



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA

HETEROUNION TiO_2/Bi_2S_3 PARA APLICACIÓN EN CELDA SOLAR, EFECTO DE TAMAÑO Y GEOMETRÍA DEL Bi_2S_3

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA-FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A :

MAURICIO SOLÍS DE LA FUENTE

TUTORA:

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ



Centro de Investigación
en Energía

TEMIXCO, MORELOS

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Santhamma Nair Maileppalli T.

Secretario: Rincón González Marina E.

Vocal: Zhao Hu Hailin

1^{er} Suplente: Cuevas Arteaga Cecilia

2^{do} Suplente: Casillas Santana Norberto

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TUTOR DE TESIS

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

FIRMA

ÍNDICE

Resumen

Introducción

Objetivos

Objetivos específicos

Capítulo 1 (Marco Teórico)

Celdas Fotoelectroquímicas

Unión semiconductor/metal

Unión semiconductor/electrolito

Celdas tipo Gratzel

Nanoestructuras como sensibilizadores de TiO_2

Capítulo 2 (Síntesis y técnicas de caracterización)

Películas y nanoestructuras de Bi_2S_3

Síntesis por Baño Químico

Síntesis solvotérmica (nanoestructuras 1-D)

Películas de TiO_2

Sensibilización de TiO_2 con nanoestructuras de Bi_2S_3

Caracterización estructural (XRD, AFM, SEM)

Difracción de Rayos X

Microscopía de fuerza atómica

Microscopía electrónica de barrido

Caracterización optoelectrónica

Caracterización óptica

Caracterización eléctrica

Caracterización fotoelectroquímica

Voltamperometría cíclica

Capítulo 3 (Resultados y Discusión)

Caracterización estructural (XRD, AFM, SEM)

Análisis de Difracción de Rayos-X

Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

Análisis de Microscopia de Fuerza atómica
Dispersión absorción y brecha de energía
Fotorepuesta
Caracterización fotoelectroquímica

Conclusiones

Trabajo futuro

Matrices ordenadas y desordenadas de nanotubos de TiO_2
Inclusión de nanotubos de carbono

Referencias y Bibliografía

Apéndices

Apéndice I

Apéndice II

RESUMEN

Este proyecto tiene como finalidad contribuir en el área de celdas fotoelectroquímicas, al utilizar un material inorgánico (Bi_2S_3) como sensibilizador de TiO_2 , sustituyendo así a los tintes orgánicos que presentan problemas de estabilidad ante la radiación UV.

Dado que los materiales unidimensionales (1-D) abren nichos de oportunidad para satisfacer algunas de las dificultades de las celdas de tercera generación, se procedió a hacer la comparación del desempeño de sistemas sensibilizados con Bi_2S_3 obtenido por baño químico (partículas cuasiesféricas) contra los sensibilizados por Bi_2S_3 obtenido por síntesis solvotérmica (partículas 1-D).

Las heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) y $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB) fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X, encontrando la fase cristalográfica anatasa para el TiO_2 y bismutinita para Bi_2S_3 . Se obtuvieron imágenes de la superficie en microscopia de fuerza atómica donde se hizo notoria la naturaleza policristalina de los depósitos, así como un menor tamaño de partícula para $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB). Por microscopia electrónica de barrido se encontró que el método solvotérmico produce nanopartículas 1-D con gran dispersión en tamaños y relación diámetro/longitud. Las caracterizadas óptica y eléctricamente indica una mejor absorción y fotorespuesta de las heterouniones sensibilizadas mediante baño químico. Sin embargo, estas propiedades no se reflejan en un mejor desempeño fotoelectroquímico de las heterouniones de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ), determinado mediante mediciones de voltamperometría cíclica con iluminación pulsada, dada la superior estabilidad fotoelectroquímica del sistema 1-D. Las mediciones a diferentes irradiancias indican una

mejor linealidad de la fotocorriente vs. la intensidad de iluminación en el sistema basado en estructuras 1-D, puesto que el basado en nanopartículas de BQ sufre fotocorrosión a alta irradiación.

La eficiencia de 0.05% de la heterounión ITO/TiO₂/Bi₂S₃ (BQ)/Polisulfuros/C es dos órdenes menor a la reportada en celdas tipo Gratzel, por lo que se propone continuar el presente trabajo con películas de TiO₂ más gruesas y porosas y/o con arreglos nanotubulares de TiO₂. La poca área superficial del TiO₂ obtenido por sol-gel y empleado en esta tesis, sin duda limita la cantidad de Bi₂S₃ adsorbido, redundando en bajos valores de fotocorriente.

INTRODUCCIÓN

Las celdas solares emergen como tecnologías de fuentes de energía renovable por las limitaciones del combustible fósil en los años 70's. Su estudio y desarrollo comienza en el siglo antepasado tratando de aprovechar el recurso solar disperso en la tierra, aproximadamente 3×10^{24} J por año, que significa diez mil veces más que la energía consumida en el planeta [1]. La energía generada por medio de la conversión fotovoltaica de la radiación solar, tiene gran potencial para mitigar el uso de combustibles fósiles, además de extender su tiempo de vida.

La primera celda solar se diseñó y fabricó en los laboratorios Bell en el año de 1955[2], de ahí el mercado ha estado dominado por una corriente de desarrollo de dispositivos basados en Silicio, desde la oblea hasta la película delgada. La producción de paneles fotovoltaicos y su mercado han crecido sustancialmente con crecimiento equiparable al mercado de microelectrónica [3]. El incremento de potencia instalada se encuentra principalmente en Japón y Alemania con 338MW entre los dos países, proporcionando un consumo per cápita de 5W/habitante en Alemania y 3.37 W/habitante en Japón [4]. Aunque es una tecnología madura y de gran proyección en países desarrollados, encuentra su principal obstáculo en el costo de manufactura. El alto costo y la baja eficiencia comparada con tecnologías que emplean combustibles fósiles, representan una dificultad importante para su uso común.

La conversión de energía solar a potencia eléctrica usualmente se realiza por la unión entre semiconductores en estado sólido. Sin embargo, el desarrollo de nuevos dispositivo que hicieran más eficiente el contacto entre estos materiales trajo como resultado el desarrollo de celdas fotovoltaicas de unión líquida. Entre éstas se

encuentran las celdas fotoelectroquímicas, con costos y tiempos de fabricación mucho menores, por lo que ha habido una intensa actividad de investigación en este campo. Actualmente, el creciente número de herramientas de síntesis y control de geometría de materiales nanoestructurados, abre nuevos nichos de oportunidad para resolver el problema energético.

Muchos de los trabajos sobre celdas fotoelectroquímicas se centran en semiconductores micrométricos II/VI ó III/V, usando electrolitos del tipo de los sulfuros/polisulfuros, vanadio (II)/vanadio (III) o I_2/I^- . Con esta combinación semiconductor-electrolito se reportan eficiencias de conversión de 19.6% para celdas regenerativas multiunión [5]. Los nanomateriales difieren de los materiales micrométricos o de bulto por sus propiedades químicas, ópticas y electrónicas, determinadas en la mayoría de los casos por su gran área superficial, en esta escala de tamaño, un semiconductor también introduce profundos cambios en sus propiedades fotoelectroquímicas.

Dentro de la gama de materiales nanométricos más estudiados, el óxido de titanio es el más versátil y ha encontrado múltiples aplicaciones en fotocatalisis y en celdas solares tipo Gratzel, también llamadas celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSC por sus siglas en inglés) [6,7]. Debido a la inestabilidad de los tintes y su tendencia a la degradación, se han propuesto como alternativas de sensibilizadores una gama amplia de materiales inorgánicos [8-11]. Entre ellos, el sulfuro de bismuto es un semiconductor de estructura cristalina ortorrómbica, con brecha de energía de 1.3 eV y con propiedades fisicoquímicas que dependen fuertemente del método de preparación. La brecha de energía coincide con el máximo del espectro solar dando un óptimo para la conversión fotovoltaica. Más aún, dado que la naturaleza hidrofílica de la superficie del TiO_2 pueda

ser inducida mediante la exposición a radiación UV, M. E. Rincón y colaboradores [12] han propuesto el uso de Bi_2S_3 y su elaboración por baño químico acuoso. En trabajos preliminares reportan que la cristalinidad, resistividad y propiedades en la unión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ dependen del hecho de que la película TiO_2 presente una superficie hidrofílica o hidrofóbica al depósito de Bi_2S_3 .

En contraste con el método de baño químico, que produce depósitos policristalinos de Bi_2S_3 con partículas de forma cuasiesférica, recientemente se han reportado varios métodos para preparar nanopartículas de Bi_2S_3 de forma elongada. Xiaohong Yang y colaboradores [13] sintetizaron nanotubos/nanoalambres de sulfuro de bismuto con el método solvotérmico y reportaron que se trata de una fase ortorrómbica con tubos de longitud de $3\ \mu\text{m}$ y $70\ \text{nm}$ de diámetro; para realizar esta síntesis utilizaron disulfuro de carbono como fuente de sulfuro. En la preparación de nanotubos de sulfuro de bismuto por irradiación de microondas, Xue-Hong Liao y colaboradores [14] encontraron diámetros de $10\ \text{nm}$ y longitudes de $30\ \text{nm}$ utilizando una solución de formaldehído de nitrato de bismuto y thiourea. Nanofibras de sulfuro de bismuto con diámetros de $20\ \text{nm}$ fueron preparadas por el método fotodeposición [15], utilizando una solución de nitrato de bismuto en presencia de un agente acomplejante (ácido nitrilotriacético NTA). Nanotubos de sulfuro de bismuto con diámetro de 10 a $20\ \text{nm}$ y longitud entre 100 a $300\ \text{nm}$ fueron sintetizados de una solución acuosa ácida de nitrato de bismuto y de sulfuro de sodio en presencia de sulfato de sodio [16]

A pesar de los avances en la elaboración de Bi_2S_3 con geometría definida, no existe en la literatura estudios sobre el comportamiento fotoelectroquímico de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ en función de la geometría del Bi_2S_3 . Se ha reportado que el

comportamiento de la heterounión es superior al del fotoelectrodo de Bi_2S_3 o al del TiO_2 [17, 18]. Sin embargo, aunque la heterounión presenta una fotocorriente aceptable, el factor de llenado es bajo (forma triangular en lugar de rectangular), lo cual es indicativo de una alta recombinación de portadores de carga.

En este trabajo proponemos optimizar la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$, estudiando el efecto del tamaño y geometría del Bi_2S_3 , así como el hecho de utilizar métodos de depósito por vía húmeda.

OBJETIVO

Determinar el efecto que tiene el tamaño nanométrico o micrométrico del Bi_2S_3 , así como su forma esférica o de nanotubo, en el desempeño de celdas fotoelectroquímicas basadas en heterouniones de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$.

Objetivos específicos

- 1) Películas de TiO_2 por sol-gel.
- 2) Bi_2S_3 en forma de nanotubos y nanopartículas cuasi esféricas
- 3) Heterouniones de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ por el método de autoclave y baño químico.
- 4) Caracterización estructural, eléctrica y fotoelectroquímica de las películas y heterouniones elaboradas.

CAPITULO 1 (MARCO TEÓRICO)

1.1 CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

Una celda fotoelectroquímica es un sistema formado por dos electrodos separados por una fase electrolítica. Uno de los electrodos es un material semiconductor que responde a la luz generando un fotovoltaje y una fotocorriente, o bien reacciones electroquímicas fotoinducidas. Las celdas fotoelectroquímicas se clasifican en celdas regenerativas y en celdas fotoelectrosintéticas de acuerdo a los cambios que sufren los electrolitos. El principio de operación de la celda fotoregenerativa se basa en convertir la luz solar en potencia eléctrica sin cambios químicos netos en el electrolito. Por el contrario, las celdas fotoelectrosintéticas utilizan la luz solar para efectuar reacciones electroquímicas, estas celdas son las utilizadas en la producción de hidrógeno o en la degradación de contaminantes atmosféricos. Nuestro trabajo se centra en celdas regenerativas y en el desarrollo de fotoelectrodos novedosos con buena conductividad eléctrica y alta estabilidad en electrolitos acuosos. Ya que las características de la interfaz semiconductor/electrolito es la que determina el desempeño de la celda en cuestión, en este capítulo se presenta de manera breve los conceptos más importantes de las uniones y procesos involucrados.

1.1.1 Unión semiconductor/metal

Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un metal, la condición de equilibrio obliga a que las funciones de trabajo (o niveles de Fermi) de las dos fases se igualen. Esto produce una redistribución de la carga en la interfaz semiconductor/metal que origina la formación de un campo eléctrico. Si el nivel de Fermi del

metal es mayor que el nivel de Fermi de un semiconductor tipo n, la redistribución de la carga da lugar a una zona de agotamiento en electrones (portador mayoritario) conocida como zona de espacio de carga (Figura 1). El campo eléctrico en esta zona está determinado por la concentración de impurezas donadoras (N_D) y tanto la caída de potencial (altura de la barrera), como el ancho de la zona del espacio de carga, pueden ser modelados con la teoría de Mott Schottky (Ecuación 1):

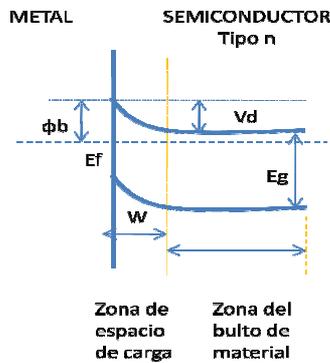


Figura 1. Contacto metal-semiconductor (sc) tipo n, contacto perfecto, ϕ_b : altura de la barrera, E_f : nivel de fermi, w : ancho de zona de carga, E_g : brecha de energía, V_d : potencial de difusión

$$\varepsilon = \frac{qN_D(x-w)}{\varepsilon_s} \quad (1)$$

ε : campo eléctrico, ε_s : permitividad del semiconductor, q : carga del electrón, x : variable de posición en la zona de carga

Por otro lado, la corriente de saturación inversa, obtenida a potenciales en donde se incrementa la altura de la barrera (Figura 2), puede ser modelada con la teoría de emisión termoiónica (Ecuación 2):

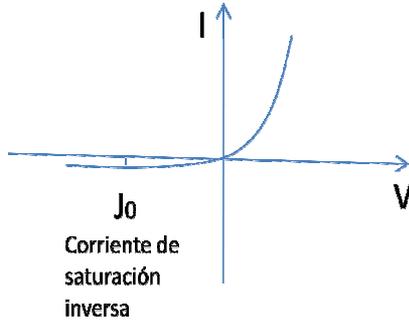


Figura 2. Corriente de saturación inversa

$$J_0 = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{k_B T}\right) \quad (2)$$

A^{**} : Probabilidad de que un electrón alcance la interface sc/metal, T : Temperatura absoluta, k_B : Constante de Boltzman, J_0 : Corriente de saturación inversa

Las hipótesis principales de los modelos empleados para determinar la corriente de saturación inversa se encuentran en el apéndice uno, así como referencias de literatura más especializada.

Cuando la unión semiconductor/metal se ilumina, el sistema sale del equilibrio establecido en condiciones de oscuridad. La fotogeneración de pares electrón/hueco tiende a contrarrestar el campo eléctrico establecido en condiciones de oscuridad, por lo que el semiconductor tiende a la condición de bandas planas que tenía antes de entrar en contacto con el metal (Figura 3). La densidad de portadores fotogenerados está relacionada principalmente con la brecha de energía, coeficiente de absorción y con las características de la lámpara utilizada. La relación de la fotocorriente y fotovoltaje generados con la intensidad de iluminación está dada por las

ecuaciones (3-4), donde la corriente de saturación introduce la dependencia con la altura de la barrera y por supuesto con la temperatura.

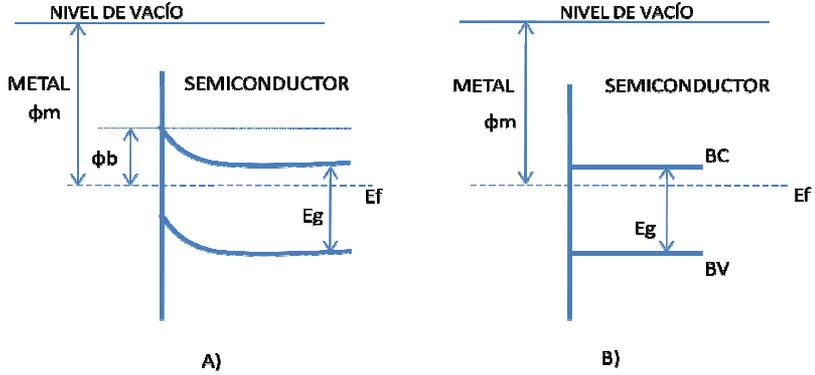


Figura 3. Unión metal-semiconductor, A) Oscuridad, B) Iluminación, ϕ_m : función de trabajo del metal, BC: Banda de conducción y BV: Banda de valencia

$$J_{ph} = J - J_0 \left[\exp\left(-\frac{qV}{Ak_{BT}}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

A: Factor de calidad, V: Voltaje aplicado, J_{ph} : Densidad de corriente generada en iluminación, J: Densidad de corriente, J_0 : Densidad de corriente de saturación inversa

$$\varphi_{ph} = A \frac{k_{BT}}{q} \ln\left(\frac{i_{ph}}{i_s} + 1\right) \quad (4)$$

φ_{ph} : Potencial generado por iluminación, i_{ph} : Fotocorriente, i_s : Corriente de saturación

1.1.2 Unión semiconductor/electrolito

La unión semiconductor/electrolito es similar en muchas maneras a la unión semiconductor/metal. Tanto el metal como el electrolito tienen una densidad de estados electrónicos muy superior a la del semiconductor, por lo que la redistribución de cargas y la formación de campos eléctricos se notan principalmente en el material semiconductor.

Así como en el metal el potencial químico del electrón está definido por la función de trabajo. En el electrolito el potencial químico lo define un par redox (sistema de oxidación-reducción).



Para calcular el potencial redox de una solución se utiliza la ecuación de Nernst.

$$F_{redox} = F^0 - \left(\frac{KT}{n} \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \right) \quad (7)$$

F^0 : Potencial electroquímico bajo condiciones estándar, C_{ox} : concentración de la especie oxidada, C_{red} : concentración de la especie reducida, n : moles de electrones que participan en la reacción, T : Temperatura absoluta.

Este potencial es referenciado a un potencial redox estándar, porque es imposible obtener un valor absoluto de energía en una solución redox. El electrodo normal de hidrógeno (NHE) consiste de un electrodo de platino en contacto con una solución 1M H^+/H_2 . La energía de NHE está desplazada 4.5 eV respecto al nivel de vacío.

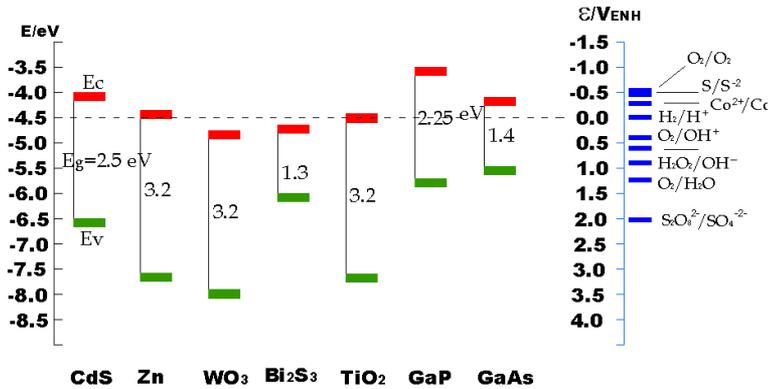


Figura 4. Niveles de energía para diferentes semiconductores pH=7

La Figura 4 muestra la posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores y el potencial redox de soluciones seleccionadas. Las posiciones de la banda de conducción son determinadas midiendo la función de trabajo y referenciándolas al nivel de vacío. Se puede notar que la banda de conducción del TiO₂ está ligeramente arriba de la banda del Bi₂S₃, lo cual es relativo por que dependen del pH de la solución.

Cuando se pone en contacto un semiconductor con un electrolito, entre ellos se desarrolla una doble capa (Figura 5). Dentro de ésta existe una capa interna y una capa externa de Helmholtz así como una capa difusa llamada capa de Gouy.

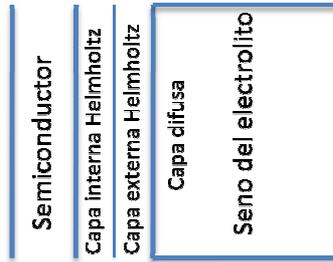


Figura 5. Representación de la doble capa

Los iones solvatados (cationes rodeados por moléculas del solvente) penetran hasta la capa externa y solamente los iones que interaccionan con el semiconductor se encuentra en contacto con éste y pueden ser adsorbidos.

Así como en el semiconductor existe un campo eléctrico que ocasiona una caída de potencial, del lado del electrolito existen caídas de potencial en la capa Helmholtz y en la capa Gouy. A diferencia del semiconductor donde existen dos tipos de cargas móviles (electrones y huecos), además de cargas inmóviles dadas por las impurezas donadoras y aceptoras ionizadas, en el electrolito la carga está determinada por la concentración de aniones y cationes móviles. Normalmente la densidad de cargas en un semiconductor es muy inferior a la encontrada en soluciones típicas de electrolitos (0.1-1 M), por lo que la capacitancia de la unión se reduce a la capacitancia del espacio de carga del semiconductor:

$$1/C = 1/C_{SC} + 1/C_H + 1/C_G \sim 1/C_{SC} \quad (8)$$

Esto es, la caída de potencial en esta unión se encuentra determinada por el semiconductor y son apropiadas las ecuaciones 1-5. Sin embargo, a diferencia de la unión semiconductor/metal, las propiedades corriente-voltaje en oscuridad para este sistema

conlleven una parte cinética. Bajo las suposiciones de que no hay recombinación en la zona de espacio de carga ni en la superficie del semiconductor, de que las reacciones redox en el semiconductor son rápidas, de que el contraelectrodo tiene un área grande y las condiciones de iluminación son estacionarias, la ecuación que describe la dependencia de la fotocorriente del coeficiente de absorción α es:

$$J_{ph} = eJ_o^* \left[1 - \frac{\text{Exp}(-\alpha L_{sc})}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (9)$$

En esta ecuación se toma en consideración que el mecanismo de transporte de cargas fotogeneradas puede ocurrir debido a dos fenómenos: migración o difusión, la primera tiene su fuerza motriz en un gradiente de voltaje, mientras la segunda en un gradiente de concentraciones. El modelo tradicional de uniones iluminadas asume que la colección del portador minoritario (huecos en semiconductores tipo-n) es muy eficiente en la zona de espacio de carga, mientras que en el bulbo, la colección se limita a una distancia característica que depende del coeficiente de difusión y el tiempo de vida media del hueco (Figura 6).

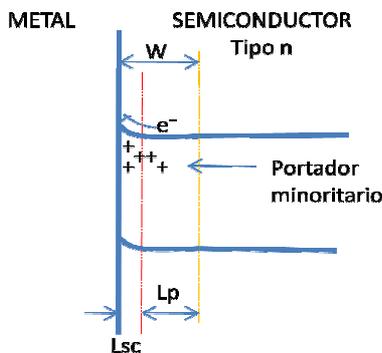


Figura 6. Unión semiconductor/metal iluminada, portador minoritario huecos.

Esto es, L_{sc} es la región en el semiconductor en la que se generan pares electrón-hueco y su proceso de transferencia es mediante migración debido al campo eléctrico. Por otro lado, L_p es la longitud de difusión de huecos y corresponde a la distancia promedio que recorre un hueco antes de recombinarse.

Los fotoelectrodos tienen comportamientos determinados por portadores mayoritarios en oscuridad y por portadores minoritarios en iluminación, debido a que el portador mayoritario se transfiere al metal cuando la unión se ilumina y la impureza donadora se vuelve el portador mayoritario. Así, un semiconductor tipo-n puede llevar a cabo reacciones de reducción en oscuridad a potenciales ligeramente más negativos que la banda de conducción pues su portador mayoritario es el electrón, mientras que en iluminación lleva a cabo reacciones de oxidación con los portadores minoritarios fotogenerados en la banda de valencia. De esta forma un semiconductor tipo-n es un fotoanodo, pues induce reacciones de oxidación bajo iluminación, mientras que un semiconductor tipo p es un fotocátodo pues induce reacciones de reducción bajo iluminación.

Aunque existen similitudes entre las dos diferentes uniones aquí expuestas, en la unión sc/metal iluminada existe una pérdida de fotones debido a la absorción del metal, mientras que este problema en sc/ electrolito se puede evitar utilizando electrolitos transparentes y muy conductivos. En la unión entre sólidos se tiene estrés mecánico y por lo tanto pérdidas eléctricas debido a resistencia de contacto, estados superficiales y recombinación. En la unión húmeda no existe estrés mecánico y por ende hay baja densidad de estados superficiales. Las uniones sc/electrolito tienen su principal problema en la corrosión y en la cinética de transferencia de carga lenta, lo que ha

motivado el estudio de nuevos electrolitos y de semiconductores nanoestructurados con geometrías novedosas.

1.2. CELDA TIPO GRATZEL

Las celdas solares sensibilizadas con tintes o colorantes han sido intensamente estudiadas por su alta eficiencia de conversión y bajo costo de manufactura en comparación con las tradicionales celdas en estado sólido. Las celdas Gratzel, nombrada de esta manera en honor a su inventor [O'Reagan y Grätzel, 1991], consta de un vidrio con capa conductora transparente sobre el cual se deposita una película de oxido de titanio porosa (para una mayor sensibilización del tinte en este material) de $\sim 7\mu\text{m}$ de espesor, sensibilizada con un tinte (complejo metal-orgánico de rutenio) el cual absorbe en un rango amplio del espectro solar. En estas celdas se utiliza un electrolito que contiene un par redox (I_3^-/I^-) en un solvente orgánico y un contraelectrodo vidrio con capa conductora transparente.

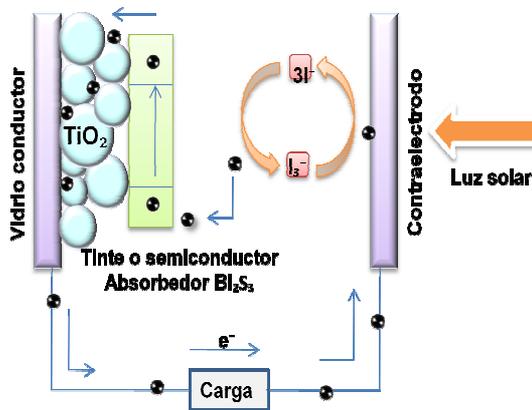


Figura 7. Principio de funcionamiento de las celdas solares tipo Gratzel

Como lo indica la Figura 7, cuando incide la radiación solar en esta celda, los fotones son absorbidos por el tinte y los electrones saltan desde los estados ocupados de menor energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) a estados desocupados de mayor energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en la reacción: $S + h\nu \rightarrow S^*$. Es importante notar que el nivel de mayor energía en el tinte (S^*) está por encima de la banda de conducción del óxido de titanio, por lo que fácilmente cede electrones que pasan a la banda de conducción del óxido, quedando el tinte en forma oxidada S^+ . Los electrones cedidos migran o difunden al contacto trasero de manera que al salir del circuito generan una corriente eléctrica que llega al contraelectrodo; ahí reducen a la especie I_3^- convirtiéndola en la especie I^- . Esta especie es la que reduce a la especie oxidada del tinte, regenerándolo a su estado inicial para que se repita el ciclo.

Dentro del proceso de conversión de energía en estas celdas, la eficiencia puede ser disminuida debido a recombinación electrónica en el tinte o en el semiconductor y, tal como se indica en la Figura 8, se facilitan con la presencia de estados superficiales.

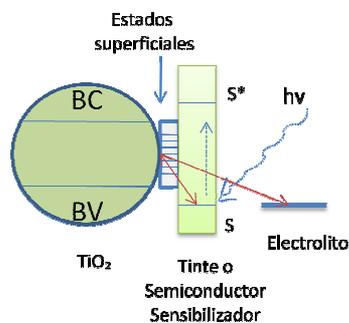


Figura 8. Recombinación electrónica por la presencia de estados superficiales.

La celda Gratzel representa un ejemplo de celda solar de tercera generación, basada en nanoestructuras con gran área superficial y gran porosidad. La dimensión de las nanopartículas y la penetración del electrolito en el bulto de la película, origina la ausencia de campos eléctricos (zona de espacio de carga) de manera que el transporte de portadores se realiza por difusión y por saltos entre partículas. Mucha de la investigación actual en DSSC tiene que ver con el mejoramiento en el transporte de carga, así como en la síntesis y optimización de nuevos tintes. Los tintes presentan poca movilidad electrónica, se degradan fácilmente, presentan una síntesis compleja, además de una inestabilidad ante la radiación ultravioleta, que es la parte del espectro solar que mayor absorbe el óxido de titanio.

1.3 NANOESTRUCTURAS COMO SENSIBILIZADORES DE TiO_2

Los materiales inorgánicos sensibilizadores presentan grandes ventajas respecto a los tintes orgánicos. En principio, son más estables a la radiación solar, tienen gran movilidad electrónica, además de que la brecha de energía y la inyección de cargas se pueden ajustar mediante el control del tamaño de la nanopartícula.

Aunque el estudio de los materiales fotovoltaicos a lo largo de la historia ha ido encaminado al estudio del silicio (primera generación) por sus propiedades ópticas y eléctricas, estos sistemas disponibles en el mercado cuentan con una eficiencia alrededor de 16%, pero tienen un alto costo de manufactura e instalación. La segunda generación consiste en semiconductores policristalinos de película delgada, los cuales tienen un costo significativamente menor, pero debido a su naturaleza policristalina sufren de una baja eficiencia de conversión. La tercera generación puede entregar altas eficiencias y

costos económicamente viables. Esta comprende materiales nanoestructurados como selenuro y telurio de cadmio utilizados previamente como sensibilizadores, así como sulfuro de cadmio para un mejor aprovechamiento en la conversión de energía solar. Existe una gran actividad dedicada a investigaciones en semiconductores nanocristalinos con tres tipos de uniones: (i) semiconductor-metal, (ii) semiconductor-polímero, (iii) semiconductor sensibilizado-electrolito.

Lo trascendental de los materiales nanoestructurados radica en la dependencia de sus propiedades del tamaño de la nanopartícula debido a los efectos de cuantización. Esta proviene de los confinamientos de portadores de carga en pozos potenciales de pequeñas dimensiones, bajo estas condiciones los niveles de energía disponibles para los portadores de carga llegan a ser discretos [19].

Al disminuir el tamaño de partícula en un material es posible desplazar la banda de conducción a potenciales más negativos y la banda de valencia a potenciales más positivos por efectos de superficie y cuantización, lo cual permite controlar la brecha de energía modulando a la vez los procesos de transferencia de carga entre semiconductores.

Los semiconductores nanoestructurados contienen una gran cantidad de defectos que dependen fuertemente del método de síntesis utilizado en su elaboración. Bajo la inestabilidad de un semiconductor iluminado se generan cargas libres que son atrapadas en estos sitios. Estudios de fotoexcitación sobre partículas de óxido de titanio en fase anatasa han mostrado que los electrones fotogenerados son atrapados en sitios Ti^{4+} [20]. Adicionalmente, la superficie hidroxilada del óxido de titanio es capaz de transferir carga a un grupo funcional de una molécula adsorbida sobre este material. La

interacción de transferencia de carga entre la superficie del óxido y la molécula adsorbida puede ser comprobada con absorción electrónica o emisión de energía [19]. La inyección de carga de esta molécula hacia el semiconductor se considera sensibilización. Los grupos hidróxidos en la superficie del óxido de titanio funcionan como trampas para los huecos que se encuentran en la banda de valencia, aumentando por consiguiente el tiempo de vida de los electrones. Por el contrario, una disminución en tiempo de vida de un electrón fotogenerado se tiene cuando una molécula aceptora de electrones se adsorbe en la superficie de semiconductor. La manipulación del potencial de superficie, pH y fuerza iónica del electrolito, afectan notablemente el transporte de carga en sistemas nanoestructurados.

Dada la ausencia de campos eléctricos dentro de las nanopartículas, la recombinación de portadores de cargas puede ser minimizada por la combinación de semiconductores con posiciones de banda favorables. Semiconductores como el sulfuro de cadmio, sulfuro de plomo, sulfuro de bismuto y selenuro de cadmio, absorben luz en la región visible. Estos semiconductores pueden servir como sensibilizadores y transferir electrones a semiconductores con una brecha de energía mayor tales como el óxido de titanio o el óxido de estaño. La separación de carga en estas heterouniones se mejora debido al papel que juega la diferencia en los niveles de energía de las bandas de conducción/LUMOS o bandas de valencia/HOMOS. Como ejemplo, el sistema TiO_2/CdSe fue analizado para diferentes tamaños nanométricos del CdSe por Kamat y colaboradores [10], y observaron un aumento de alrededor de tres órdenes de magnitud en la razón de transferencia electrónica cuando el tamaño era menor.

En estudios de sensibilización de TiO_2 con Bi_2S_3 [21], se reportó una gran estabilidad del óxido de titanio en medios básicos

sin previo a la exposición al medio, la superficie del óxido era irradiada con radiación ultravioleta. En esta heterounión el transporte y colección de electrón-hueco fotogenerados ocurre por diferencias en velocidades de difusión dada la ausencia de zonas de agotamiento (campos eléctricos). En investigaciones más recientes con nanoestructuras unidimensionales de sulfuro de bismuto, J. Riley y colaboradores [22] reportaron que la fotocorriente de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 1-D depende débilmente del tamaño de la partícula 1-D dada la alta masa efectiva de electrones en este material.

CAPITULO 2 (SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN)

2.1 PELÍCULAS Y NANO ESTRUCTURAS DE Bi_2S_3

2.1.1 Síntesis por Baño Químico (*partículas cuasiesféricas*)

Existen diferentes técnicas utilizadas en la síntesis de películas de sulfuro de bismuto como evaporación térmica y depósito por baño químico [23-31], material que debido a sus propiedades es de interés en aplicaciones optoelectrónicas, termoeléctricas y fotoelectroquímicas. El depósito por baño químico (BQ) es el método empleado en esta tesis para la elaboración de películas debido a sus amplias ventajas respecto a otros métodos de síntesis tales como deposición de vapor, evaporación al vacío, spray, electrodeposición, entre otros. El método de depósito por BQ tiene bajo costo de elaboración, emplea una temperatura de síntesis baja (alrededor de la temperatura ambiente) y se puede usar en áreas grandes para aplicaciones industriales.

El baño químico o precipitación controlada es un proceso que involucra una reacción ion por ion y se controla mediante agentes complejantes que son los encargados de moderar la cinética de reacción. La brecha de energía reportada por algunos autores para el sulfuro de bismuto obtenido por BQ está en el rango de 1.2 a 1.3 eV, y la variación es debida al contenido de fase amorfa o cristalina de la película. Generalmente las películas por BQ son amorfas y requieren de un tratamiento térmico en vacío para inducir cristalinidad.

En este trabajo, las películas de sulfuro de bismuto se depositaron sobre vidrio y vidrio conductor (ITO , In_2O_3 : Sn) de la marca Corning. Los sustratos (75x25 mm) fueron lavados

previamente con agua y jabón neutro, frotados con una gasa y secados a temperatura ambiente. Se realizaron dos procedimientos (A y B) para la obtención de películas de sulfuro de bismuto mediante baño químico. En la síntesis A, en un vaso de precipitado de 100 ml se añadieron consecutivamente: 10 ml de una solución 0.5 M de nitrato de bismuto [Bi(NO₃)₂], 8 ml de trietanolamina (N(CH₂CH₂OH)₃) al 50% en volumen, 74 ml de agua destilada y 8 ml de una solución 1 M tioacetamida [CH₃-CS-NH₂]; el vaso con los sustratos se colocó en un baño térmico donde se mantuvo la temperatura a 40 °C por 2 horas. Las películas fueron enjuagadas con agua y hornadas a 250°C por 30 min a 300 millitorr en vacío. En la síntesis B, el procedimiento fue parecido, excepto que se disminuyó la cantidad de tioacetamida y el depósito se hizo durante 16 horas a temperatura ambiente; en esta síntesis las películas se hornearon a una temperatura de 160°C en aire durante una hora [32]. La Tabla 1 presenta los detalles de las síntesis por BQ identificadas como BQ-A, BQ-B y BQ-C. La diferencia entre la síntesis B y C radica en el horneado al vacío el cual evapora al S²⁻, dopando la película con Bi³⁺

Tabla 1. Diferencias entre baño químico A, B y C

Síntesis BQ-A	Síntesis BQ-B	Síntesis BQ-C
Formula: Bi(NO ₃) ₂ /0.5 M/10 ml TEA 50% 8 ml H ₂ O 74 ml TA 1 M 8 ml	Formula: Bi(NO ₃) ₂ /0.5 M/10 ml TEA 50% 8 ml H ₂ O 78 ml TA 1 M 4 ml	Formula: Bi(NO ₃) ₂ /0.5 M/10 ml TEA 50% 8 ml H ₂ O 78 ml TA 1 M 4 ml
T de síntesis (40°C)	T de síntesis (25°C)	T de síntesis (25°C)
t de síntesis (2 h)	t de síntesis (16 h)	T de síntesis (16 h)
Horneado al vacío P=30mtorr/T=250°C t=0.5h	Horneado en aire P=760mtorr/T=160°C t=1h	Horneado al vacío P=30morr/T=250°C t=0.5h

2.1.2 Síntesis solvotérmica (nanoestructuras 1-D)

Existen diferentes métodos para la preparación de nanoestructuras unidimensionales de sulfuro de bismuto. Dentro de los métodos reportados encontramos: 1) síntesis fotoquímica [33] con productos de baja cristalinidad; 2) la síntesis por microondas [34]; 3) la síntesis hidrotérmica, en donde se utiliza como solvente agua destilada y tiene problemas de adherencia en el crecimiento de películas y síntesis solvotérmica [35-37], que utiliza diferentes solventes polares o no polares como vehículo de síntesis.

En la síntesis solvotérmica se explota la solubilidad de diferentes materiales a elevadas temperaturas y presiones para una subsecuente cristalización. Las propiedades de los reactantes a elevadas temperaturas (ejem. solubilidad y reactividad) juegan un papel importante en la elaboración de materiales 1-D. El tamaño y la distribución de partículas coloidales unidimensionales pueden ser controlados variando los parámetros experimentales como concentración de reactantes, temperatura de la reacción, presión y el medio de la síntesis. En este trabajo se utilizó el método solvotérmico ya que la reacción puede llevarse a cabo a menor temperatura que el método hidrotérmico, dada la mayor volatilidad del solvente utilizado.

El mecanismo de reacción para la producción de Bi_2S_3 1-D por el método solvotérmico no es totalmente claro, sólo es claro que el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ se hidroliza para formar un precipitado blanco BiONO_3 el cual se observa en la síntesis. Para la elección del precursor de azufre, en esta tesis se hicieron varias pruebas en la autoclave con diferentes compuestos de azufre, teniendo como criterio la calidad de las películas obtenidas. La Tabla 2 resume las condiciones de los baños empleados, así como la problemática encontrada.

Tabla 2. Diferentes Síntesis utilizando la autoclave

	Fte. de Bi Bi(NO ₃) ₃	Acomplej.	Solvente	Fuente de sulfuro	Problemas encontrados
<u>Sínt.1</u>	0.05 M	TEA 0.6 M	H ₂ O (74 ml)	TA 0.08 M	No hay crecimiento de película
<u>Sínt.2</u>	0.04 M	Urea 0.3 M	Etanol (50ml)	CS ₂ 0.13M	Urea sin disolverse completamente
<u>Sínt.3</u>	0.06 M	EDTA 0.05M	H ₂ O (50ml)	TA 0.05 M	No hay crecimiento de película

Síntesis 1[38], Síntesis 2 [39], Síntesis 3 [40]

La síntesis presentadas anteriormente se realizaron con el método solvotérmico cambiando el acomplejante, solvente y fuente de sulfuro. Las películas se sintetizaron en una autoclave TC 2001 a una temperatura de 150°C por 18 horas, presentando problemas de crecimiento principalmente.

2.2 PELÍCULAS DE TiO₂

Para la elaboración de las películas de óxido de titanio se seleccionó la técnica de sol-gel. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación como descomposición o hidrólisis de alcóxidos de titanio, la deposición química en fase vapor (CVD) o la oxidación del tetracloruro de titanio, en los cuales al final se requiere una etapa de calcinación a alta temperatura (de 800 a 1200 °C). El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), hidrólisis y condensación de este

sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente. Usualmente las películas quedan en estado amorfo y requieren de tratamientos térmicos para la obtención de alguna de las fases cristalinas de la titania.

Las películas de óxido de titanio se prepararon por inmersiones sucesivas (dip-coating) en soluciones de sol-gel [41]. Para la preparación de la solución, se mezclaron 8ml de isopropóxido de titanio $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ marca Aldrich con 84 ml de 2-propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$) y se agregaron 8 ml de ácido clorhídrico (HCl). La solución se agitó por 30 min a temperatura ambiente y se dejó envejecer por 5 días. Dentro de la solución envejecida se sumergieron sustratos de vidrio y vidrio conductor (Figura 9) a una velocidad controlada de 30 mm/seg y un tiempo en solución de 5 segundos

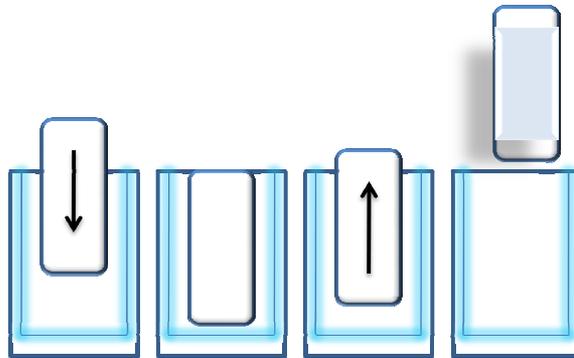


Figura 9. Etapas en la elaboración de películas de TiO_2 por dip-coating

Cuando se retira el sustrato, se adhiere una capa delgada de solución a éste, cuyo espesor depende de la velocidad de extracción del sustrato y de la viscosidad y tensión superficial de la solución. Se

realizaron 15 inmersiones en sustratos de vidrio y vidrio conductor (ITO, In_2O_3 : Sn) marca Corning, horneando cinco minutos en aire a una temperatura de 450°C entre cada inmersión y al final a 550°C durante una hora obteniendo un espesor aproximado de 400nm.

2.3 SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 CON NANOESTRUCTURAS DE Bi_2S_3

Como se explicó en el capítulo anterior, el óxido de titanio es un semiconductor de brecha de energía amplia y sólo absorbe una pequeña fracción de la luz solar. Por lo mismo, se vuelve importante su sensibilización con otro tipo de material absorbedor de energía solar. La propuesta de sensibilizar con nanopartículas de Bi_2S_3 con geometrías diferentes llevó al uso de dos metodologías diferentes que se describen a continuación.

Sensibilización con Bi_2S_3 obtenido por baño químico.- Se repite el procedimiento descrito en la sección 2.1.1., excepto que en lugar de ITO o vidrio Corning, estos se encontraban recubiertos con películas de TiO_2 .

Sensibilización con Bi_2S_3 obtenido por método solvotérmico.- Se mezcló 1 mmol (1×10^{-3} mol) de nitrato de bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con 5 ml de etanol y 40 ml de disulfuro de carbono (CS_2). Se empleó un agitador magnético para mezclar estos compuestos por 10 minutos. Esta suspensión fue llevada a una autoclave TC 2001 (Figura 10) donde se sumergieron sustratos vidrio y vidrio conductor con y sin películas de TiO_2 previamente depositadas. La autoclave se elevó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura por 18 horas, midiendo una presión de 500 bares.



Figura 10. Autoclave utilizada en el método solvotérmico

Las películas así obtenidas fueron lavadas con agua destilada y secadas en vacío a 80°C. Un segundo horneado a 250°C en vacío se realizó con el objetivo de dopar la película. El diagrama de flujo de esta síntesis solvotérmica se presenta en la siguiente figura:

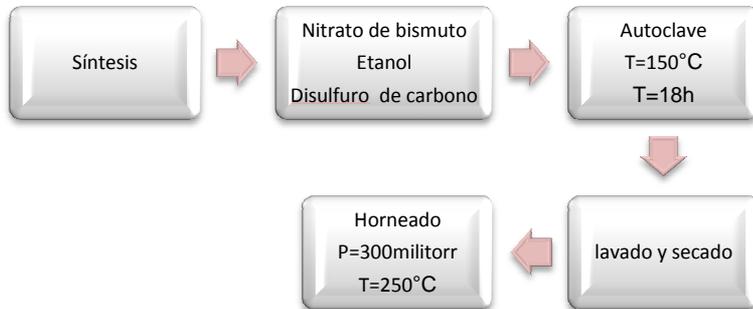


Figura 11. Diagrama de flujo síntesis solvotérmica

2.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural se hizo mediante difracción de rayos-X, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. A continuación se explica brevemente el principio de la técnica y las condiciones del análisis.

2.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos X con un difractómetro Rigaku DMAX 2200 con radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) con el objetivo de identificar las fases presentes en las películas al compararlas con los patrones existentes en una base de datos. Este equipo hace pasar un haz de rayos X sobre una película cristalina, el haz incide en diferentes ángulos respecto al material de estudio y por difracción da lugar a un patrón de intensidades inequívoco para cada material. Las principales partes de este aparato son la fuente de alto voltaje, la lámpara de rayos X, el goniómetro, las rejillas monocromadoras, el detector de centelleo y la computadora.

Dentro de goniómetro, la radiación se produce en un tubo de rayos X y sale a un ángulo θ respecto a la muestra, el haz es colimado e incide sobre el material, este se difracta respetando la ley de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$, pasa al monocromador y posteriormente al detector, el cual se mueve a diferentes ángulos 2θ . Existen dos modos de operación en este equipo: a) $2\theta / \theta$ se mueve el brazo del tubo de rayos-X y el brazo del detector en forma acoplada cuando se mueve el brazo del tubo de rayos-X un ángulo θ el brazo del detector se mueve 2θ , (condición de la óptica de Bragg- Brentano) y b) 2θ con θ fijo. Se mantiene el tubo de rayos-X fijo en un ángulo θ y el brazo del

detector se mueve un ángulo 2θ . Esta es la condición de la óptica de Bragg-Brentano cuando se realiza haz rasante

2.4.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Este instrumento ha sido una herramienta importante para la descripción de la topografía superficial en diversos materiales. Su principio de funcionamiento se basa en la interacción entre la punta de un cantiléver y la superficie de la muestra detectando fuerzas del orden de piconewtons. Consta de una punta, un escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento a vibraciones. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta deflexión, a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. Esta deflexión es registrada por un sensor y la señal se introduce a un circuito donde se determina la altura sobre la muestra de tal forma que ésta permanezca constante. Existen dos modos de operación de éste instrumento el de contacto el cual mide la topografía tocando la superficie de la muestra y el de no contacto que mide la topografía por repulsión entre las fuerzas de Van der Waals entre la superficie y la punta

En esta tesis se hizo un análisis topográfico y de fases de la superficie de las películas con un microscopio de fuerza atómica marca Digital Instruments, utilizando el modo no contacto para todas nuestras mediciones. El diagrama de fases toma en cuenta las diferencias en la interacción de la punta con las diferentes fases presentes en el material.

2.4.3 *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas, así como análisis químicos de diversos materiales. Se compone principalmente de una unidad óptica-electrónica que genera el haz de electrones, un sistema de detección de señales acoplado a un amplificador, un sistema de visualización de imágenes que es un tubo de rayos catódicos, un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un procesador de imágenes. El sistema de vacío se utiliza para permitir el desplazamiento de electrones de lo contrario pueden ser detenidos por moléculas de gas debido a su baja energía cinética. La unidad óptica-electrónica consta de un cañón electrónico que es la fuente emisora de electrones. El voltaje de aceleración varía entre 10 y 50 KV, además consta de lentes colimadores los cuales tienen la función de disminuir el diámetro del haz. El sistema de barrido produce el desplazamiento del haz sobre la superficie de la muestra, el haz de electrones se mueve en líneas rectas superpuestas, barriendo la superficie del espécimen en un área rectangular.

En las películas sensibilizadas con nanoestructuras se depósito una capa fina de oro alrededor 5 nm de espesor para tener muestras más conductivas y con ello mejorar las imágenes obtenidas con el microscopio marca Zeiss, modelo DMS 940, provisto de una cámara analógica de 35 mm. El poder de magnificación del instrumento es de 20.000X

2.5 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

La utilización de mediciones ópticas ha sido una de las formas tradicionales para lograr un entendimiento de las propiedades de los átomos y posteriormente se ha convertido en una de las herramientas más poderosas para obtener las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores. En el caso de películas delgadas de semiconductores depositados sobre sustratos transparentes, las mediciones de reflectancia y transmitancia son las apropiadas para obtener información sobre la absorción de materiales.

2.5.1 Caracterización óptica

La absorción de fotones en semiconductores se presenta cuando su energía es mayor a la brecha de energía, la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda expresadas por $(1/\lambda) \leq (E_g/hc)$ donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. Cada material tiene un coeficiente de absorción α y cuando este cambia abruptamente con un cambio en la longitud de onda se dice que hay una transición directa ya que $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$. Otros materiales tienen una dependencia más suave respecto a la longitud de onda ya que $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$, esta transición se conoce como indirecta debido a que la transición es asistida por un fonón.

En la caracterización de las películas elaboradas, se midió transmitancia y reflectancia especular utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca SHIMADZU modelo UV3101PC. Las mediciones se realizaron por un lado de la película, del otro lado la película fue retirada del sustrato. El cálculo del coeficiente de absorción se realizó tomando en cuenta la fracción de

luz dispersada, para lo cual se utilizó la ecuación $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}$, donde d es el espesor de la película determinado en un perfilometro alfa step 100.

2.5.1 Caracterización eléctrica

Para determinar la cantidad de portadores en oscuridad y los generados durante la iluminación, se midió la fotorespuesta de las películas elaboradas. En esta medición se establece una diferencia de potencial entre dos electrodos de plata separados por una distancia igual a su longitud, usando una fuente de voltaje y un amperímetro para medir la corriente eléctrica (figura 12). Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno con una potencia de 250 W además de un programa de pulsos con respecto al tiempo para medir la corriente en oscuridad y en iluminación. En las mediciones realizadas los electrodos se hicieron con pintura de plata con dimensiones de 5 mm y se dejaron secar a temperatura ambiente en oscuridad durante 24 horas. En todas las mediciones se estableció un voltaje de 10 V con 20 s en oscuridad y 20 s en iluminación.

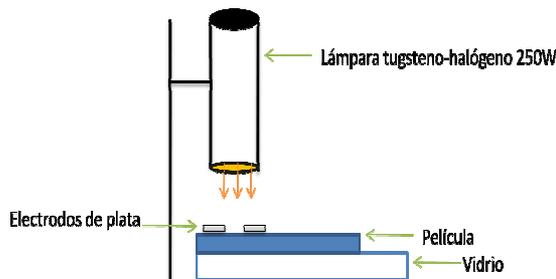


Figura 12. Simulador solar empleado para medir propiedades eléctricas

Con el equipo mostrado en la figura 12 medimos fotorespuesta de las heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ baño químico y en forma estructurada.

2.6 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica se realizó en un sistema marca Solartron Analitical el cual consta de dos potencióstatos de alta precisión. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica en condiciones pulsadas de oscuridad/iluminación.

2.6.1 Voltamperometría cíclica

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo desde un potencial inicial hasta un potencial final, con velocidades de barrido y número de ciclos predeterminados. La dirección de barrido puede ser en sentido anódico o catódico respecto al potencial de corriente nula o circuito abierto, pero usualmente en la caracterización de fotoelectrodos la dirección del barrido es en el sentido catódico.

Nuestro sistema constó de una celda de vidrio con una ventana de cuarzo para minimizar las pérdidas por absorción del vidrio pyrex, un electrodo de trabajo (películas de estudio), un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de sulfatos (Figura 13). Como medio electrolítico se utilizó una solución acuosa de polisulfuros 1M.

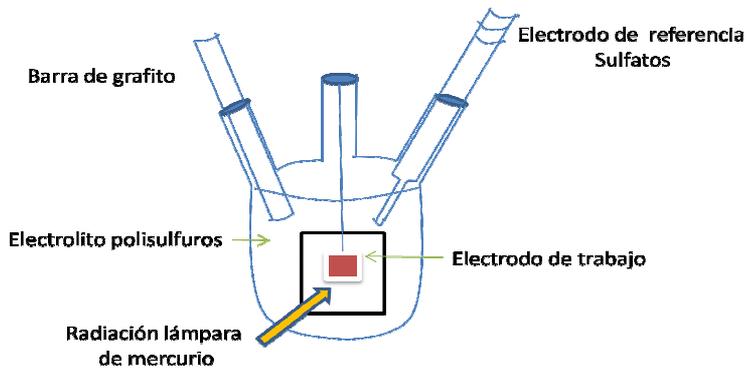


Figura 13. Celda fotoelectroquímica

Capítulo 3 (resultados y Discusión)

3.1 MORFOLOGÍA Y CRISTALINIDAD

3.1.1 Análisis de Difracción de Rayos-X (XRD)

Los resultados de los análisis por difracción de rayos X de las películas y polvos obtenidos se muestran en las Figuras 15-16. La Figura 14 muestra el difractograma de una película de óxido de titanio de 300 nm de espesor, la película de sulfuro de bismuto obtenida por baño químico utilizando la síntesis A y con un espesor de 250 nm, así como el difractograma de la heterounión de estos dos materiales $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{BQ})$ con espesor aproximado de 500nm. Tanto en la película de óxido como en la heterounión, se puede observar la presencia de la fase cristalográfica anatasa. Este material presenta una estructura cristalina hexagonal y a $2\theta \approx 25^\circ$ se encuentra el pico con mayor

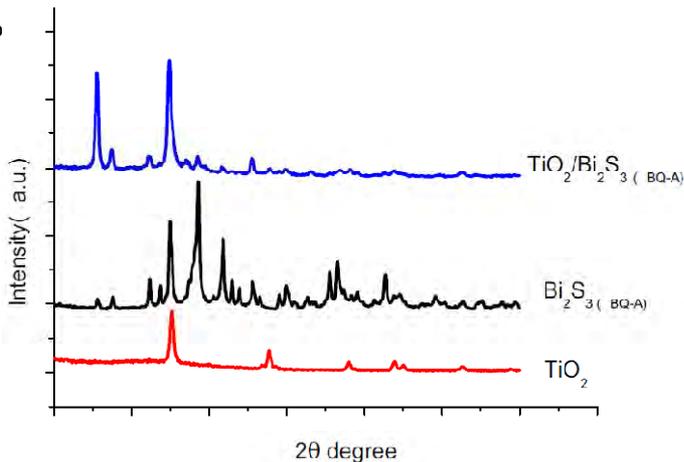


Figura 14. Difractograma del óxido de titanio, sulfuro de bismuto (síntesis A) y de la heterounion $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{BQ-A})$

El difractograma de la película de sulfuro de bismuto obtenido por baño químico presenta una fase ortorrómbica de

bismutinita. El patrón de XRD de la bismutinita es 17-0320, caracterizado por la presencia de tres picos de mayor intensidad en el rango de 2θ de 25-35° correspondientes a los planos (310), (211), (221); las intensidades relativas de los picos de difracción de la película es comparable al observado en el patrón de difracción de los polvos. Por el contrario, la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) muestra picos de difracción que corresponden al crecimiento preferencial de algunos de los planos de la bismutinita, principalmente el plano (202) alrededor de 15°. El crecimiento preferencial del plano (202) es un crecimiento no reportado por otros autores y puede ser inducido por la presencia de la película de TiO_2 .

Contrastando con la cristalinidad de las películas obtenidas por baño químico, la Figura 15 muestra heterouniones de sulfuro de bismuto obtenidos por la ruta solvotérmica. La película de sulfuro de bismuto por esta técnica se obtiene con espesores alrededor de 80nm, un tercio del obtenido por BQ, debido a la pobre adherencia de las nanoestructuras en vidrio. Lo delgado de la película hace que en condiciones iguales de medición, el sustrato de vidrio todavía se note en el ángulo rasante seleccionado. Aún así, se aprecian dos de los tres picos principales de la bismutinita y un patrón con poca cristalinidad. Las películas de Bi_2S_3 (NB) depositadas sobre TiO_2 en la autoclave muestran mejor adherencia que las depositadas en vidrio, resultando películas de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB) con espesores de 500 nm. El patrón de difracción de las mismas se muestra en función de la temperatura de horneado en vacío, donde se aprecia que la cristalinidad de la película de bismutinita aumenta con la temperatura hasta una temperatura de 250°C (condiciones de horneado similares a las utilizadas en la síntesis A de baño químico/ Fig. 14). Sin embargo, a diferencia de las heterouniones obtenidas por BQ, en

estas películas no se observa el crecimiento preferencial de algunos planos de bismutinita.

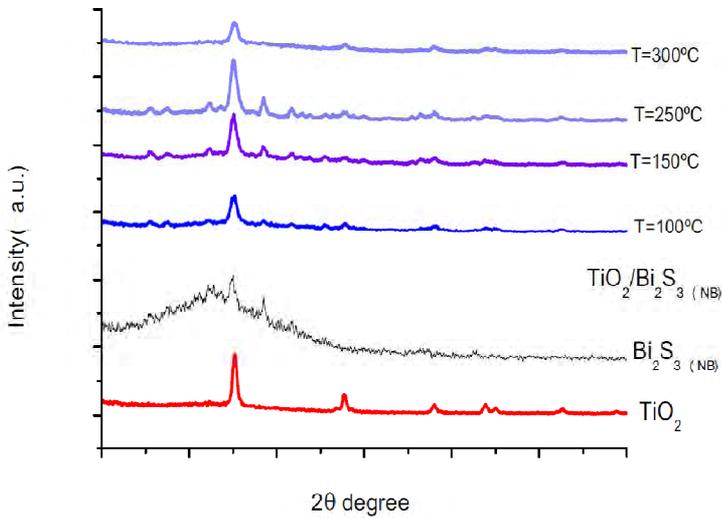


Figura 15. Difractograma óxido de titanio y heterouniones nanoestructuradas

Para efectos de comparación, se calculó el tamaño promedio del cristal en el plano (310) para las películas sintetizadas mediante baño químico y nanoestructuras, las cuales se presentan en la Tabla 3. Se utilizó la ecuación de Scherrer $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, donde k es el factor de forma, λ la longitud de onda de los rayos X, β el ancho del pico a la mitad de la altura máxima y θ el ángulo de difracción de Bragg. De los valores de la tabla se deduce que el tamaño de cristal es menor para las películas de sulfuro de bismuto obtenidas en la autoclave. La determinación del tamaño de cristal del sistema sensibilizado tiene el error ocasionado por el traslape de las difracciones de bismutinita y titania, sin embargo, si éste se asume con altura/ancho constante, el traslapamiento con bismutinita lo

distorsionará de acuerdo a las características de esta última, por lo que se puede concluir que las heterouniones provenientes de la autoclave están sensibilizadas con nanopartículas más pequeñas.

Tabla 3. Diámetro promedio de cristal

Muestra	Diámetro promedio (nm)
v/Bi ₂ S ₃ (BQ)	40.67
v/Bi ₂ S ₃ (NB)	27.14
v/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (BQ)	32.56
v/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (NB)	23.27

3.1.2 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido obtuvimos las imágenes del depósito de nanopartículas de Bi₂S₃ sobre TiO₂ elaboradas por el método solvotérmico (Figura 16). En ambas imágenes se puede observar una gran dispersión en formas y tamaños de las nanopartículas de sulfuro de bismuto, siendo evidente la presencia de nanotubos y nanovarillas, así como una superficie compacta y uniforme del óxido de titanio (parte oscura de la imagen). Las imágenes de Bi₂S₃ coinciden con las presentadas en la referencia [13], donde también hay una gran dispersión en los tamaños de las estructuras 1-D obtenidas en un tiempo de síntesis de 12 horas. Cambiando la temperatura, presión y tiempo de síntesis se puede homogeneizar el tamaño y la relación diámetro/longitud de las estructuras 1-D. En [13] sintetizan los nanotubos de sulfuro de bismuto a dos diferentes tiempos de reacción a 12 y a 18 horas, con un tiempo de síntesis de 12 horas las imágenes que ellos presentan son

parecidas a las nuestras con un gran dispersión en forma y tamaño del material a medida que aumentan este tiempo se nota una homogenización en el material, la otra variable es la presión del autoclave debido a que su volumen es más pequeño que el de nuestro equipo alcanzando una mayor presión en su formación de los nanotubos.

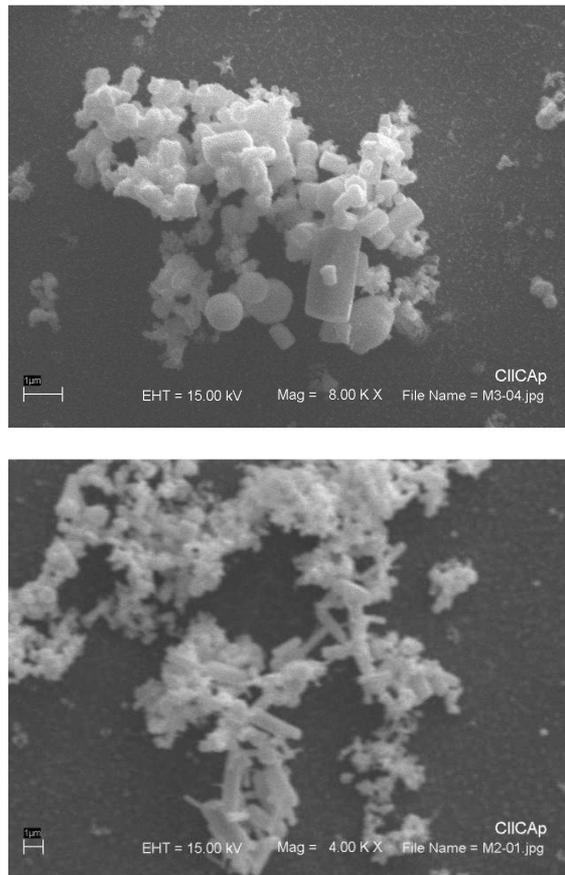
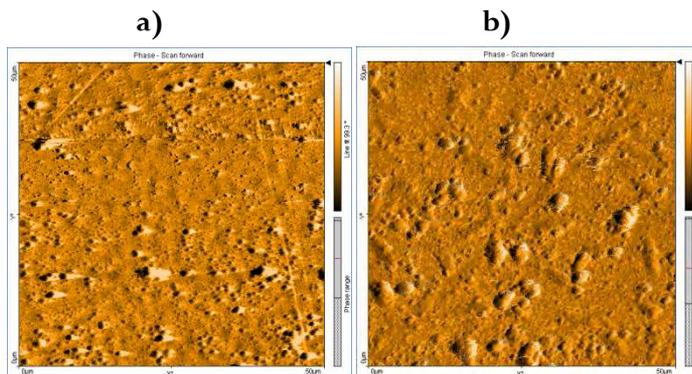


Figura 16. Imágenes de SEM del depósito de Bi_2S_3 sobre TiO_2 obtenidos por el método solvotérmico a 150°C y 18h

En las imágenes mostradas no hay una distinción apreciable acerca de la forma del material sintetizado, se necesita utilizar un equipo de mayor resolución para identificar si se trata de nanotubos o nanobarras de Bi_2S_3 , aunque es claro que hay una abundancia de estructuras elongadas (1-D).

3.1.3 Análisis de Microscopia de Fuerza atómica (AFM)

Los diagramas de superficie topográficos en la escala de 50 μm de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ BQ-A y $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ NB se muestran en la Figura 17 (a-b), mientras que las Figuras 17 (c-d) muestran un zoom en la ventana a 1 μm . En 50 μm la imagen es similar a las obtenidas por SEM, notándose un fondo compacto con crecimientos más abultados y con gran dispersión en tamaño. Las protuberancias son más grandes y elongadas en el caso de la superficie de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ NB (Fig. 17 b). La imagen de los acercamientos muestra una estructura mesoporosa donde la parte más clara corresponde al óxido de titanio y las partes oscuras al sulfuro de bismuto.



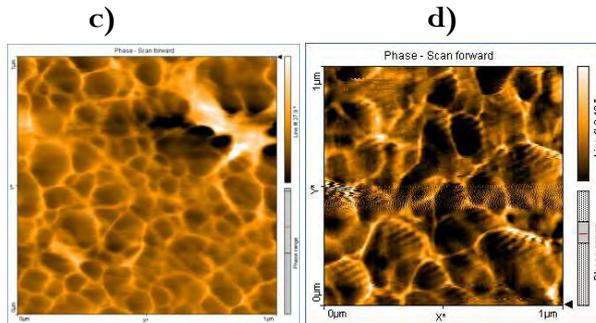


Figura 17. Diagramas topográficos en escala de 50 μm (a-b) y 1 μm (c-d) de las heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ BQ-A (a-c) y $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ NB (b-d)

El esquema topográfico de las heterouniones se muestra en la Figura 18, donde se puede apreciar la naturaleza policristalina de los depósitos, así como un menor tamaño de partícula y una distribución más homogénea en los depósitos de nanoestructuras 1-D, en congruencia con los resultados de XRD.

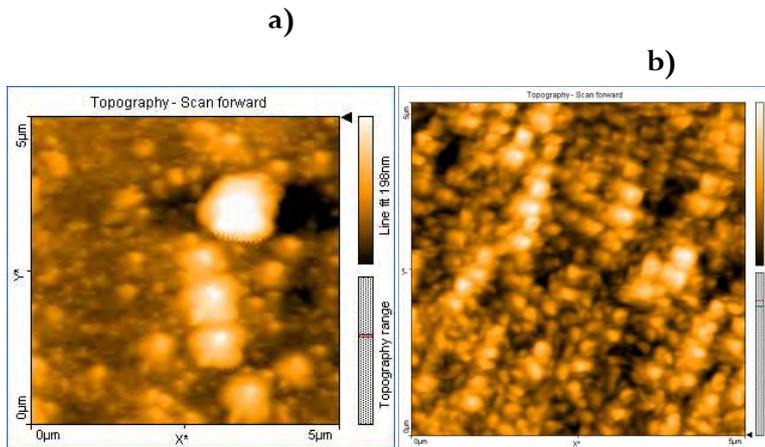


Figura 18. Diagrama topográfico de las heterouniones: (a) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ BQ-A, (b) $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ NB

3.2 DISPERSIÓN, ABSORCIÓN Y BRECHA DE ENERGÍA

La Figura 19 muestra las curvas de reflectancia especular de películas de TiO_2 sensibilizadas con sulfuro de bismuto obtenido por BQ y por el método solvotérmico en sustratos de vidrio y vidrio conductor. En general se puede decir que la tendencia en ambos sustratos es la misma, con las películas de BQ mostrando mayor reflectancia especular que las obtenidas por el método solvotérmico.

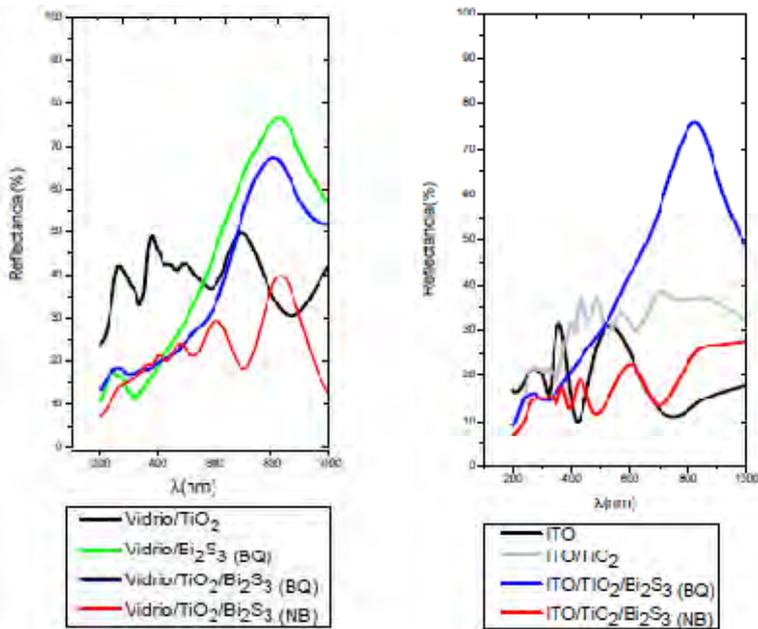


Figura 19. Reflectancia de películas de TiO_2 sensibilizadas con Bi_2S_3 obtenido por baño químico y por el método solvotérmico. Substratos de vidrio Corning y vidrio conductor ITO.

En las curvas de transmitancia de la Figura 20 se muestran los umbrales de absorción de las películas con sensibilización depositadas en vidrio. En todos los sistemas, las películas con menor transmitancia (mayor absorbancia) son las de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$, y la de mayor transmitancia (menor absorbancia) es la de TiO_2 . Sin embargo, la transmitancia y umbral de absorción de las heterouniones no presentan sensibilidad al método de síntesis de Bi_2S_3 ; la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) presenta curvas muy similares a la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB). Se aprecia además que la heterounión basada en nanoestructuras 1-D tiene una menor absorción de fotones en el rango de 400-1000 nm que la basada en BQ, lo cual pudiera estar relacionado con su forma geométrica o con el tamaño de partícula.

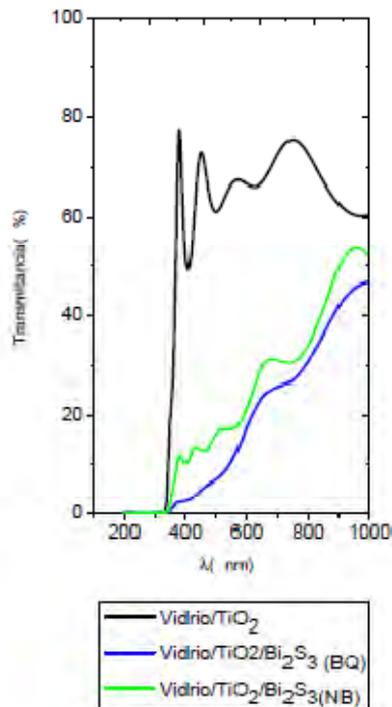


Figura 20. Transmitancia de películas de TiO_2 sensibilizadas con Bi_2S_3 obtenido por baño químico y por el método solvotérmico. Substratos de vidrio Corning.

Las películas depositadas en substratos de vidrio conductor muestran menor transmitancia en las películas obtenidas por baño químico (Figura 21), mientras que en la Figura 22 se muestra que la mayor absorbancia se presenta en las heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ BQ depositadas sobre vidrio.

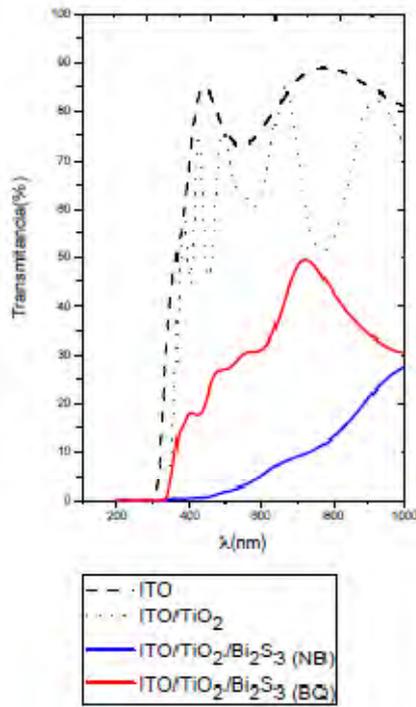


Figura 21. Transmitancia de películas de TiO_2 sensibilizadas con Bi_2S_3 obtenido por baño químico y por el método solvotérmico. Substratos de vidrio conductor ITO

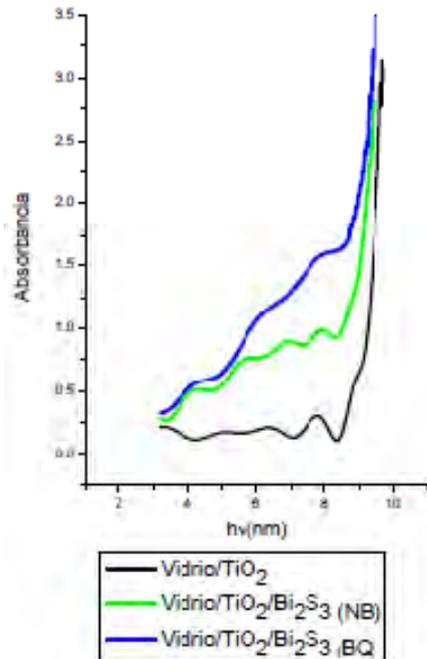


Figura 22. Absorbancia de las heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ depositadas sobre vidrio

Con los datos de transmitancia y reflectancia calculamos la brecha de energía de nuestros materiales asumiendo transiciones directas. De la Figura 23 y de los valores de la Tabla 4 se observa que a pesar de las diferencias en absorción a mayores energías, la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 1-D tiene una brecha energética muy similar a la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ BQ. Los resultados reportados en la Tabla 4 coinciden con los reportados en la literatura. El E_g de las heterouniones es superior al de sulfuro de bismuto e inferior al del óxido de titanio, y la mayor brecha de energía de la heterounión

basada en nanoestructuras 1-D pudiera deberse a su menor tamaño de partícula.

Tabla 4. Brecha de bandas

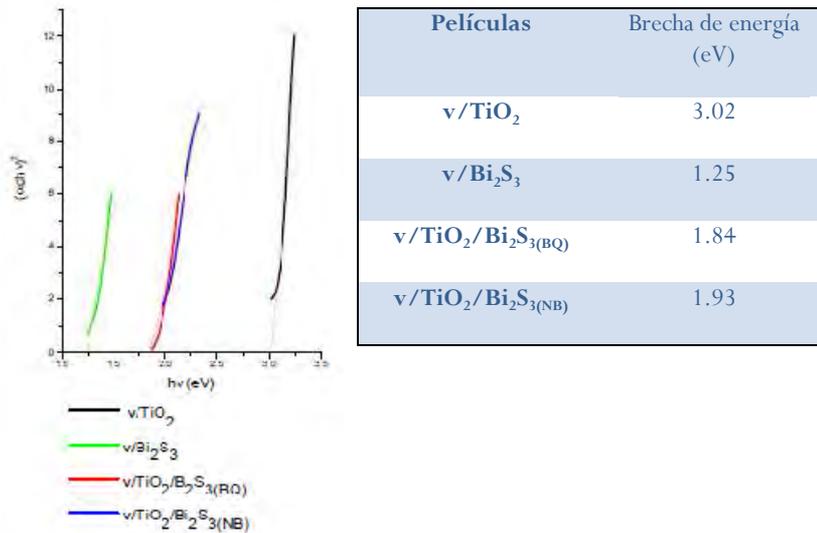


Figura 23. Brecha de energía asumiendo transiciones directas

3.3. FOTORESPUESTA

Los resultados en corriente fueron medidos con intervalos de tiempo de un segundo. La Figura 24 muestra la fotorespuesta de las películas de sulfuro de bismuto realizadas con las diferentes condiciones de síntesis del baño químico. La mayor corriente en oscuridad se observa en la película de sulfuro de bismuto síntesis C, lo cual es razonable ya que en la síntesis se utilizó menor cantidad de sulfuro y al hornearse en vacío queda dopada por bismuto. La mayor sensibilidad S , definida como $S = (I_{\text{iluminación}} - I_{\text{oscuridad}})/I_{\text{oscuridad}}$, la presenta el sulfuro de bismuto síntesis B. Es de notar que después de

40 segundos en oscuridad, la corriente alcanzada en iluminación no regresa al valor original, lo que puede ser indicativo de la abundancia de estados superficiales.

La fotorespuesta de las heterouniones obtenidas por las diferentes rutas de síntesis de BQ se presenta en la Figura 25. Excepto por la heterounión basada en la síntesis C, las películas son uno o dos órdenes de magnitud más resistivas dada la presencia de la película de óxido de titanio. La mayoría de las tendencias observadas en la Figura 24 repiten en la heterounión, aunque las diferencias entre los sistemas basados en la síntesis A y B se aprecian mejor y la máxima sensibilidad corresponde a la heterounión obtenida con la síntesis A (Tabla 6).

Tabla 5. Sensitividad Bi_2S_3 (BQ-A)

Heterouniones	$S (I=80\text{mW}/\text{cm}^2)$
$v/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) A	2.023
$V/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) B	9.180
$v/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) C	0.03547

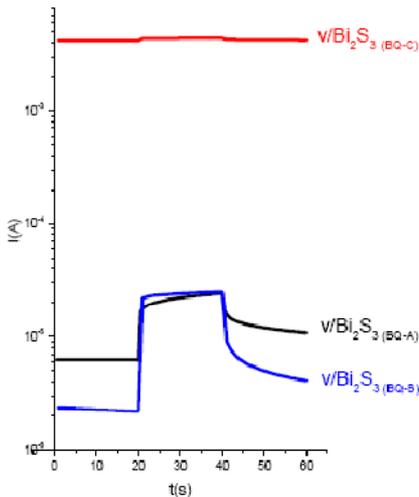
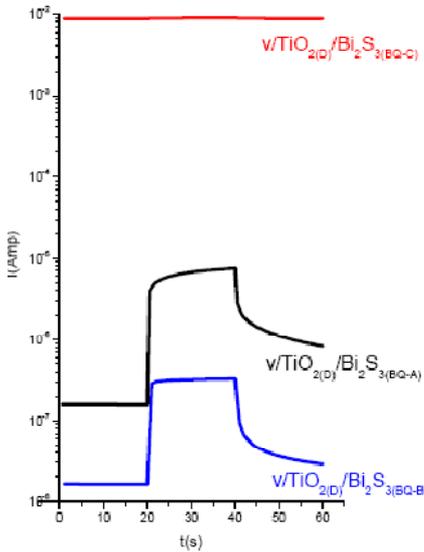


Figura 24. Fotorespuesta de Bi_2S_3 obtenido por BQ (Voltaje aplicado 10 V) en varias condiciones de síntesis.

Tabla 6. S de heterouniones

Heterouniones	S ($I=80\text{mW}/\text{cm}^2$)
v/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (BQ) A	32.368
v/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (BQ) B	17.589
v/TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (BQ) C	-

**Figura 25.** Fotorespuesta de heterouniones (Voltaje aplicado 10 V) con diferentes métodos de síntesis

La fotorespuesta de TiO₂/Bi₂S₃ (NB) y su comparación con algunas de las películas obtenidas por BQ, así como la comparación de la fotorespuesta de películas de TiO₂ obtenidas por sol-gel contra las obtenidas por serigrafía se presentan en la Figura 26. Es clara la mayor corriente en oscuridad e iluminación del TiO₂ obtenido por la técnica de sol-gel, pero esto puede ser debido en gran parte a la diferencia en espesores de las películas. Por otro lado, el ordenamiento de las películas en función de la fotocorriente parece seguir el ordenamiento observado en las curvas de transmitancia y brecha de energía, esto es $I_{\text{Bi}_2\text{S}_3} > I_{\text{Heterounión}} > I_{\text{TiO}_2}$. Sin embargo, la fotocorriente de las heterouniones es inversa a la esperada de las curvas de transmitancia, aunque coincide con las diferencias en E_g . Las diferencias en conductividad de las heterouniones es más notoria bajo iluminación que en oscuridad, por lo que es poco probable que

se deban a diferencias en el transporte de portadores, pero si a la fotogeneración/recombinación de los mismos.

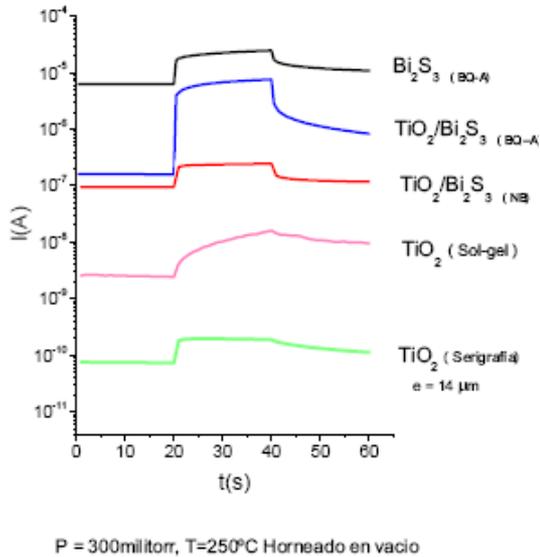
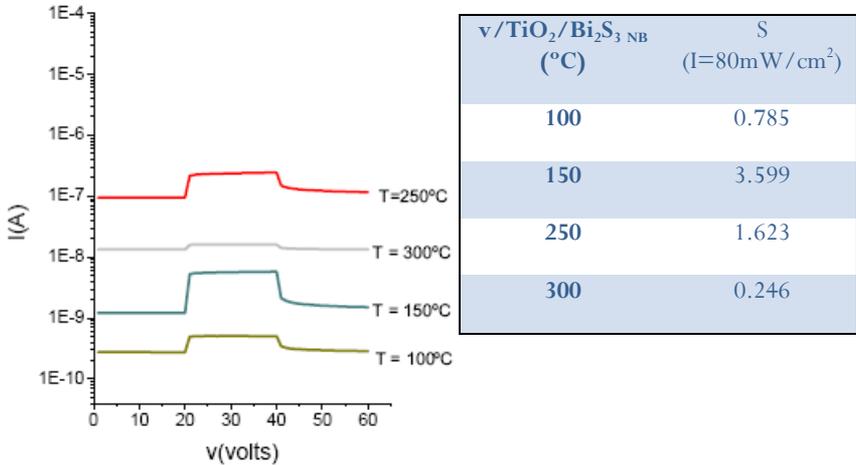


Figura 26. Comparación en fotorespuesta para diferentes analitos

La fotorespuesta de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{NB})}$ sometida a diferentes temperaturas de horneado se indica en la Figura 27. De la figura y de los datos de la Tabla 7 se observa un incremento en la corriente en oscuridad al aumentar la temperatura hasta 250 °C, lo que coincide con la tendencia encontrada en los resultados de difracción de rayos X presentados en la Figura 16. Aunque la mayor S se obtiene a 150°C, a esta temperatura la muestra sigue siendo muy resistiva y es a 250°C que se obtiene una conducción de electrones aceptable y una buena sensibilidad.

Tabla 7. S en función de la T de horneado



V/TiO₂/Bi₂S₃ (NB) P=300millorr Horneado en vacío

Figura 27. Comparación de la fotorespuesta de películas de TiO₂/Bi₂S₃ (NB) sometidas a diferentes temperaturas de horneado

3.4 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

Para esta caracterización utilizamos un barrido lineal de potencial (10 mV/seg) de -1 a -0.1V, comenzando en el potencial de corriente nula. La lámpara se colocó a diferentes distancias de la celda fotoelectroquímica para obtener curvas I-V a diferentes intensidades de luz, tomando cuatro puntos entre 100 y 61.6 mW/cm² (las intensidades fueron medidas con un fotodiodo de silicio). El tiempo de iluminación se estableció en 5 segundos, generando respuestas pulsadas de corriente en iluminación y corriente en oscuridad. Los resultados obtenidos corresponden a las heterouniones TiO₂ /Bi₂S₃

BQ-A y $\text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$ NB. En el Apéndice II se presentan fotorespuestas para Bi_2S_3 BQ-B y BQ-C las cuales muestran una gran inestabilidad en polisulfuros.

La Figura 28 muestra la respuesta de la heterounión $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) a diferentes intensidades de iluminación. Por el crecimiento constante de la corriente en oscuridad a medida que el potencial se aleja del potencial de corriente nula se puede concluir que el material es inestable. La película tiende a disolverse en el electrolito de polisulfuros aún en ausencia de iluminación. Por el contrario, la heterounión con sulfuro de bismuto 1-D y sometida a las mismas condiciones de horneado de la película anterior, muestra una mayor estabilidad en el medio de polisulfuros además de una mayor fotocorriente que aumenta con la intensidad de iluminación (Figura 29).

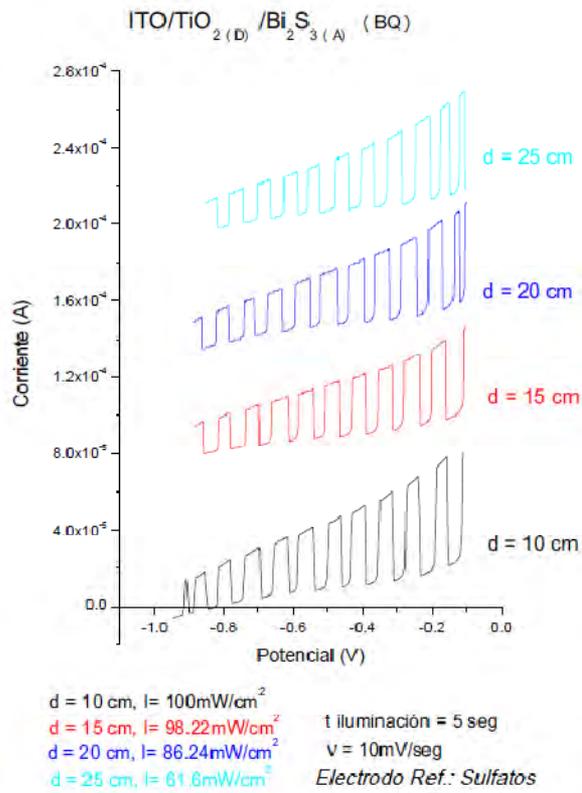


Figura 28. Fotocorriente de TiO₂/Bi₂S₃ (BQ-A)

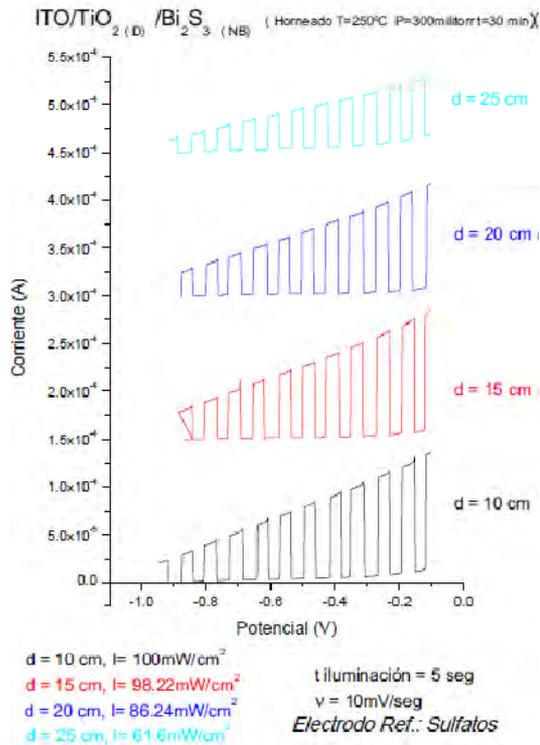


Figura 29. Fotocorriente de ITO/TiO₂/Bi₂S₃ (NB)

La comparación de la curva I-V de las heterouniones sensibilizadas con Bi₂S₃ provenientes de BQ y método solvotérmico, con intensidades de iluminación de 98 mW/cm² se muestra en la Figura 30. Es clara la mayor estabilidad y el mejor desempeño de las películas obtenidas por el método solvotérmico, con casi un orden de magnitud de diferencia en fotocorriente, puede deberse al aumento de TiO₂ sensibilizado con sulfuro de bismuto nanoestructurado, lo que permite una mayor corriente de esta heterounion.

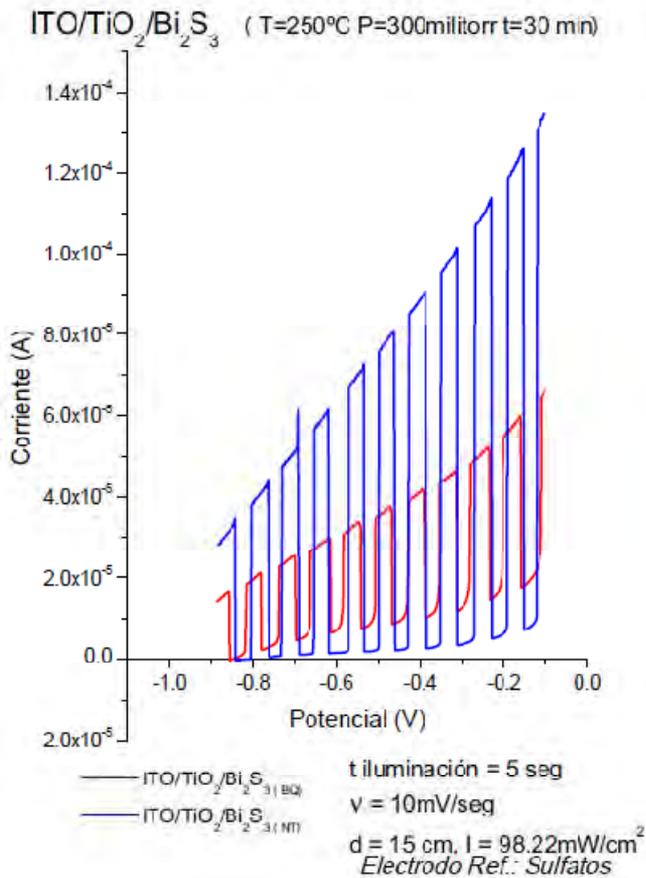


Figura 30. Comparación en fotorespuesta para las dos heterouniones

Los resultados de corriente de corto circuito, voltaje circuito abierto, factor de llenado y eficiencia para las heterouniones TiO₂/Bi₂S₃ BQ-A se presentan en la Tabla 8 y los de TiO₂/Bi₂S₃ NB en la Tabla 9.

Tabla 8. Parámetros de la celda ITO/TiO₂/Bi₂S₃_{BQ-A}/Polisulfuros/C

P lámpara (mW/ cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
100	0.027	200	0.88	0.0046
98	0.022	200	0.88	0.0039
86	0.021	200	0.88	0.0043
62	0.018	200	0.81	0.0048

Tabla 9. Parámetros de la celda ITO/TiO₂/Bi₂S₃_{NB}/Polisulfuros/C

P lámpara (mW/ cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η(%)
100	0.122	600	0.53	0.041
98	0.110	600	0.59	0.038
86	0.092	600	0.74	0.048
62	0.051	600	0.61	0.036

De los valores reportados se deduce que las heterouniones elaboradas por baño químico presentan un alto factor de llenado, un bajo Voc y Isc, lo que resulta en una baja eficiencia. El alto FF pudiera estar relacionado con el hecho de que la disolución de la película disminuye el espesor de la película y por ende la resistencia de bulbo del material (resistencia en serie y en paralelo). En contraste, la heterounión TiO₂/Bi₂S_{3(NB)} presenta mejores resultados de Voc y I_{sc}, pero un bajo factor de llenado, lo que nos da la idea de que existe una mayor resistencia al transporte de huecos fotogenerados, resultado congruente con las curvas de fotorespuesta presentadas en la Fig. 26.

Las gráficas de I_{sc} vs intensidad de la lámpara (Figura 31) muestran un comportamiento lineal para la heterounión $TiO_2/Bi_2S_3(NB)$, pero para la heterounión $TiO_2/Bi_2S_3_{BQ}$ hay un aumento súbito cerca de $100mW/cm^2$ que muy probablemente se deba a fenómenos de fotocorrosión provocados por la inestabilidad del material en el medio acuoso. También es notorio en la Figura 31 la poca/nula sensibilidad del voltaje a circuito abierto respecto a los diferentes valores de iluminación. Este hecho es indicativo de que la teoría de doblamientos de bandas y regreso a condición de bandas planas en iluminación no aplica en los sistemas nanoestructurados presentados. En estos sistemas las bandas probablemente se encuentran planas (ausencia de zonas de espacio de carga) y es la diferencia del posicionamiento de la banda de conducción o LUMO del Bi_2S_3 respecto al potencial redox de los polisulfuros lo que probablemente determina el V_{oc} . El mayor V_{oc} del sistema basado en nanoestructuras 1-D pudiera deberse a un posicionamiento de la banda de conducción más negativa, lo que es congruente con la mayor brecha de banda reportada en la Tabla 4, o también a un mayor pH interfacial facilitado por la geometría 1-D de las nanopartículas.

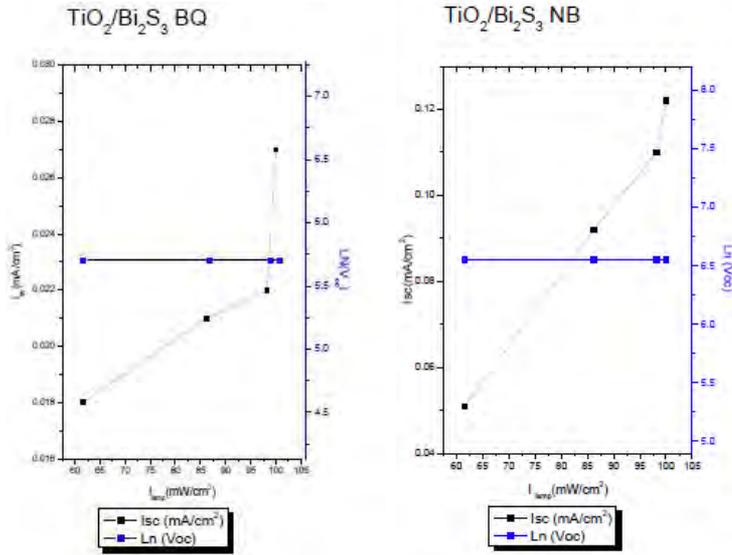


Figura 31. Corriente de corto circuito y voltaje a circuito en función de la intensidad de iluminación

A pesar de los mejores resultados del sistema basado en estructuras 1-D, la fotocorriente obtenida es dos órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos en celdas Gratzel. Una mayor fotocorriente puede ser debida a una mayor cantidad de electrones fotogenerados (esto es, a un mayor depósito de la película absorbidora), o a una mejor conducción de los electrones a través del material, o a una mayor inyección de electrones debido al mejor posicionamiento de las bandas. Dada la diferencia de espesores entre la matriz de TiO₂ utilizada en este trabajo (300 nm) versus la utilizada en celdas Gratzel (7 μm), es muy probable que la fotocorriente de ambas heterouniones aumente considerablemente si en lugar de películas sol-gel se utilizan películas de óxido de titanio porosas y gruesas. Sin lugar a dudas la variable óxido de titanio es importante para la optimización de las heterouniones, ya que películas de óxido

de titanio compactas tienen poca área superficial para la penetración y depósito de Bi_2S_3 . La gran estabilidad en medios alcalinos de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB) deja grandes expectativas para futuras optimizaciones.

CONCLUSIONES

En este trabajo se compararon heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ) realizadas mediante baño químico y $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB) por síntesis solvotérmica. Estas heterouniones se caracterizaron estructural, optoelectrónica y fotoelectroquímicamente.

Como conclusiones relevantes a la comparación realizada, se determinó que en ambos sistemas el óxido de titanio presenta la fase cristalográfica anatasa y el sulfuro de bismuto la fase de bismutinita. Sin embargo, la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB) presenta menor cristalinidad y poco crecimiento preferencial respecto a lo observado en la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ-A). Así mismo, el análisis morfológico indica que las heterouniones realizadas por el método solvotérmico contienen estructuras 1-D de sulfuro de bismuto, aunque con gran dispersión de tamaño y forma (nanotubos, nanovarillas y nanopartículas).

El efecto del tamaño y geometría de partícula causado por el método de síntesis de Bi_2S_3 trajo cambios significativos en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas, pero éstas no parecen ser determinantes en el desempeño fotoelectroquímico. Esto es, a pesar de la mayor absorbancia y fotorespuesta de la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (BQ-A), el mejor desempeño fotoelectroquímico correspondió al sistema $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (NB)/polisulfuros/C, dada su mayor estabilidad. El bajo factor de forma y la baja eficiencia obliga a continuar con los estudios que permitan la optimización de estos parámetros. Una mayor área superficial accesible de la película de TiO_2 mejoraría la cantidad de Bi_2S_3 adsorbido, así como el contacto entre las dos películas, proporcionando una mayor fotocorriente.

TRABAJO A FUTURO

Matrices ordenadas y desordenadas de nanotubos de TiO_2

Por estudios preliminares realizados en esta tesis, se conoce que la variable óxido de titanio tiene un peso sustancial en el desarrollo de la heterounión TiO_2/Bi_2S_3 . El espesor de la película de óxido de titanio puede ser mejorado con diferentes técnicas de síntesis como spray y serigrafía que contrastan con la película delgada obtenida por sol-gel, o con un arreglo de nanotubos de TiO_2 obtenidos electroquímicamente (Figura 32).

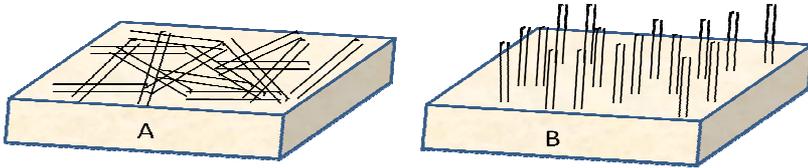


Figura 32. Nanotubos de óxido de titanio depositados en forma desordenada (A) y con alineación vertical (B).

Una parte fundamental en el desarrollo a futuro de este trabajo es analizar en detalle la variable óxido de titanio. La obtención de películas con nanotubos de TiO_2 sin y con orden espacial, y su sensibilización con nanopartículas de Bi_2S_3

Inclusión de nanotubos de carbono

En estudios recientes [43,44], las heterouniones óxido de titanio/nanotubos de carbono presentaron una mayor fotocorriente comparada con óxido de titanio sin sensibilizar, debido a un incremento en la separación, transporte y colección de carga y por lo tanto un mayor flujo de corriente eléctrica. El uso de los nanotubos de carbono también puede ser de gran utilidad como electrodos colectores en sustitución al vidrio conductor ITO.

APÉNDICE I

SEMICONDUCTORES

Son materiales que se clasifican en este rubro por su resistividad eléctrica la cual se encuentra en el rango de 10^{-3} a $10^6 \Omega \text{ cm}$ esta propiedad eléctrica tiene una dependencia de la estructura del material así como de la temperatura, en el cero absoluto todos los materiales se comportan como aislantes.

La estructura de bandas de energía en semiconductores tiene su fundamento en dos procesos colectividad y periodicidad la primera es consecuencia del número de átomos, mientras que la periodicidad habla de la repetición de un patrón establecido. Existen dos bandas de energía la banda de conducción donde los portadores de carga tienen la capacidad de transferirse y la banda de valencia donde los portadores se encuentran enlazados separados por una brecha de energía (Figura 1)

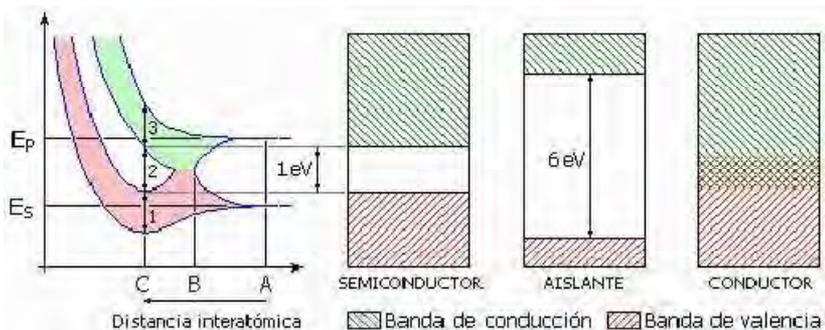


Figura 1. Bandas de energía en diferentes materiales

Los electrones existentes en la banda de valencia necesitan energía adicional para llegar a la banda de conducción, este exceso de

energía lo proporcional los fotones de la energía solar siempre y cuando su energía sea mayor a la energía de la brecha.

Nivel de Fermi

Un elemento importante para la descripción de semiconductores lo proporciona el nivel de fermi, llamándosele así debido a la función de distribución Fermi-Dirac

$$P(E) = \frac{1}{\text{Exp}\left[\frac{E-E_F}{KT}\right]+1} \quad (1)$$

E_F : Nivel de Fermi

K: Constante de Boltzman

La probabilidad de encontrar un electrón por arriba o por debajo del nivel de fermi se encuentra condicionada por la temperatura, el nivel de fermi corresponde al nivel energético en donde la probabilidad de encontrar un electrón es 1/2

Propiedades en semiconductores

En un semiconductor tipo n los portadores mayoritarios son los electrones y los minoritarios son los huecos en un tipo p sucede lo contrario. Cuando un semiconductor es expuesto a la luz solar el sistema pierde el equilibrio y sus propiedades son determinadas por los portadores minoritarios por lo que juegan un papel primordial en el entendimiento de estos materiales. En el proceso de iluminación se generan pares electrón-hueco tales que generan un exceso de portadores en la banda de conducción y en la banda de valencia.

En un semiconductor la función de trabajo $q\phi$ es el mínimo trabajo necesario para llevar un electrón de su nivel de fermi a un

nivel de vacío. La afinidad electrónica χ es una constante del cada material siendo la diferencia entre el nivel de vacío y el nivel de energía mínimo en la banda de conducción.

Cuando un semiconductor se encuentra a una determinada temperatura distinta al cero absoluto se pueden formar pares electrón-hueco, al proceso inverso de la generación se le denomina recombinación, cuando la velocidad de generación y recombinación son idénticas sus concentraciones de portadores en las bandas energéticas son iguales lo que define a un semiconductor intrínseco $n_i = n = p$ donde $n_i(T)$ es la concentración intrínseca del semiconductor y es una función de la temperatura y el nivel de fermi se encuentra a la mitad de la brecha de energía .

Cuando un semiconductor se encuentra dopado (con una cierta cantidad de impurezas) la concentración de portadores en las bandas cambia debido a los electrones no enlazados por lo tanto se dice que los electrones son los portadores mayoritarios y a estas impurezas se les denomina donadoras, al incrementar la densidad de electrones en la banda de valencia también se incrementa la probabilidad de recombinación lo que resulta en una disminución del número de huecos y pasan a ser portadores minoritarios $n > n_i$ y $p_i > p$ a este tipo de semiconductores se le denomina tipo n. En semiconductor tipo p las impurezas aportan una vacante y se le denomina aceptoras un aumento en la densidad de huecos genera una mayor probabilidad de recombinación de modo que $p_i > p$ y $n_i > n$

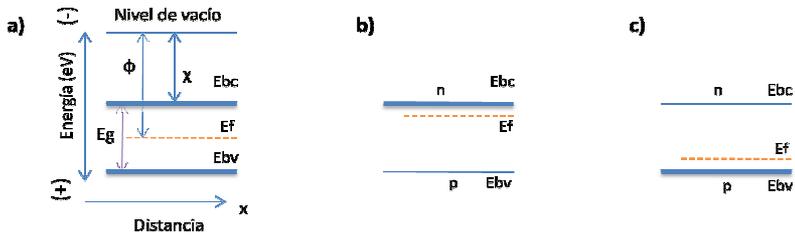


Figura 2 Diagrama de bandas, Nivel de fermi: a) semiconductor intrínseco b) semiconductor tipo n c) semiconductor tipo p. Φ : función de trabajo, χ : afinidad electronica

Las uniones entre semiconductores y metales tienen bastas aplicaciones en diferentes tecnologías por ejemplo son utilizadas como rectificadores, en transistores, sensores químicos entre otras funciones. Su utilización es evidente aunque su descripción eléctrica no lo sea. Otro sistema interesante desde el punto de vista tecnológico y científico es la unión entre semiconductores y electrolitos las cuales han probado tener un amplio control sobre sus propiedades eléctricas.

Las propiedades de voltaje-corriente en semiconductores pueden ser descritas mediante la siguiente ecuación [14]

$$J = J_o \left[\exp\left(\frac{-qV}{AKT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

Donde J es la densidad de corriente total, J_o densidad de corriente de saturación, q carga del electrón, V voltaje aplicado, A factor de calidad y k constante de Boltzman. Cuando $J_o \ll J$ el contacto bloquea el flujo de corriente para un signo de voltaje aplicado a lo cual se le denomina contacto rectificador. Para $J_o \gg J$ la respuesta es óhmica. Los contactos rectificadores son los utilizados en celdas solares.

Cuando dos fases de diferentes potenciales electroquímicos “niveles de fermi” entran en contacto ideal (no existen estados superficiales, no hay cambios en los dipolos superficiales y el contacto es perfecto) se forma una barrera de potencial (Barrera Schottky) además de un flujo de cargas. En este sistema el flujo total de carga es relacionado con la diferencia de niveles de fermi y estos tienden a igualarse entre las dos fases para llegar al equilibrio

Mott y Schottky desarrollaron dos modelos para describir la formación de la barrera dependiendo de la distribución de carga en la zona de agotamiento. En el modelo de Mott se representa el campo eléctrico como una constante y un el potencial como una función lineal de la densidad de carga mientras que en el otro modelo el campo eléctrico es una función lineal y el potencial es una función cuadrática, este modelo es el utilizado para describir el comportamiento en semiconductores.

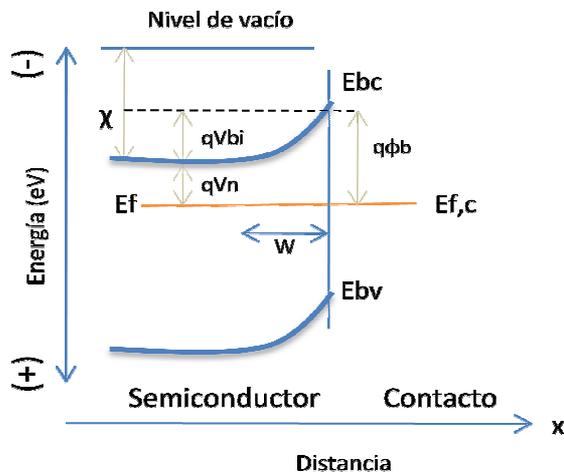


Figura 3. Diagrama de energía entre un semiconductor y una fase en contacto con el semiconductor [14]

Donde $E_{f,c}$ es el potencial electroquímico de la fase que está en contacto con el semiconductor, para un electrolito $E_{f,c} = F_{\text{redox}}$ para un semiconductor/metal $E_{f,c} = E_{f,m}$, V_n es definido por la distancia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción el cual no cambia a lo largo del bulto del material V_{bi} es el voltaje en la unión y ϕ_b es la altura de la barrera, la distancia w indica el ancho de la zona de agotamiento o depleción. Cuando se aplica un voltaje y se polariza en forma directa la barrera disminuye de tamaño, si se aplica en forma inversa la altura de la barrera aumenta. En la zona de la barrera existen tres fuentes de carga: carga negativa debido a los electrones, carga positiva debida a los huecos y cargas debida a las impurezas donadoras.

APÉNDICE II

Caracterización de Bi_2S_3 BQ obtenido por tres diferentes métodos de síntesis A, B, C

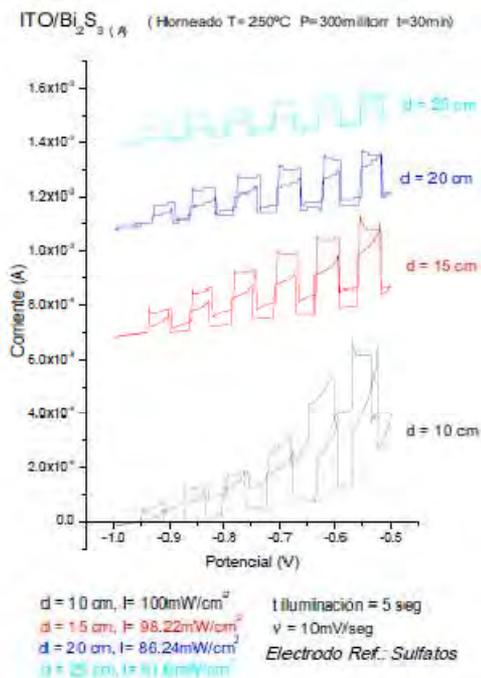


Figura 4. Caracterización Fotoelectroquímica de electrodos de Bi_2S_3 obtenidos por la síntesis A

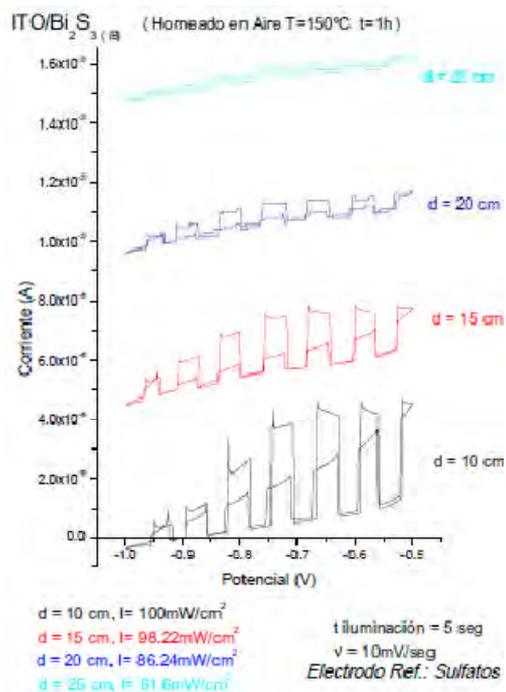


Figura 5. Caracterización Fotoelectroquímica de electrodos de Bi₂S₃ obtenidos por la síntesis B

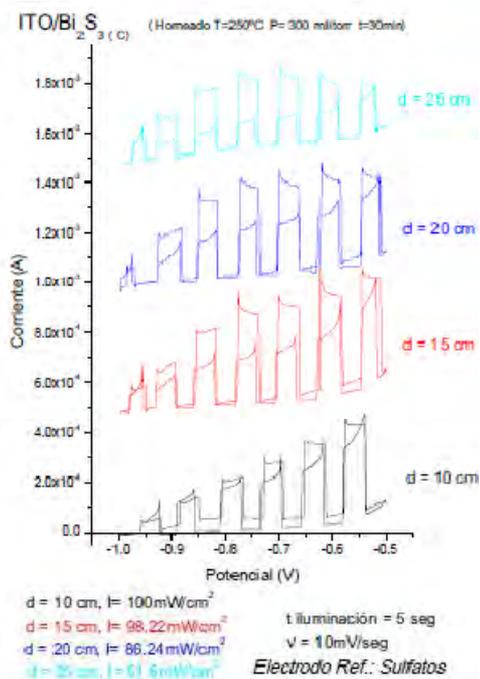


Figura 6. Caracterización Fotoelectroquímica de electrodos de Bi₂S₃ obtenidos por la síntesis C

Referencias

- [1] Cedrich P., The present and future of solar thermal energy as a primary source of energy. International Energy Agency, Paris, France 2007
- [2] Green, M. A.: Silicon Solar Cells: Evolution, High efficiency Design and Efficiency Enhancements Semiconductor Science Technology, 1993, vol.8pp.1-12
- [3] PV News, Feb. 2003 and May 2003.
- [4] “Trends in photovoltaic applications, survey report of selected IEA countries between 1992 and 2002”, Report IEA-PVPS T12, (2003).
- [5] Licht, S. Multiple band gap semiconductor/electrolyte solar energy conversion, Phys. Chem. 105, 6281-6294(2001)
- [6] O’Regan and M. Gratzel, Nature, 1991, 353, 737.
- [7] O’Regan, J. Moser, M. Anderson and M. Gratzel, J. Phys.Chem., 1990, 94, 8720.
- [8] R. Vogel, P. Hoyer, and H. Weller. Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap semiconductors. J. Phys. Chem., 1994,
- [9] P. V. Kamat. Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor–SWCNT Suspensions University of Notre Dame
- [10] P. V. Kamat .Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. J. Phys. Chem. (2008)

- [11] M. Peter, U. Wijayantha, J. Riley Band-Edge Tuning in Self-Assembled Layers of Bi₂S₃ Nanoparticles Used To Photosensitize Nanocrystalline TiO₂ J. Phys. Chem. (2003)
- [12] M.E. Rincón, M.C. Arenas-Arrocena, M.E. Camacho, A. Jiménez. Hydrophilicity as a tool to enhance the sensitization of nanostructured films by chemical bath deposition. CIE-UNAM
- [13] Xiaohong Yang, Xiong Wang, Zude Zhang. Facile sovothermal synthesis of single-crystalline Bi₂S₃ nanorods on a large scale (2004)
- [14] Xue-Hong Liao, Hui Wang, Preparation of Bi₂S₃ nanorods by microwave irradiation. Materials Research Bulletin (2001)
- [15] When Bo Zhao, Jun jie Zhu, Yu Zhao. Photochemical synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanofibers, Materials Science and Engineering B 110 (2004) 307–313
- [16] Shuxi Zhou. Synthesis of bismuth sulfide nanorods in acidic
- [17] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry 163 (2004) 569–580
- [18] D. Riley, P. Waggetta, U. Wijayanthab. Colloidal bismuth sulfide nanoparticles: a photoelectrochemical study of the relationship between bandgap and particle size. J. Mat. Chem. (2004)
- [19] Kamat. P.V. Photochemistry on nonreactive and reactive surfaces Chem. Rev (1993)

- [20] Rothenbercer. G.: Moser. J.: Gratzel. M.: SerD. one .. N.:, Sh arma.
D.K. J. Am. &em.'Soc. 1985; 107, 8054.
- [21] Arenas Arroccena Concepción, Desarrollo y caracterización de
estructuras donadoras/aceptoras a partir de materiales organicos e
inorganicos y su aplicación en materiales fotovoltaicos, 2003 .
- [22] D. Jason Riley,*a Jonathan P. Waggetta and K. G. Uplul Wijayanthab.
Colloidal bismuth sulfide nanoparticles: a photoelectrochemical study
of the relationship between bandgap and particle size. *J. Mat. Chem*
(2004).
- [23] B. Miller and A. Heller, *Nature* 262, 680 (1976).
- [24] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, and C. M. Gilbert, *J. Electrochem.*
Soc. 130, 2423 (1983).
- [25] R. N. Bhattacharya and P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* 129, 332
(1982).
- [26] S. Biswas, A. Mondal, D. Mukherjee, and P. Pramanik, *J.*
Electrochem.Soc. 133, 48 (1986).
- [27] C. D. Lokhande, V. S. Yermune, and S. H. Pawar, *Thin Film Prep.*
135, 1852 (1988).
- [28] S. Misra and H. C. Padhi, *J. Appl. Phys.* 75, 4576 (1994).
- [29] J. D. Desai and C. D. Lokhande, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 31, 152
(1993).
- [30] J. D. Desai and C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 41, 98 (1995).
- [31] J. Lukose and B. Pradeep, *Solid State Commun.* 78, 535 (1991).

- [32] M.E. Rincon, J. Campos, R. Suarez A comparison of the various thermal treatments of chemically deposited bismuth sulfide thin films and the effect on the structural and electrical properties (1998)
- [33] Wen-Bo Zhao, Jun-Jie Zhu, Yu Zhao, Hong-Yuan Chen. Photochemical synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanofibers. Elsevier (2004)
- [34] Xue-Hong Liao†, Hui Wang, Jun-Jie Zhu*, Hong-Yuan Chen. Preparation of Bi₂S₃ nanorods by microwave irradiation. Materials Research (2001)
- [35] S.H. Yu, J. Yang, Y.S. Wu, Z.H. Han, Y. Xie, Y.T. Qian, Mater. Res. Bull. 33 (11) (1998) 1661.
- [36] S.H. Yu, Y.T. Qian, L. Shu, Y. Xie, J. Yang, C.S. Wang, Mater. Lett. 35 (1998) 116.
- [37] H.L. Su, Y. Xie, P. Gao, H. Lu, Y.J. Xiong, Y.T. Qian, Chem. Lett. 7 (2000) 790.
- [38] M. E. Rincon, M. Sanchez, P. J. George, A. Sanchez, and P. K. Nair. Comparison of the Properties of Bismuth Sulfide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation and Chemical Bath Deposition. Journal of solid state chemical 136, 167-174 (1998)
- [39] G. Zhu, P. Liu, X. Bian, X. Wang. Effect of mixed solvent on the morphologies of nanostructured prepared by solvothermal synthesis, Elsevier (2007)

- [40] H. Bao, C. Li, X. Cui, Y Gan. Synthesis of a Highly Ordered Single-Crystalline Bi_2S_3 Nanowire Array and its Metal/ Semiconductor /Metal Back to Back Schottky Diode. *Nanomicre* (2008)
- [41] M.E. Rincón, J. Campos, and R. Suárez, *J. Phys. Chem. Sol.*, **60**, 385 (1999).
- [42] M. Rincón, M. Sánchez, J. Avalos, N. Casillas. Microscopía fotoelectroquímica de barrido aplicada al estudio de superficies hidrofílicas de TiO_2 sensibilizadas con sulfuro de bismuto.
- [43] Kongkanand, Dominguez, Kamat, P. V. Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cell. Capture and Transport of Photogenerated Electrons. *Nano Lett.* 2007
- [44] Kongkanad, Kamat. P. V. Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor. *Nano* 2007.
- [45] Kumar A., Wolf C., Wilisch A., Lewis N. The electrical properties of semiconductor/Metal, semiconductor/Liquid and semiconductor /Conducting polymer contacts. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* (1993)