV) es mucho mayor que la brecha del CdS (2.4eV), los niveles de energía de las bandas de conducción son significativamente diferentes (los niveles de energía de la banda de conducción del CdS y ZnS están localizadas en -0.7V y -1.9V). Por lo tanto al realizar la mezcla de ZnS y CdS el nivel de energía de la banda de conducción es ubicada a valores mas negativos de potencial. Lo cual se muestra en los valores obtenidos de la tabla 5 1, donde el potencial de banda plana para el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  es más negativo que para el CdS, con una diferencia de 0.3 V

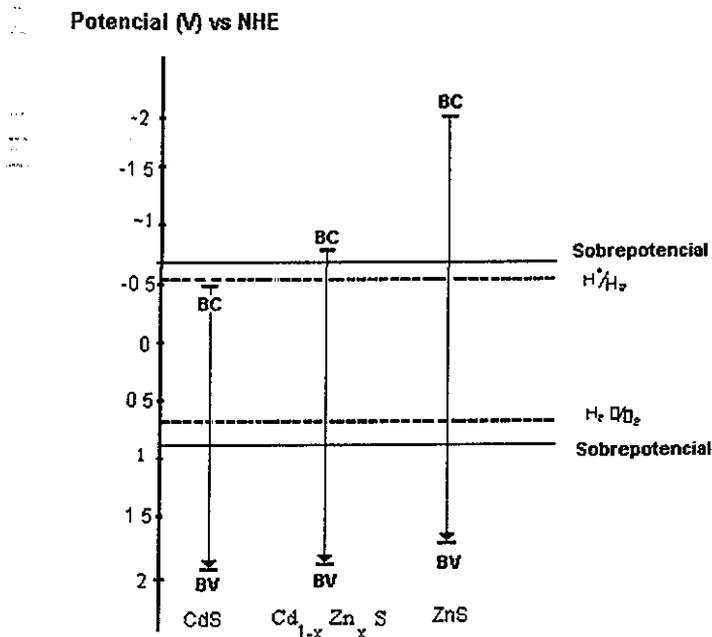


Figura 5.5 Ubicación de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) de los fotoánodos de CdS,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  y ZnS, comparado con los potenciales de oxido-reducción del agua a un pH = 9

## Capítulo 5

---

En el diagrama de potencial mostrado en la figura 5.5, se ubican las bandas de corte de los fotoánodos de CdS,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  y ZnS versus NHE a un pH = 9. Las cuales son comparadas con el potencial de reducción de hidrógeno y el potencial de oxidación del agua. Se presenta también el sobrepotencial necesario para realizar la reducción de hidrógeno y la oxidación del agua, los cuales han sido reportados de 100 mV para la reducción y 200 mV para la oxidación del agua. Teniendo un potencial total necesario entre 1.6 y 1.8 V para llevar a cabo la disociación del agua (Kocha Shyam S. et al (1994)).

El diagrama de la figura 5.5, muestra que el fotoánodo de CdS preparado mediante la técnica de serigrafía, tiene un potencial de oxidación mucho mayor al necesario para realizar la reacción de oxidación del agua, sin embargo difícilmente puede llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno. Por el contrario el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  puede llevar a cabo la reacción completa de oxidación y reducción del agua, por lo que es un buen material para utilizarse en una celda fotoelectrolítica para la producción de hidrógeno.

Es importante mencionar que, no obstante que el ZnS muestra un potencial adecuado para realizar la fotoelectrólisis del agua, su poca estabilidad en solución, así como su gran brecha de energía lo hacen un material poco atractivo para realizar la producción de hidrógeno vía fotoelectrólisis.

Con base a los resultados obtenidos mediante la comparación de los circuitos equivalentes A y B, podemos comentar que existe poca diferencia entre los valores obtenidos de potencial de banda plana y número de donadores. Sin embargo el utilizar el circuito B nos puede dar mayor información de los procesos que se realizan en el semiconductor, los cuales afectan directamente a la interfase semiconductor-electrolito, como la resistencia de poro y la concentración de estados superficiales.

## CONCLUSIONES

---

A continuación se describen los principales resultados obtenidas como producto del presente trabajo de investigación, así como las aportaciones mas relevantes

La técnica de serigrafía y sinterizado utilizada en la elaboración de las películas semiconductoras empleadas en este trabajo, constituye un procedimiento de fabricación sencillo y de bajo costo, ya que facilita la aplicación del material en áreas grandes. Sin embargo es un procedimiento manual, lo que provoca que el depósito sea poco homogéneo. El proceso de sinterizado utilizado, ha permitido el crecimiento del compuesto ternario, con pequeñas formaciones de compuestos de óxidos

La resistividad de la película de CdS es dos órdenes de magnitud más alta que la película que contienen ZnS ((Cd,Zn)S). Esto puede ser debido a que el ZnS tiene una menor resistividad que el CdS. Esta disminución de la resistividad en la película (Cd,Zn)S mejora las características eléctricas de la película, para ser utilizada en una celda fotoelectrolítica

La caracterización estructural de la composición de CdS y ZnS presenta una estructura del tipo policristalino, después del proceso de sinterizado. Se obtuvo un compuesto ternario que tiene como fase principal al tipo  $Cd_{0.51}Zn_{0.49}S_{1.0}$  ( $Cd_{1-x}Zn_xS$  JCPDS-40-834), así como cantidades de ZnO (Zincita JCPDS: 36-1415)

La morfología de las películas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  muestra una superficie heterogénea, en la cuál se observan algunos huecos, que posiblemente se formen durante el proceso de sinterizado. Así como por las inhomogeneidades inherentes al proceso de aplicación de la película al sustrato

Los resultados que se obtuvieron mediante la técnica de rayos x muestran que la cantidad de zinc presente en la película es muy baja comparada con la cantidad utilizada en la preparación del ternario (0.6 molar de ZnS). Esto puede estar relacionado con que parte del zinc esta reaccionando, al sinterizar la película en aire formando óxidos de zinc, lo cual se observa en los resultados de rayos x

La brecha de energía del ternario  $Cd_{1-x}Zn_xS$  (2.42 eV), se encuentra entre la brecha de energía del ZnS y la del CdS, con una diferencia de 0.8 eV con respecto al valor del CdS (2.35 eV) Lo cual se esperaba ya que la cantidad de zinc es muy pequeña en comparación con la de cadmio. Las propiedades ópticas de la película  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , son adecuadas para realizar eficientemente la fotoelectrólisis del agua mediante energía solar, ya que la brecha de energía de esta película no aumentó apreciablemente con respecto al CdS. Con lo cual se tendría una celda fotoelectrolítica con una eficiencia teórica máxima del 30 %

La fotocorriente obtenida bajo iluminación muestra una corriente del tipo anódica, lo cual indica que el CdS y el  $Cd_{1-x}Zn_xS$  tiene una conductividad del tipo "n". Por lo que estos fotoelectrodos pueden ser utilizados para llevar a cabo la reacción de oxidación del agua (fotoánodo). Además al adicionar ZnS al CdS ( $Cd_{1-x}Zn_xS$ ) la fotocorriente aumenta en comparación con el CdS sólo, lo cual indica que la reacción de oxidación mejora.

## CONCLUSIONES

---

La modificación superficial de los fotoánodos de CdS y  $Cd_{1-x}Zn_xS$  empleando al molibdeno, permite incrementar apreciablemente la fotocorriente de las películas

Bajo condiciones de iluminación el sistema  $Cd_{1-x}Zn_xS / Na_2SO_3$ , mantiene un fotocorriente continua durante aproximadamente una hora (cronoamperometría) Lo que indica buena estabilidad química de dicho sistema

Los resultados que se obtuvieron mediante la técnica de EIS, muestran un comportamiento del sistema semiconductor-electrolito similar a lo mostrado por otros autores, para diferentes materiales semiconductores (McCann J.F and Badwal S. P. S. (1982), Metiko's-Huković, et al (1999), Tsamouras D et al (1999)) Sin embargo los cambios abruptos de pendiente mostrados a altas frecuencias de las gráficas de Nyquist y Bode no ha sido reportado. Estos cambios de pendiente suceden a diferentes frecuencias dependiendo del fotoánodo utilizado. El intervalo de frecuencias donde se observa esta tendencia, es muy cercano al intervalo de frecuencias donde el porcentaje de error imaginario (% $\Delta$ imaginaria) aumenta rápidamente, lo cual se cumple en los cuatro fotoánodos utilizados. Debido a esto en la simulación de los datos experimentales mediante circuitos equivalentes, se utiliza sólo el intervalo de frecuencias donde el sistema semiconductor-electrolito tiene un comportamiento confiable

Con base a los resultados obtenidos mediante la comparación de los circuitos equivalentes utilizados en este trabajo (A y B), podemos comentar que existe poca diferencia entre los valores obtenidos de potencial de banda plana y número de donadores Sin embargo el utilizar el circuito B nos puede dar mayor información de los procesos que se realizan en el semiconductor, los cuales afectan directamente a la interfase semiconductor-electrolito como la resistencia de poro y concentración de estados superficiales.

Tomando en cuenta los valores obtenidos de potencial de banda plana y número de portadores se concluye que; el fotoánodo de CdS preparado mediante la técnica de serigrafía, tiene un potencial de oxidación mucho mayor al necesario para realizar la reacción de oxidación del agua, sin embargo difícilmente puede llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno. Por el contrario el fotoánodo  $Cd_{1-x}Zn_xS$  puede llevar a cabo la reacción completa de oxidación y reducción del agua, por lo que es un buen material para utilizarse en una celda fotoelectrolítica para la producción de hidrógeno.

**Como producto de la realización del presente trabajo y de los resultados obtenidos, fue posible lograr las siguientes aportaciones:**

Mediante el uso de la técnica de serigrafía y sinterizado se logró fabricar fotoelectrodos, con buenas características para ser utilizados en la generación de hidrógeno vía fotoelectrólisis, de una forma sencilla y de bajo costo.

Las técnicas electroquímicas como fotocorriente y cronoamperometria, aplicadas a materiales semiconductores (electroquímica de semiconductores), es una herramienta muy

## CONCLUSIONES

---

útil para determinar algunas características importantes de semiconductores, como tipo de conductividad, fotosensibilidad y potencial de banda plana .

Dependiendo del intervalo de frecuencias empleado en la espectroscopía impedancia electroquímica, es posible determinar diferentes regiones de la interfase semiconductor-electrolito, en especial al aplicar altas frecuencias por encima de 1 kHz, la región de agotamiento es la que se presenta

Manejando adecuadamente la técnica de impedancia electroquímica, es posible simular los datos experimentales mediante un circuito equivalente simple de una resistencia en serie con un capacitor. Con lo cual se determinan las características principales de una celda fotoelectrolítica como potencial de banda plana y concentración de portadores de carga.

El sistema  $\text{Cd}_{0.51} \text{Zn}_{0.49} \text{S}_{10} / \text{Na}_2\text{SO}_3$ , cumple con buenas propiedades para utilizarse en un sistema autónomo de generación de hidrógeno vía fotoelectrólisis.

### Trabajo a futuro

Se pretende diseñar una celda fotoelectrolítica de dos compartimentos, utilizando el sistema  $\text{Cd}_{0.51} \text{Zn}_{0.49} \text{S}_{10} / \text{Na}_2\text{SO}_3$ . Esta celda será acoplada a una minicelda de combustible, la cual es utilizada como batería en una computadora portátil. El acoplamiento de un sistema de generación de hidrógeno vía fotoelectrólisis, proveerá a la minicelda de combustible con una mayor autonomía, muy superior a lo que se obtiene mediante baterías actualmente.

## REFERENCIAS

---

### BIBLIOGRAFÍA

Alonso-Vante N., (1993), 'Curso teórico-práctico, Espectroscopia de impedancia electroquímica', CINVESTAV, México.

Antaño L. Rene, (1997), 'Aplicación de un Algoritmo basado en un Modelo de Medición para la Detección de Errores en las Medidas Experimentales de Impedancia', Tesis para la obtención de grado de Maestro en Química, UAM-I

Archer M. D., (1975) "Electrochemical aspects of solar energy conversion", J. Appl. Electrochem., 5, 17

Arriaga L. G, Fernández A.M. and Solorza O, (1998) "Preparation and characterization of (Zn, Cd)S photoelectrodes for hydrogen production", Int J. Hydrogen Energy., 23, 11

\*Arriaga L. G., (Octubre de 1998) "Tesis de Maestría Preparación y caracterización de fotoelectrodos para la producción de hidrógeno mediante CIE-UNAM"

Arriaga L. G and Fernández A. M. (200), 'Displacement of the bandedges in cds-zns in aqueous electrolytes induced by surface modification used in hydrogen production via photoelectrolysis process', 13 world hydrogen energy conference, hydrogen 2000, Beijing, China, p 413-418

Arriaga L. G. and Fernández A. M., (2002) Determination of flat band potential and photocurrent response in (Cd,Zn)s used in photoelectrolysis process, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 1.

Badiali J. P. (1991) Modern Aspect in Electrochemistry, Plenum Press.

Bard A. J and Wrighton M S, (1977) "A model of electrode stability", J. Electrochem. Soc., 124, 1706

Bard A. J., (1980) "Photoelectrochemical devices for solar energy conversion", Science, 207, 139

Bard A. J and Faulkner L. R., (1980), 'Electrochemical Methods', John Wiley & Sons

Barra L., (1994) "Hydrogen technology: status and perspectives", tomado de la sección Energy storage & hydrogen, Internet.

Becquerel E., (1839) "Photoeffects at electrodes in electrochemical cells", Compt. Rend. Acad. Sci., 9, 561

## REFERENCIAS

---

- Boils J. M and Wrighton M S, (1976) "Correlation of photocurrent-voltage curves with flat band potential for stable photoelectrodes for the photoelectrolysis of water", J. Phys. Chem., **80**, 2641
- Boddy P. J (1965), J. Electroanal. Chem , **10**, 199.
- Butler M. A., and Ginley D S, (1980) "Review principles of photoelectrochemical, solar energy conversion", J. Mat.. Sci., **15**, 19
- Burton L. C. and Hench I. L., (1976), Appl. Phys Lett , **29**, 612
- Brattain W. H. and Garret C G. B., (1955), Bell. Sist.. Tech J , **34**, 129.
- Castro-Acuña C. M , Genescá J. y Rius de Riepen M., (1983), "Celdas fotoelectroquímicas", Revista de química teórica y aplicada: Afinidad , Tomo XL, 384
- Cardon F., Gomes W. P. and Dekeyser W., (1981) "Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion", Plenum Press, New York.
- Chandra De Gobinda, Roy Mohan Anadi and Bhattacharya Sitansu , (1996) "Effect of n Si on the photocatalytic production of hydrogen by Pt- loaded CdS and CdS/ZnS catalyst", Int. J. Hydrogen Energy, **21**, 1, 19-23
- Chopra K L. and Dass S R., (1981), "Thin films solar cells", Plenum Press, New York Appendix A
- Compton R. G., (1987), "Electrode Kinetics: Reactions, Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier, Vol 27
- Doña J. M. and Herrero J., (1995), "Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization", Thin Solid Films, **268**, 5
- Duffie A. John and Beckman A William, (1991) "Solar engineering of thermal process", Wiley Interscience, New York.
- Elliott D., Zellmer D I. and M A Laitinen, (1970), Electrochemical Science and Technology , **117**, 1343
- Feigelson R. S., Diaye A. N, Yin S. Y. and Bube R. H., (1977), J. Appl. Phys., **48**, 3162
- Finlayson F. Malcolm, and Wheeler L. Bob, (1985) "Detection of flat band of CdS crystals, films and powders by photocurrent and impedance techniques", J. Phys. Chem. **89**, 5676.
- Ford N C and Kane J W, (1971) "Bulletin of the Atomic Scientist", Solar Power, **27**, 35.
- Fujishima A., Honda K. and Kikuchi S., (1969) "Photochemical reactions on semiconductors", J. Chem. Soc , **72**, 108.

## REFERENCIAS

---

- Fujishima A and Honda K, (1972) "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, 238, 37
- Gabrieli C., (1990), Use and applications of Electrochemical Impedance Techniques , Technical report, Universite P et M Cur, Paris
- Gerischer H and Eyring H, (1970), In Physical Chemistry; An advanced treatise, Academic press, New York
- Gerischer H., (1975) "Electroanalytical Chemistry Interface", Electrochem., 58, 263
- Ginley D. S and Butler A. M ,(1979) Procc. of Electrochem. Soc. Meeting, Boston, Mass., 5-6
- Goodhew P J, and Humphreys F. J, (1975) Electron microscopic and Analysis, Wykeham Publications Ltd, London.
- Grätzel M, (1983) Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, New York .
- Hamelin A (1985) Modern Aspects of Electrochemistry , Plenum Press, 16
- Harold M Mcnair, (1981) Cromatografía de gases, Serie de Química, Monografía no 23, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D C
- Kakuta N., Park K. H., Finlayson M. F., Bard A. J., Campion A., Fox M A., Weber S E. and White J. M., (1985), Phys. Chem., 89, 5028.
- Khaselev O. and Turner A John, (1998) "A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting", Science, 280, 425
- Kocha Shyam S., Turner John A. and Nozik A J, (1994), J. Electroanal. Chem., 27, 367
- Kogan A., (1998) "Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products-II" Int. J. Hydrogen Energy, 23, No 2, 89.
- Lehman A. Peter and Chamberlin E. Charles, (1992) "Operating experience with a photovoltaic-hydrogen-fuel cell energy system", Solar Energy Technology, 13, 55.
- León López E. G.,(1996), Principios Fundamentales de los dispositivos de semiconductores ", Limusa, México.
- Lide D R. (1995-1996), Handbook of Chemistry and Physics , 76<sup>th</sup> Edition, CRC Press, New York

## REFERENCIAS

---

- Macdonald J. R., (1992) 'Comparison and Application of Two Methods for the Least Squares Analysis of Immitance Data', Solid State Ionics, **58**, 97-107
- Macdonald J. R., (1987), 'Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems', John Wiley & Sons N. Y.
- Macdonald J. R., (1993), 'Some New Directions in Impedance Spectroscopy Data Analysis', Electrochimica Acta, **38**, 1883
- Macdonald D. D. and Urquidi-Macdonald M., (1985), 'Application of Kramers-Kroning Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems', J. of the Electrochem. Soc., **132**, 2316.
- Macdonald D. D., Sikora E. and Engelhardt G., (1998), 'Characterizing electrochemical systems in the frequency domain', Electrochimica Acta, **43**, 87-107
- McCann J.F. and Badwal S. P. S., (1982), 'Equivalent Circuit Analysis of the Impedance Response of Semiconductor/Electrolyte/Counterelectrode Cells', Electrochemical Science and Technology, **129**, 551.
- Meas Y. y Poillerat G., (1979), 'Curso Bases de la cinética electroquímica moderna', CINVESTAV, México.
- Metiko s-Huković, Omanovic M., S. and Jukic A., (1999), 'Impedance Spectroscopy of Semiconducting films on Tin Electrodes', Electrochimica Acta, **45**, 977.
- Minoura H, Oki I and Tsuiki M., (1976), Chem. Lett , 1279
- Minoura H., Watanabe I., Oki I. and Tsuiki M., (1977) Jpn J. Appl. Phys., **16**, 865.
- Mitsugi C., A. Harumi and F. Kenzo, (1998) "WE-NEI: Japanese Hydrogen Program", International Journal of Hydrogen Energy, **23**, 159.
- Myamlin V. A. and Pleskov Y. V., (1967) 'Electrochemistry of semiconductors', Plenum Press, New York
- Nishikata, Y. Ichihara, Y. & Isuru, I., (1995), 'An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy', Corrosion Science, **37**, 897-911.
- Nozik A. J. and Memming R., (1996), 'Physical Chemistry of semiconductors-liquid interfaces', J. Phys. Chem " 100, 13061-13078.
- NREL,(1996) Developing sustainable technologies for the 21 st century, Reporte Interno, Denver Co. USA
- Ohta I., (1979), 'Solar-hydrogen energy systems', Pergamon Press Ltd, New York

## REFERENCIAS

---

- Ohi M James and Padró Gregorie E Catherine (1998), Sourcebook for hydrogen applications, Hydrogen Research Institute Canada and National Renewable Energy Laboratory, USA.
- Paleocrassas Stamatis N, (1974) "Photocatalytic hydrogen production a solar energy conversion alternative", Solar Energy, 16, 45
- Padro Gregoire C E., (1996) "The Hydrogen Program of the United States", U.S. Department of Energy, Washington, USA.
- Perry H R., (1992) Manual del Ingeniero Químico, Tomo I, Mc Graw Hill, México.
- Reber Jean-Francois and Rusek Milos , (1986) Photochemical Hydrogen production with platinized suspensions of Cadmium Sulfide and Cadmium Zinc Sulfide Modified by Silver Sulfide", J. Phys. Chem., 90, 5, 824-834.
- Reinhard, G., Rammelt, U & Rammelt, K , (1986), "Analysis of impedance spectra on corroding metals" Corrosion Science, 26 ,109-120
- Rieger H., (1994), Electrochemistry , Chapman and Hall, New York
- Santhanam K S. V. and Sharon M., (1988), Photoelectrochemical solar cells , Elsevier Science Publishers B V., New York.
- Sebastian M I and Krishna P, (1983) "(CdZn)S photovoltaic cell", Solid State Commun., 48, 879
- Siripala Withana and Tomkiewicz Micha, (1981), "Direct Observation of Surface States at the TiO<sub>2</sub> Electrolyte Interface" J. Electrochem Soc., 24911
- Subrahmanyam M., Supriya V. I. and Ram Reddy P , (1996) Photocatalytic H<sub>2</sub> production with CdS-based catalysts from a sulphide/sulphite substrate: an effort to develop MgO-supported catalysts, Int. J. Hydrogen Energy, 21, 2, 99-106
- Sze S M., (1981), Physics of semiconductor devices , Wiley Eastern Limited, New Delhi
- Tauc J., (1974), Amorphous and liquid Semiconductors , Plenum Press, New York.
- Tench D M and Yeager, (1973), Electrochemical Science and Technology , 120, 164
- Isamouras D. , Kobotiatis I , Dalas E , Sakkopoulouc S., (1999) "An impedance study of the metal sulfide Cu<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>S<sub>2</sub> electrolyte interface", Journal of Electroanalytical Chemistry, 469, 43 - 47
- Tyagai, V A., (1965), Elektrokhimya 1, 387

## REFERENCIAS

---

- Iryk D A., Fujishima A. and Honda K., (2000) Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects', Electrochimica Acta, **45**, 2363-2376
- Urquidi-Macdonald M, Real S. and Macdonald D. D., ( 1990), "Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data. III Stability and Linearity", Electrochimica Acta, **35**, 1559.
- Vanden Berghe R. A. L., Cardon F. and Gomes W P., (1973), Surf. Sci. , **39**, 368
- Vijh A. K, (1973), Electrochemistry of metals and semiconductors , Decker, New York.
- Vipin Kumar, Sachin Kr Sharma, Sharma I P, Singh V (1999), Optical Materials, **12**, 115-119.
- Watanabe I., Fujishima A. and Honda, (1976) "Photoelectrochemical reactions at SrTiO<sub>3</sub> single crystal electrode", Bull. Chem. Soc. **49**, 355
- Watanabe I , Fuhishima A. And Honda K, (1974) Chem Lett. , 897
- Youn H C., Baral S. and Fendler J H, (1988), J. Phys. Chem. , **92**, 6320

### DEFINICIÓN Y CREACIÓN DE UNA INTERFASE

(Meas Y. y Poillierat G , (1979), Alonso-Vante N., (1993), Bard A. J. and Faulkner L. R., (1980))

#### Interfase metal-solución

La región cercana a la superficie en contacto con una solución, cuya fase no pertenece ni al sólido ni a la solución se denomina interfase. En esta región se lleva a cabo la dinámica de moléculas, disolventes y electrones bajo el gradiente de un campo eléctrico. Los iones y/o moléculas cercanas a la superficie del electrodo pueden tomar parte en la transferencia de carga. Si la interfase transfiere partículas cargadas lenta o rápidamente se denomina interfase polarizable o no polarizable, esta característica se cuantifica según el orden de magnitud de la corriente de intercambio,  $i_0$ . El balance de las cargas del lado del sólido y del líquido forma la **doble capa**, concepto introducido por Helmholtz (1879) Tal estructura es equivalente a un capacitor de placas paralelas, el cual obedece la relación:

$$C = \epsilon \epsilon_0 / d = dQ/dV_H \quad (A 1)$$

Siendo C la capacidad de las placas, Q la carga transferida,  $V_H$  el potencial aplicado,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material,  $\epsilon_0$  constante dieléctrica del vacío y d distancia entre las placas.

La debilidad de este modelo radica en que dicha ecuación no predice la variación de la capacitancia diferencial con el potencial aplicado. La variación de C con el potencial y la concentración de especies en la solución sugiere que, ya sea  $\epsilon$  ó d dependen de estas variables. Mas tarde Gouy (1910) propone el modelo de la **capa difusa**, lo que implica que hay una distribución de las cargas al alejarse del electrodo, es decir cuando la interfase se diluye en el seno de la solución. Stern (1924) añadió un concepto más a los modelos anteriormente descritos, el **plano interno de Helmholtz**, donde los iones, los más cercanos al electrodo se separan en dos capas; en la capa según el modelo de Helmholtz, los iones están separados del electrodo por su capa de solvatación (capa externa) y la capa interna, la cual consiste de iones menos solvatados realmente en contacto, o quimioabsorbidos a la superficie.

Bockris y Potter (1952) sugirieron que la propiedad **dipolar del agua** influencia la orientación de la capa de agua sobre el electrodo, el cual puede contribuir significativamente a la caída de potencial a través de la interfase.

La relación distancia-potencial para la doble capa en la región interfacial, contrariamente a una caída abrupta en la superficie, es de hecho un continuo a través de ella. La distancia en el interior del metal en la cual el potencial varía se denomina: distancia de Thomas-Fermi ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) (Badiali J P (1991))

Se ha encontrado evidencia experimental sobre la influencia de los diferentes planos cristalinos de los electrodos, en la estructura de la doble capa. Así se ha observado que la cara cristalina influye significativamente el punto de carga cero (pzc) para metales con alto punto de fusión, y tiene menor influencia para aquellos con bajo punto de fusión (Hamelin A (1985)). El pzc está linealmente relacionado con la función trabajo, este último depende

## Apéndice A

del momento dipolar de la doble capa, por lo tanto si éste varía con la orientación cristalina, el pzc debe variar también con este último. Las caras mas densas poseen un pzc más positivo porque tienen una función trabajo más alta, y la cara mas rugosa en escala atómica debe tener un pzc mas negativo, porque la función de trabajo es mas baja. Debe de esperarse que la presencia de defectos sobre la superficie metálica (dislocación, pits, etc), significa que la carga eléctrica no se distribuye uniformemente en la superficie. Si la concentración de defectos es grande, esto se refleja en el valor de pzc medido comparado con el valor medido en una superficie atómicamente lisa.

En reacciones electroquímicas que involucran bajas concentraciones de especies electroactivas, la corriente de carga debida a la capacitancia de la doble capa puede ser mas grande que la corriente faradaica para la reacción de oxidación o reducción.

### Descripción de una interfase semiconductor-electrolito

(Gerischer H. and Eyring H., (1970), Bard A. J., (1980), Cardon F et al (1981))

El estudio y uso de celdas fotoelectroquímicas, ha incrementado el estudio de interfaces semiconductor-electrolito, debido a que la región de la doble capa controla las propiedades físicas como la recombinación de portadores y efectos fotovoltaicos; así como las propiedades químicas, reacciones de electrodo que implican intercambio de carga con el sólido. Al igual que la interface metal-electrolito, en ésta se crean tres dobles capas, cada una caracterizada por la caída de potencial, las cuales se forman de la siguiente manera:

- la Región de Carga Espacial del semiconductor (RCE)
- la doble capa de Helmholtz ( $C_H$ )
- la doble capa de Gouy

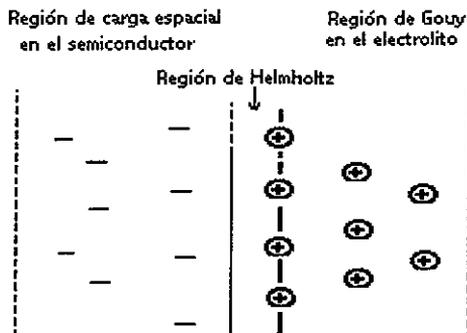


Figura A 1 Muestra las tres regiones creadas en la interfase semiconductor-electrolito

Esto muestra la gran complejidad de este sistema en comparación con la interfase metal-electrolito. La diferencia esencial es que las cargas se concentran en la superficie del metal,

## Apéndice A

mientras que en el semiconductor, con baja concentración de estados de superficie, se extienden en el interior. Esta dilución de cargas es más importante que las de las cargas iónicas, extendidas en el seno de la solución. Esto es debido a la baja conductividad comparada con la del metal (Cardon *et al* (1981))

En la siguiente figura se muestra a un semiconductor en contacto con un electrolito, donde se lleva a cabo un equilibrio termodinámico en la interfase. Está se caracteriza por la formación de una RCE en la superficie del semiconductor, adyacente a la interfase con la solución electrolítica

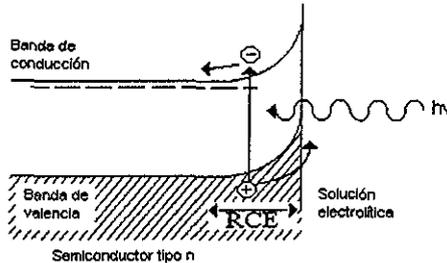


Figura A 2 Región de carga espacial (RCE) en un semiconductor tipo n en contacto con una solución electrolítica.

El grosor de la RCE es usualmente del orden de  $1 \mu\text{m}$ , dependiendo de la densidad de portadores y constante dieléctrica del semiconductor. La RCE generalmente se desarrolla, siempre que el potencial químico inicial de electrones sea diferente en las dos fases. Para 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 también 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 se lleva a cabo un equilibrio entre los niveles debido a una transferencia de carga. Esto produce una RCE en el semiconductor, en consecuencia la banda 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 se doblan hacia abajo.

La  $C_H$  consiste de iones cargados del electrolito, absorbidos sobre la superficie del electrodo sólido. El ancho de la  $C_H$  es generalmente del orden de  $10^{-2} \mu\text{m}$ , y el potencial de caída a través de  $C_H$  depende del equilibrio iónico específico obtenido en la superficie.

Una consecuencia muy importante de la presencia de la capa de Helmholtz para el electrodo semiconductor es que afecta marcadamente el doblamiento de la banda que se desarrolla en el semiconductor. Sin la  $C_H$ , el doblamiento de la banda será igual a la diferencia de los niveles de Fermi iniciales entre las dos fases, sin embargo, el potencial de caída a través de la capa de Helmholtz modifica el doblamiento de la banda como se muestra en la figura A.3 ((Grätzel (1983))).

## Apéndice A

La figura A 3 muestra las escalas de energía comúnmente utilizadas en física de estado sólido y en electroquímica. En el punto cero de la escala de física de estado sólido es vacío mientras que, en la otra es el potencial estándar del par redox hidrógeno-ion-hidrógeno ( $H^+/H_2$ ). Ha sido demostrado que la función de trabajo efectiva o el nivel de Fermi para el par redox estándar en equilibrio es  $-4.5eV$  con respecto al vacío (Gerischer and Eyring (1970), Gerischer (1975)) De aquí que utilizando este factor de escala, los niveles de energía correspondientes a algún par redox se relacionan a los niveles de energía de las bandas de valencia y de conducción en el electrodo semiconductor.

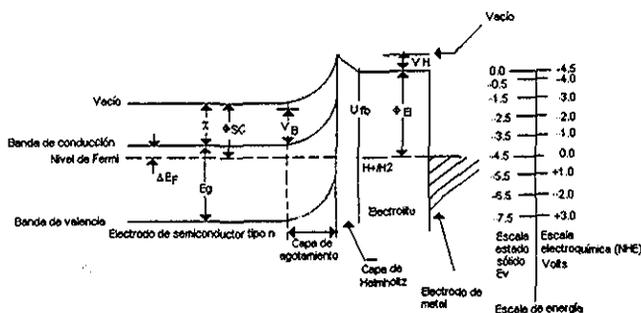


Figura A 3 Relaciones entre los pares redox del electrolito ( $H^+ / H_2$ ), caída de potencial en la capa de Helmholtz ( $V_H$ ), Brecha de banda del semiconductor ( $E_g$ ), afinidad electrónica ( $\chi$ ), función de trabajo ( $\Phi_{sc}$ ), doblamiento de banda ( $V_b$ ) y potencial de banda plana ( $U_{fb}$ ). Así como las escalas de energía de estado sólido y electroquímica, donde  $\Phi_{E}$  es la función de trabajo del electrolito.

El potencial de banda plana ( $U_{fb}$ ) se define como el potencial del electrodo al cual las bandas del semiconductor son planas (región de carga espacial cero en el semiconductor); esta es una medida que se debe tomar respecto a un electrodo de referencia, como por ejemplo el de Calomel (E.C.S.) De aquí, el doblamiento de la banda será:

$$V_b = \phi_{sc} - U_{fb} \quad (A.1)$$

Donde  $\phi_{sc}$  es el potencial del electrodo semiconductor (nivel de Fermi). En equilibrio y oscuridad,  $\phi_{sc}$  es igual al potencial del par redox en el electrolito

El efecto de la capa de Helmholtz sobre el doblamiento de las bandas en el semiconductor está contenido dentro del potencial de banda plana. Este importante parámetro es una propiedad tanto del seno del semiconductor como del electrolito, como se nota en la siguiente relación (Gerischer (1975)):

$$U_{fb} (NHE) = (\chi + \Delta E_F + V_H) - 4.5eV = (\Phi_{sc} + V_H) - 4.5eV \quad (A.2)$$

## Apéndice A

---

donde  $\chi$  es la afinidad electrónica del semiconductor,  $\Phi_{sc}$  es la función trabajo del semiconductor,  $\Delta E_F$  es la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor,  $V_H$  es el potencial de caída 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.

**DETERMINACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA PARA PELÍCULAS GRUESAS**

Debido a que las películas semiconductoras preparadas por el método de serigrafía son gruesas ( $> 2\mu\text{m}$ ), la transmitancia  $T$  es casi nula. Por lo cual es necesario desarrollar un método de evaluación de la brecha de banda mediante datos de reflectancia total.

La reflectividad de una interfase se define como la fracción de la energía reflejada entre la energía incidente (ecuación I.23, capítulo 1). Sea  $I_0$  la intensidad luminosa incidente sobre la superficie de la película con grosor  $t$ , con  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  los coeficientes de reflexión superior, interno y posterior de la película respectivamente.

La figura B1 muestra la energía incidente con un ángulo pequeño de incidencia sobre la película. Una parte de esta es reflejada en el mismo medio (aire) y otra parte es reflejada dentro del material.

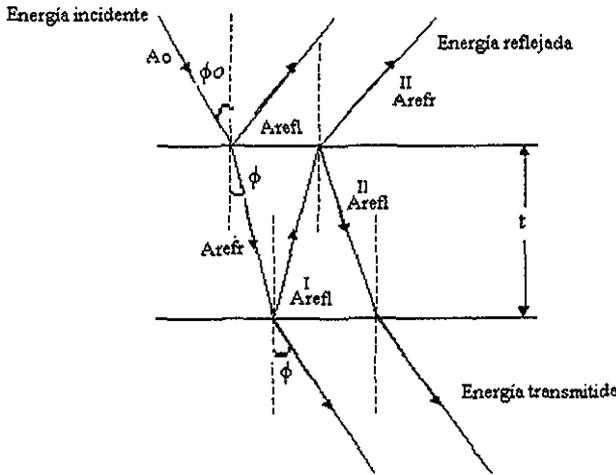


Figura B1 Descripción de los rayos reflejados y refractados sobre la parte superior, interna y posterior del material

Siendo  $A_0$  la amplitud del rayo incidente, las amplitudes del rayo reflejado y refractado sobre la superficie del material pueden describirse como (Vipin Kumar et al (1999))

$$A_{refl} = A_0 r_1 \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right), \tag{B1}$$

$$A_{refr} = A_0 (1 - r_1) \exp[-(\alpha + j\beta)x] \tag{B2}$$

## Apéndice B

donde  $\alpha$  es la constante de atenuación,  $\beta$  es el factor de fase y  $t$  es el espesor de la película. El rayo refractado es nuevamente reflejado en el interior de la superficie de la película. La amplitud de este rayo reflejado en la cara interna de la interfase entre el medio I y II es obtenido mediante la siguiente relación

$$A_{refl}^I = A_0(1-r_1)r_2 \exp[-(\alpha + j\beta)t] \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) \quad (B3)$$

Este rayo es nuevamente reflejado y refractado en la parte posterior de la película. Las amplitudes de los rayos reflejados y refractados se calcula mediante las siguientes relaciones

$$A_{refl}^{II} = A_0(1-r_1)r_2r_3 \exp[-2(\alpha + j\beta)t] \times \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) \quad (B4)$$

$$A_{refr}^{II} = A_0(1-r_1)r_2(1-r_3) \exp[-2(\alpha + j\beta)t] \times \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) \quad (B5)$$

Despreciando futuras reflexiones, podemos obtener la amplitud resultante del rayo reflejado como

$$A = A_{refl} + A_{refr}^{II}, \quad (B6)$$

Sustituyendo  $A_{refl}$  y  $A_{refr}^{II}$  en la ecuación B6

$$A = A_0r_1 \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) + A_0(1-r_1)r_2(1-r_3) \times \exp[-2(\alpha + j\beta)t] \times \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) \quad (B7)$$

Realizando una simplificación de la ecuación B7

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) [r_1 + (1-r_1)r_2(1-r_3) \times \exp(-2(\alpha + j\beta)t)] \quad (B8)$$

Sea

$$A^* = A_0 \exp\left(+\frac{j\pi}{2}\right) [r_1 + (1-r_1)r_2(1-r_3) \times \exp(-2(\alpha + j\beta)t)] \quad (B9)$$

Por lo tanto la intensidad del rayo reflejado total se calcula mediante la siguiente relación

## Apéndice B

$$I = AA^* \quad (B10)$$

Sustituyendo las ecuaciones

$$I = A_0^2 [a + b \exp(-2(\alpha + j\beta)t)] \times [a + b \exp(-2(\alpha - j\beta)t)] \quad (B11)$$

donde

$$a = r_1 \text{ y } b = (1 - r_1)r_2(1 - r_3)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación B11

$$I = A_0^2 [a^2 + ab \exp(-2(\alpha + j\beta)t) + ab \exp(-2(\alpha - j\beta)t) + b^2 \exp(-4\alpha t)] \quad (B12)$$

Siendo  $I_0 = A_0^2$ , y sustituyéndola en la ecuación B12

$$I = I_0 [a^2 + 2ab \cos(2\beta t) \exp(-2\alpha t) + b^2 \exp(-4\alpha t)] \quad (B13)$$

por lo tanto

$$I = I_1 + I_2 \exp(-2\alpha t) + I_3 \exp(-4\alpha t) \quad (B14)$$

donde

$$I_1 = I_0 a^2 = I_0 r_1^2$$

$$I_2 = 2abI_0 \cos(2\beta t) = 2I_0 r_1(1 - r_1)r_2(1 - r_3) \cos(2\beta t)$$

$$I_3 = I_0 b^2 = I_0 (1 - r_1)^2 r_2^2 (1 - r_3)^2$$

Para películas de mayor espesor que la longitud de onda incidente, el término  $\cos(2\beta t)$  puede ser utilizado como una constante e igual a la unidad ya que para películas gruesas

$\beta t = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)t$  el cual siempre es un múltiplo de  $\pi$  por lo cual  $\cos 2\beta t = 1$ . Debido a la alta

absorción de la película semiconductor el tercer término de la ecuación B14 puede ser despreciado. Y la ecuación B14 se reduce a:

$$I = I_1 + I_2 \exp(-2\alpha t) \quad (B15)$$

donde  $I_1$  es la reflexión de la parte superior de la superficie de la película e  $I_2 \exp(-2\alpha t)$  es la reflexión interna de la película, por lo que

## Apéndice B

---

$$I_1 = I_{\min} \quad (\text{B16})$$

de la ecuación B15 y B16 se obtiene

$$I = I_{\min} + I_2 \exp(-2\alpha t); \quad I - I_{\min} = I_2 \exp(-2\alpha t) \quad (\text{B17})$$

tomando el logaritmo en ambos lados de la ecuación B17

$$\ln(I - I_{\min}) = \ln(I_2) - 2\alpha t \quad (\text{B18})$$

La ecuación B18 es evaluada en  $\alpha = 0$  para obtener los valores de  $\ln(I_2)$ , donde  $I = I_{\max}$  por lo tanto

$$\ln(I_{\max} - I_{\min}) = \ln(I_2) \quad (\text{B19})$$

utilizando las ecuaciones B18 y B19

$$\ln(I - I_{\min}) = \ln(I_{\max} - I_{\min}) - 2\alpha t \quad (\text{B20})$$

por lo tanto

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{(I_{\max} - I_{\min})}{(I - I_{\min})}\right) \quad (\text{B21})$$

Utilizando la ecuación I.23 desarrollada en el capítulo 1 donde se relaciona la reflectancia con respecto a la intensidad del rayo, la ecuación anterior puede escribirse como

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{(R_{\max} - R_{\min})}{(R - R_{\min})}\right) \quad (\text{B22})$$

Para un material semiconductor de banda directa, el coeficiente de absorción se encuentra relacionado por la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{B23})$$

donde A es una constante,  $E_g$  la brecha de banda del semiconductor,  $h\nu$  es la energía del fotón.

De las ecuaciones B22 y B23 es claro que hay una relación de proporcional entre el  $\ln[(R_{\max} - R_{\min})/(R - R_{\min})]$  y  $\alpha$ , donde  $R_{\max}$  y  $R_{\min}$  son la reflectancia máxima y mínima del espectro de reflexión total; y R es la reflectancia para cualquier energía intermedia entre  $R_{\max}$  y  $R_{\min}$

## Apéndice B

---

En el caso de utilizar el espectro de absorción, para la determinación de la brecha de banda, se gráfica  $(\alpha hv)^2$  (ordenada) en función de  $hv$  (abscisa). En donde se obtiene una línea, la cual es extrapolada al eje de las abscisas, donde  $(\alpha hv)^2 = 0$ . Este punto en el eje de las abscisas nos indica el valor de la brecha de banda. De manera similar utilizando el espectro de reflectancia, se gráfica  $hv$  (abscisa) en función de  $[\ln [(R_{\max}-R_{\min})/(R-R_{\min})]]^2$ . Donde la gráfica es extrapolada al eje de las abscisa, determinado el valor de la brecha de energía.

## REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS DATOS DE IMPEDANCIA

La técnica de impedancia electroquímica consiste en aplicar al sistema en estudio una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente conocidos) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta, también sinusoidal, (corriente o voltaje) se compara con la perturbación para deducir la impedancia a cada frecuencia

Vista como una cantidad vectorial, esta relación perturbación-respuesta queda entonces determinada por dos parámetros: La razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, que define a la magnitud de la impedancia, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase de vector de impedancia.

Si aplicamos al sistema un voltaje sinusoidal  $E = E_0 \text{ sen } \omega t$ , (donde  $E_0$  es la amplitud,  $\omega = 2\pi\nu$  es la frecuencia angular,  $\nu$  la frecuencia y  $t$  el tiempo) tendremos como respuesta una corriente sinusoidal  $I = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta)$ , siendo  $I_0$  su amplitud y  $\theta$  la diferencia de fase con respecto a  $E$ , de aquí la magnitud de la impedancia  $|Z| = E_0 / I_0$  con un ángulo de fase  $\theta$ . Esto se ilustra en la siguiente figura

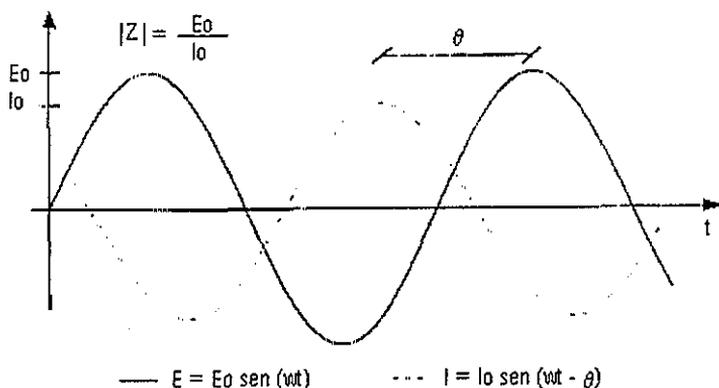


Figura 10. Representación de las señales de perturbación y respuesta en función del tiempo en un experimento de impedancia

Una forma de obtener rápidamente información de las medidas de impedancia, así como de presentar una idea general del comportamiento del sistema en estudio, se hace con las representaciones gráficas de esta medidas, es decir, los espectros de impedancia

Existen varias representaciones de cantidades relacionadas con la impedancia en un intervalo de frecuencias, y su uso se determina de acuerdo a la información que se necesita obtener del espectro y el campo de aplicación en que se utilice (Macdonald J. R (1987))

Para los sistemas electroquímicos han sido empleados principalmente dos de estas representaciones: El diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode. Menos frecuente, pero también utilizada es la representación de los datos en el plano complejo de la admitancia.

## Apéndice C

Los diagramas mencionados aprovechan el considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo (ecuación 3.4.1) con componente real e imaginaria, o ser descrito con un módulo y un ángulo de fase

$$\vec{Z} = Z + iZ'' = |Z|(\cos\theta + isen\theta) \quad I.1$$

### Diagrama de Nyquist

Consiste en la presentación de los datos de impedancia en un plano complejo, con su componente real ( $Z'$ ) a lo largo del eje X y su componente imaginaria ( $Z''$ ) sobre el eje Y

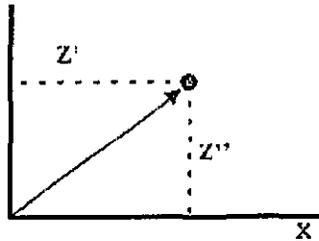


Figura I.1 Representación vectorial de la impedancia

Esta representación nos muestra un panorama global del comportamiento del sistema, con lo que podemos visualizar rápidamente en qué tipo de arreglo se encuentran los elementos eléctricos que se pueden asociar a dicho comportamiento, y cuales de estos elementos predominan en una región dada del espectro. También se pueden estimar directamente, aunque de manera aproximada, las magnitudes de los elementos resistivos. Una de las desventajas que presenta el diagrama de Nyquist consiste en que la frecuencia no se muestra de manera explícita, por lo que es difícil a veces reconocer por ejemplo variaciones en los comportamientos capacitivos.

### Diagrama de Bode

El tratar a la impedancia como un vector permite que se pueda manipular tanto en coordenadas cartesianas como en coordenadas polares, con un módulo  $|Z|$  y un ángulo de fase  $\theta$ . Los diagramas de Bode hacen uso de estas últimas para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia ( $\nu$ ).

Existen dos tipos de gráficos a los que se les conoce como diagramas de Bode, aquellos en que se representa  $\log |Z|$  vs  $\log \nu$ , y aquellos en los que se gráfica el ángulo de fase  $\theta$  vs  $\log \nu$ . Una de las principales ventajas que ofrecen es la presencia explícita de la frecuencia como la variable independiente. Además, siendo su escala logarítmica, y como el intervalo de frecuencia de estudio generalmente es grande, es posible apreciar los fenómenos a bajas frecuencias, los que de otra manera estarían ocultos por las altas frecuencias.

## Apéndice C

---

La interpretación de los diagramas de Bode se basa en las tendencias características que producen cada uno de los comportamientos eléctricos básicos: resistor, capacitor e inductor

### Elementos especiales

Existen una serie de fenómenos de interés electroquímico cuyo comportamiento eléctrico no puede ser descrito por elementos como una resistencia, un capacitor o un inductor, ni con arreglos simples de éstos. En un afán de racionalizar y poder modelar dichos comportamientos, se han propuesto otra serie de "elementos" que modelan adecuadamente la respuesta de impedancia de los sistemas en estudio

Dichos elementos son la impedancia de Warburg ( $W$ ) y los elementos de fase constante ( $Q$ ), cuyo comportamiento se atribuye a fenómenos de difusión, el primero, y a la heterogeneidad del sistema en estudio, lo segundo. En principio, estos elementos podrían ser descritos también mediante un conjunto infinito de capacitores y resistencias en arreglos especiales, como los modelos de transmisión de línea, el circuito de Voigt o el circuito de Maxwell.

### Impedancia de Warburg

La impedancia de Warburg  $Z_w$  es definida (Macdonald J. R (1992)) por la expresión:

$$Z_w = \frac{w^{-1/2}}{Y_0} - i \frac{w^{-1/2}}{Y_0} \quad I 2$$

en donde  $w$  es la frecuencia angular y  $Y_0$  es una constante independiente de la frecuencia y que está relacionada con los coeficientes de difusión de las especies que establecen el régimen difusivo. Esta expresión considera la difusión en un medio semi-infinito, y es posible obtenerla como una simplificación de una relación más general

$$Z_w = R_0 \frac{\tanh(\sqrt{js})}{\sqrt{js}} \quad I 3$$

Donde  $s = \delta^2 w / D$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $R_0$  es el valor límite de  $Z_w$  cuando  $w \rightarrow 0$ . La ecuación 3 4 3 es obtenida a partir de la consideración de una especie no cargada difundiendo en una región de longitud finita  $\delta$



## Apéndice C

### Elemento de fase constante

La impedancia de un elemento de fase constante Q está definida por la siguiente expresión (Macdonald J. R. (1992)):

$$Z_Q = \frac{w^{-n}}{Y_0} \left( \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \quad \text{I.4}$$

en donde  $Y_0$  y  $n$  son constantes independientes de la frecuencia, y  $n$  toma valores entre 0 y 1. Cuando  $n=1$ , la ecuación anterior se reduce a la de un capacitor, con  $Y_0$  como su valor de capacitancia.

En un diagrama de Nyquist, la dispersión de un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) aparece como una línea recta que forma un ángulo  $\theta = n\pi/2$  con el eje de la componente real. En un diagrama de Bode se presenta como una recta de pendiente  $-n$  para el caso del módulo, y para el ángulo como una recta paralela al eje de frecuencias y que interseca al eje del ángulo en  $-n90^\circ$ .

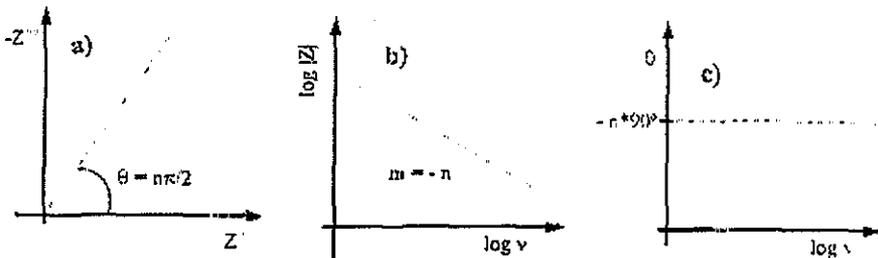


Figura I.2 Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para un elemento de fase constante.

### Arreglos de Resistores y Capacitores

Con los elementos eléctricos mencionados anteriormente se construyen los circuitos equivalentes con los que se modela la respuesta de impedancia de un sistema electroquímico, por lo que es importante conocer no sólo la respuesta de los elementos solos, sino sobre todo la respuesta de estos elementos en diferentes arreglos.

A continuación se muestran los espectros de impedancia para un circuito RC en serie y en paralelo

## Apéndice C

### Circuito RC en serie

Una resistencia en serie con un capacitor tienen como parte real de la impedancia al valor de la resistencia en todo el intervalo de frecuencias y como parte imaginaria a la impedancia de un capacitor:

$$Z = R - j 1/\omega C$$

15

En el diagrama de Nyquist, un arreglo de este tipo (simbolizado como RC) produce una recta paralela al eje imaginario y que interseca al eje real en el valor de R.

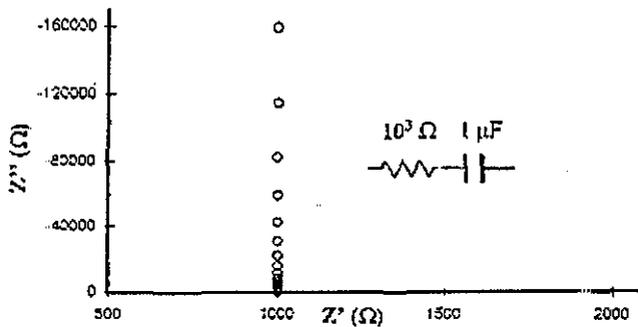


Figura I.3 Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito RC mostrado.

En el diagrama de Bode, se obtiene para el módulo una recta con pendiente = -1 a frecuencias bajas, pero conforme aumenta la frecuencia, la pendiente se modifica y tiende a cero.

La intersección de las líneas punteadas de la figura 3.4.2.2, trazadas éstas sobre las tendencias rectas del módulo, corresponde a la frecuencia de lo que se conoce como "constante de tiempo"  $\tau$ , una constante característica del arreglo específico, y que se puede interpretar como la frecuencia que delimita la región de predominio de un elemento sobre otro en el espectro. El valor de esta constante es igual al producto RC en unidades de tiempo, por lo que si tenemos el valor de la resistencia, podemos calcular el valor del capacitor, a través de la relación:

$$RC = \tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi\nu}$$

16

## Apéndice C

En concordancia, en el ángulo de fase se observa el predominio del comportamiento capacitivo a bajas frecuencias (ángulo cercano a  $90^\circ$ ), y el resistivo a altas frecuencias (ángulo de  $0^\circ$ ). Es importante mencionar que en el diagrama de Nyquist para este arreglo no es posible obtener de manera gráfica la constante de tiempo

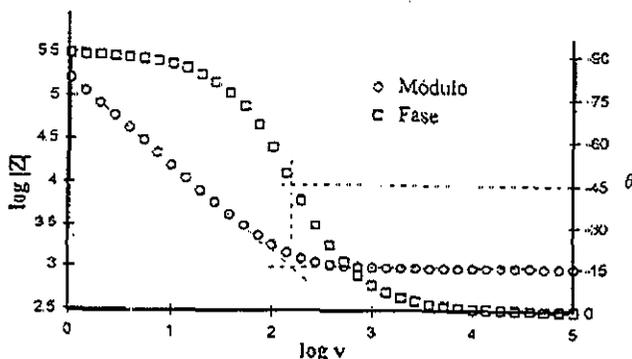


Figura I 4 Diagrama de Bode del circuito esquematizado en la figura I 3

### *Circuito RC en paralelo*

Este arreglo, simbolizado como (RC), produce típicamente un semicírculo en el diagrama de Nyquist, con uno de sus extremos tendiendo hacia el valor de cero sobre el eje real, y con su otro extremo tendiendo hacia el valor de la resistencia sobre ese mismo eje. Las frecuencias menores siempre corresponden a los valores más altos de la componente real, mientras que las frecuencias más altas del diagrama corresponden a los valores más pequeños de esta componente. La constante de tiempo se relaciona en este caso con la frecuencia del máximo del semicírculo.

En la figura I.5 se presentan los datos de dos circuitos (RC) con diferente valor de capacitancia, no siendo posible distinguir aquí esta particularidad, pues los diagramas se traslapan completamente. En realidad, los puntos difieren en su valor de frecuencia, la cual no está presente explícitamente, por lo que la diferencia no es evidente. Una medida que se ha propuesto para superar esta desventaja es marcar algunos de los puntos en el diagrama con su valor de frecuencia.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

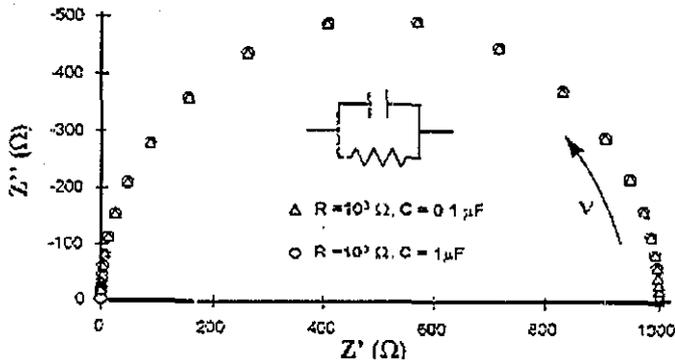


Figura I 5 Diagrama de Nyquist para dos circuitos RC en paralelo, con diferente valor de C

El diagrama de Bode del módulo para estos dos mismos circuitos se presenta en la figura I 6. En éste se puede notar que es más fácil distinguir la diferencia de capacitancia de los dos circuitos y por ende el cambio en la constante de tiempo. El valor del resistor se puede obtener inmediatamente con el valor del módulo a bajas frecuencias. De la expresión de la contribución capacitiva a la impedancia es posible deducir que el valor del recíproco del capacitor ( $1/C$ ), se puede encontrar extrapolando la porción de la tendencia con  $m=-1$  hasta el valor  $\log v = -\log(2\pi) \cong -0.8$

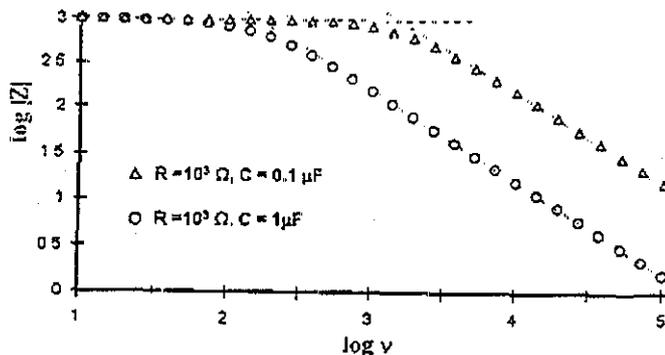


Figura I 6 Diagrama de Bode para el módulo de dos circuitos RC en paralelo, figura I 5

## Apéndice C

En el diagrama del ángulo de fase (figura I 7) es muy notoria también la diferencia entre los dos circuitos RC. Se aprecia además que la constante de tiempo, definida de la misma forma que para el circuito RC en serie, se desplaza hacia las bajas frecuencias al aumentar la capacitancia. Es importante recalcar que los cambios en las tendencias de los datos son más visibles en este gráfico que en el del módulo.

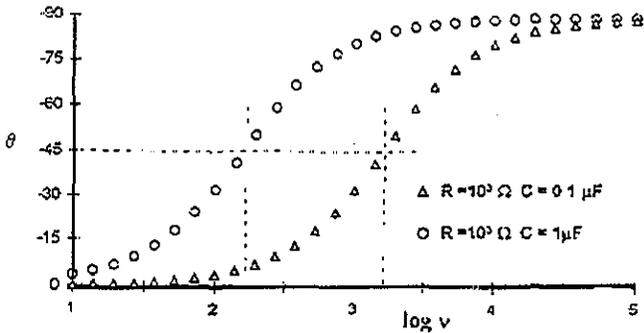


Figura I 7 Diagrama de Bode para el ángulo de fase de dos circuitos RC en paralelo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN