



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA EN SISTEMAS A
BASE DE ÓXIDO DE TÁNTALO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FERNANDO RENDÓN GAYTÁN

TUTOR

Dr. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

MAYO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA EN SISTEMAS A BASE DE
ÓXIDO DE TÁNTALO**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

Q. Fernando Rendón Gaytán

TUTOR

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado



Ciudad de México, 2017

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Doroteo Mendoza López

Vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo

Vocal: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Vocal: Dra. Monserrat Bizarro Sordo

Secretario: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Química y Física de Sólidos F-104, Departamento de Física y Química teórica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor de tesis:

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Sustentante:

Q. Fernando Rendón Gaytán

Agradecimientos:

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por todo el apoyo y paciencia otorgados a la realización de este proyecto, que me ha permitido desarrollarme en el campo de la Física y Química del Estado Sólido.

A los miembros del jurado: Dr. Doroteo Mendoza López, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes, Dra. Monserrat Bizarro Sordo, Dr. Alfonso Ramón García Márquez por el tiempo y empeño dedicados a revisar este trabajo, que por sus observaciones mejoró notablemente.

Al Dr. José Francisco Gómez García por la ayuda para entender la teoría de la espectroscopia de impedancia, y por el apoyo en la interpretación de los resultados.

Al Dr. José de Jesús García Valdés por todo tiempo y apoyo proporcionado en las mediciones de impedancia electroquímica.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar y a M. en C. Paulino Guillermo Zerón Espinosa por todo el apoyo proporcionado en las mediciones de impedancia electroquímica

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero por su apoyo en la interpretación de los espectros de impedancia electroquímica.

A la Q.I. Cecilia Salcedo Luna de la USAI-Facultad de Química UNAM, por su ayuda en la medición de patrones de difracción de rayos X.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por las oportunidades y apoyo para finalizar este proceso.

A mi novia, familia y amigos, que estuvieron siempre cerca y pendientes de este largo proceso, no lo habría logrado sin ustedes.

A todos los miembros del laboratorio F-104, que se han convertido en grandes amigos.

Este trabajo se realizó con el apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número de becario 308376. Gracias también al apoyo del proyecto PAPIIT IN-223515.

Índice

Resumen.....	1
Introducción	3
Fotocatálisis heterogénea	3
Hidrógeno como vector energético	10
Antecedentes	12
La estructura tipo pirocloro	12
Propiedades electrónicas en sólidos	15
Teoría de bandas	15
Dopaje en semiconductores.....	17
Electroquímica en semiconductores	19
Interfase semiconductor-electrolito	19
Ecuación de Mott-Schottky	28
Espectroscopia de impedancia.....	30
Planteamiento del problema	35
Hipótesis.....	37
Objetivos	37
Objetivo principal	37
Objetivos particulares:	37
Metodología.....	39
Síntesis y sinterización	39
Difracción de Rayos X y refinamiento por el método de Rietveld	40
Determinación de permitividad dieléctrica relativa mediante espectroscopia de impedancia ...	40
Construcción de electrodos	41
Espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar el potencial de banda plana....	42
Resultados y discusión	44
Caracterización estructural	44
Constante dieléctrica	52
Potencial de banda plana.....	63
Conclusiones	89

Apéndices	91
Apéndice A: Derivación de la ecuación de Mott-Schottky	91
Apéndice B: Resultados del refinamiento por el método de Rietveld	93
Apéndice C: Elemento de Fase Constante (CPE)	94
Apéndice D: Prueba de Kramers-Kronig para espectros de impedancia de la respuesta dieléctrica	96
Bibliografía	100

Resumen

Uno de los principales intereses, tanto propio como del grupo de investigación del Dr. Gustavo Tavizón, es el estudio de la fotocatalisis heterogénea para el rompimiento de agua. Éste trabajo se realizó con la motivación de estudiar el proceso fotocatalítico, en éste se presenta la investigación realizada para determinar el potencial de banda plana de la serie de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, en un intervalo de fracción atómica $x=[0, 0.5, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3]$. La serie de compuestos es de interés debido a que el compuesto original reportado ($\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$) presenta actividad fotocatalítica, reportada en el espectro visible de radiación electromagnética.

Los compuestos se sintetizaron mediante el método en estado sólido convencional, basados en un trabajo previo del grupo de investigación. Se realizó una modificación a la ruta de síntesis con el fin de promover la formación de una fase pura. Los compuestos se caracterizaron estructuralmente mediante la difracción de rayos X en polvos, y posteriormente se realizó el refinamiento de los patrones obtenidos mediante el método de Rietveld. En los resultados del refinamiento se obtiene que todos los compuestos presentaron dos fases cristalinas, la fase de interés pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), y una fase tipo fluorita adicional (AX_2). Se encontró que la ruta de síntesis propuesta va en detrimento de la obtención de una única fase cristalina en este sistema.

Los compuestos de este trabajo se caracterizaron eléctricamente mediante espectroscopia de impedancia, con el fin de determinar la permitividad eléctrica relativa de los compuestos. Esta propiedad se logró determinar para todos los compuestos con la excepción del compuesto denominado como Bi10 preparado con una estequiometría $\text{Sm}_2\text{In}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{TaO}_7$, que presentó un comportamiento anómalo con respecto a los demás compuestos en la serie. Los compuestos presentan una permitividad eléctrica relativa que varía alrededor de un valor de 4 (adimensional).

Adicionalmente se realizó la determinación del potencial de banda plana, al calcular el valor de la capacitancia diferencial en espectros de impedancia electroquímica. Se realizó la reproducción de un experimento de determinación del potencial de banda plana para el

compuesto ZnO, con el fin de utilizarlo como referencia para las determinaciones posteriores. El experimento no se logró reproducir satisfactoriamente en su propósito último, y aunque se logró observar el comportamiento esperado, el valor del potencial de banda plana obtenido (0.36 V) no concuerda con el reportado en la literatura (-0.41 V). Suponemos que el error observado en la determinación se debió a un error en el proceso experimental, donde la principal sospecha reside en el electrodo de referencia; debido a las restricciones de tiempo para usar los equipos de impedancia no fue posible corroborar el desempeño de cada componente de la celda electroquímica.

Posteriormente se realizaron medidas de la capacitancia diferencial para los compuestos de la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica. Se determinaron las condiciones óptimas para el experimento de impedancia: con una amplitud de señal de 0.25 mV; un intervalo de potencial eléctrico de -0.8 a 1 V vs Ag/AgCl; y un tiempo de estabilización de 45 minutos entre cada punto de potencial eléctrico externo. Los espectros de impedancia no presentaron un comportamiento de acuerdo con lo esperado, ya que no cumplieron con la condición de invariabilidad impuesta para experimentos de impedancia. Para determinar el origen de la desviación se realizaron medidas de potencial de circuito abierto como función del tiempo, y medidas de espectroscopia de impedancia a circuito abierto como función del tiempo. Con los resultados de estos experimentos se logró evidenciar que ocurre una modificación en la superficie del electrodo semiconductor. Se sospecha que esta modificación se puede asociar a una fuerte adsorción de iones (H^+ , OH^-) en la superficie del electrodo, sin embargo requiere un estudio posterior del sistema para confirmar el origen de la modificación observada en el electrodo. Se demostró que no es posible determinar el valor del potencial de banda plana para la serie de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ mediante la espectroscopia de impedancia; la inestabilidad que presentan los electrodos impide la obtención de espectros de impedancia válidos con respecto a las condiciones impuestas por la técnica misma.

Introducción

Con la motivación de estudiar métodos alternativos para la producción de energía, y más aún, las diversas formas de aprovechar la energía solar, es que surge este trabajo. En 1976 Kenichi Honda y Akira Fujishima, estudiando las propiedades electroquímicas de semiconductores, descubrieron que al iluminar un electrodo de dióxido de titanio con luz ultravioleta, el potencial externo al que se debía someter la celda para generar la electrólisis era menor al requerido termodinámicamente (1.23V vs NHE)¹. A este fenómeno se le conoce ahora como efecto Honda-Fujishima², y es este descubrimiento el que cimienta el campo de estudio de la fotocatalisis heterogénea (mediada por semiconductores). A partir de este hallazgo, se ha logrado demostrar que algunos compuestos semiconductores pueden hacer uso de energía luminosa para llevar a cabo el rompimiento de la molécula de agua para generar hidrógeno y oxígeno gaseoso, sin el requerimiento de un potencial eléctrico externo³. Además, el mismo proceso fotocatalítico puede llevar a cabo otro tipo de reacciones redox que generan productos de mayor energía libre (ΔG). De acuerdo con la motivación inicial, la investigación se enfoca en el proceso fotocatalítico como una forma de aprovechar la energía luminosa para transformarla en energía química. Los fundamentos del mecanismo y algunas de las reacciones a las que se puede dar lugar mediante la fotocatalisis heterogénea se presentan a lo largo del texto. La propuesta de este trabajo de investigación tiene como propósito exponer, desde un enfoque electroquímico, las cuestiones importantes del proceso fotocatalítico para una serie de tantalatos $\text{Sm}_2\text{In}_x\text{Bi}_{1-x}\text{TaO}_7$, así como indagar acerca de las propiedades de la interfase electrolito/semiconductor para estos compuestos; que desde el punto de vista fisicoquímico, constituye el fenómeno central de las reacciones de fotoconversión que ocurren con la mediación de semiconductores.

Fotocatalisis heterogénea

En principio, la fotocatalisis heterogénea se basa en la existencia de estados energéticos que dentro de la estructura electrónica de un sólido, están separados por un conjunto de estados prohibidos, que dentro del modelo de bandas se define como una brecha

prohibida o band gap; ésta es la misma propiedad que define a un semiconductor y lo diferencia de un metal. La existencia de una brecha prohibida permitiría a un semiconductor interactuar con la radiación electromagnética, de manera que el semiconductor pueda absorber un fotón que incida sobre su superficie. Si la energía de este fotón absorbido tiene un valor mayor que la energía de la brecha, se conseguiría excitar a un electrón de la banda de valencia para promoverlo a la banda de conducción. Al producir la excitación se generan dos especies, un electrón libre (en la banda de conducción) y un hueco electrónico (en la banda de valencia), como se muestra en la Figura 1.

En la Figura 1 se muestra también cómo se lleva a cabo la fotólisis, una vez que el semiconductor absorbe un fotón. En este caso se lleva a cabo la reducción del protón para producir hidrógeno y la oxidación del agua para producir oxígeno. Al igual que en cualquier reacción de óxido reducción, la especie reductora, en nuestro caso el electrón de la banda de conducción, debe tener un potencial rédox más negativo que el del par protón/hidrógeno. De igual manera, en la reacción de oxidación del agua, el potencial de la especie oxidante (hueco electrónico) debe tener un potencial más positivo que el del par oxígeno/agua.

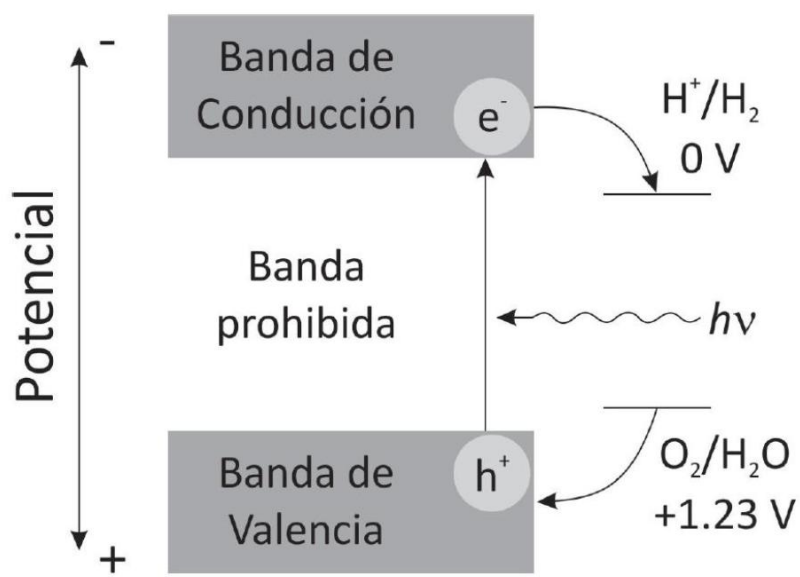


Figura 1. Absorción de un fotón en semiconductores y generación del par hueco/electrón.⁴

El mecanismo para una reacción fotocatalítica se puede dividir en cuatro pasos principales, ejemplificados en la Figura 2, que en este caso se ilustra mediante la reacción de rompimiento fotocatalítico de agua o fotólisis de agua.

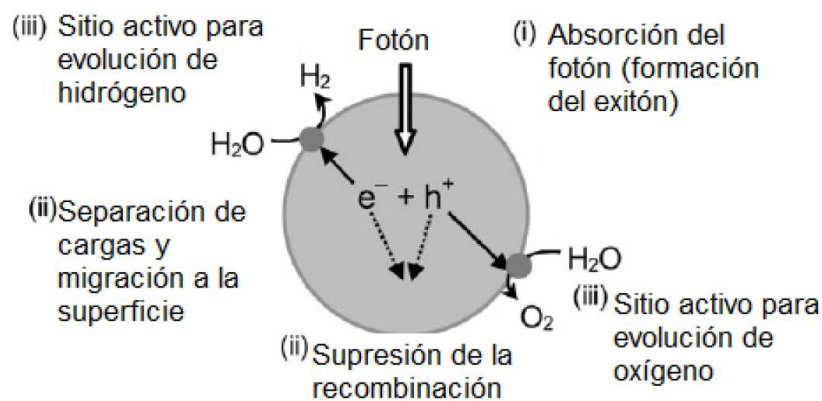


Figura 2. Mecanismo para la fotólisis en un semiconductor disperso en solución.¹

El primer paso es la absorción del fotón para generar promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Para que pueda suceder esta excitación la energía del fotón que incide sobre el semiconductor debe ser mayor que el tamaño del band gap. De este primer paso surgen dos restricciones importantes: la primera es que el tamaño del band gap debe ser mayor que la diferencia de potencial de óxido/reducción de las reacciones que se espera catalizar; en el caso de la fotólisis el band gap mínimo posible para el compuesto fotocatalizador debe ser mayor a 1.23 eV (aunque en realidad el potencial debe ser mayor que 1.23 V para que la reacción tenga una cinética apreciable). La segunda restricción está dada por la energía que tiene el par hueco/electrón; la energía que adquiere el par generado será muy cercana a la energía del borde de la banda de conducción para el electrón, y del borde de la banda de valencia para el hueco, y por lo tanto, el potencial rédox dependerá de la energía o potencial que presentan los bordes de las bandas. Estos valores de energía dependen del carácter de los estados que conforman a dicha banda; por lo tanto, el borde de las bandas, y por consiguiente el electrón y hueco

electrónico producidos, tendrán un potencial electroquímico definido que se puede conocer con respecto a un valor de referencia como se muestra en la Figura 3. En esta figura se compara la energía de las bandas para distintos compuestos semiconductores que presentan actividad fotocatalítica. El valor de las bandas se expresa normalmente en forma de potencial electroquímico referido al potencial de reducción de hidrógeno, o se puede expresar en valores de una escala física referida al potencial eléctrico del electrón en el vacío. Estas dos escalas se relacionan a través de los valores de energía del par redox H^+/H_2 . Éste par tiene un valor en la escala de potencial redox de 0 V vs SHE, y el mismo tiene una energía en escala física que se ha calculado entre $-4,43eV^5$, $-4.48 eV^6$ y $-4.73 eV^7$.

El segundo y tercer paso en el mecanismo son la separación de cargas y la migración de las mismas hacia los sitios de reacción en la superficie del semiconductor. Cuando se realiza la fotocatalisis, el compuesto semiconductor está en contacto con una solución electrolítica, y debido a la interacción entre las dos fases se origina un campo eléctrico dentro de la partícula fotocatalizadora, el cual propicia la separación de cargas. La magnitud del campo eléctrico depende de la diferencia de potencial electroquímico de cada fase, o visto de la forma física, depende de la diferencia de energía de Fermi entre las fases. Esta diferencia tiene un efecto directo en la eficiencia del proceso: mientras más grande sea la magnitud del campo, se obtiene una mejor separación de cargas, favoreciendo que un mayor número de excitones generados sean capaces de ser localizados en los sitios de reacción de la superficie del catalizador.

El último paso es la reacción de transferencia de carga en la superficie del compuesto, éste depende principalmente del área, la estructura de la superficie, y los estados superficiales del compuesto. El tipo de superficie que se genera depende, en mayor medida, de las condiciones de síntesis en las que se obtuvo el compuesto, si se produce una superficie grande se obtiene un mayor número de sitios activos para la reacción, pero al mismo tiempo, se producen más defectos que pueden tener un impacto negativo en la eficiencia del proceso al favorecer la generación de sitios para la recombinación del par hueco/electrón.

Existen distintas configuraciones para un sistema que realiza un proceso fotocatalítico. De forma general se pueden separar en dos categorías:

La primera consta de un electrodo en una celda electroquímica convencional, en la cual se ilumina al electrodo de trabajo (compuesto semiconductor) para llevar a cabo una reacción, como se muestra en la Figura 4, se produce la fotólisis al irradiar óxido de titanio con luz ultravioleta².

La segunda manera de construir un sistema fotocatalítico es suspender las partículas del semiconductor en solución, en este caso la partícula actúa simultáneamente como ánodo al igual que como cátodo en su superficie, realizando la reacción sin necesidad de un electrodo auxiliar, o de un potencial externo (como se muestra en la Figura 2 para la reacción de fotólisis)¹.

Ambas posibilidades presentan ventajas y desventajas, con la principal diferencia de que en el caso de la suspensión, los productos formados deben ser separados en un paso posterior a su generación. A diferencia de la celda fotoelectroquímica, en la que los productos pueden separarse fácilmente al separar la celda en dos semiceldas conectadas con un puente iónico. Sin embargo resulta más sencillo y escalable el caso de la suspensión, ya que la construcción de una implementación industrial requiere de menos componentes que pueden ser menos complejos (solución electrolítica y partículas del fotocatalizador). La desventaja de este último procedimiento es que implica una metodología de separación de gases (H_2 y O_2) que puede requerir de membranas selectivas o de recursos criogénicos.

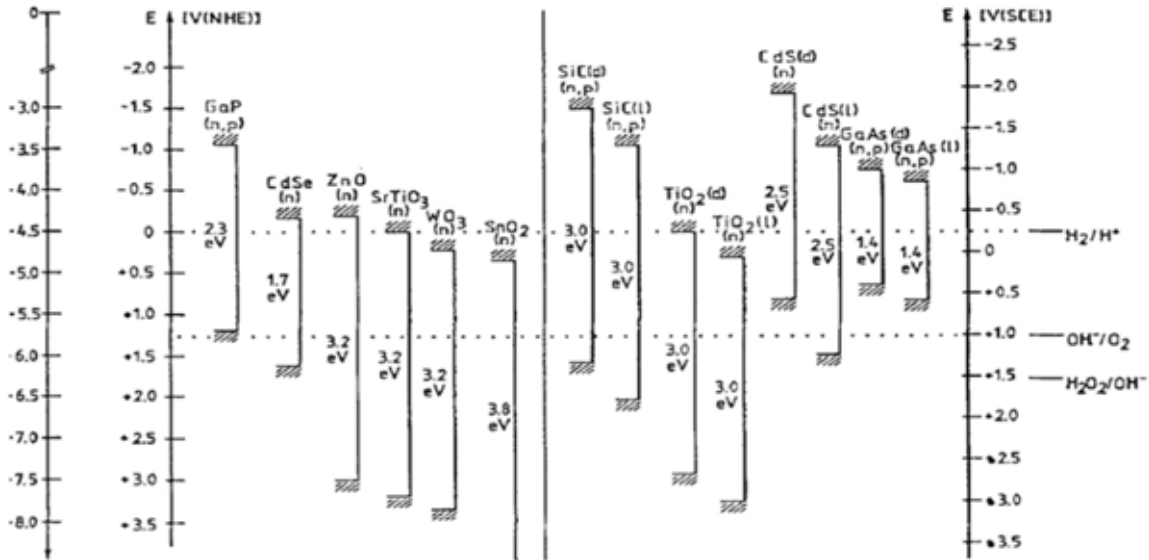


Figura 3. Posición de los bordes de las bandas contra una escala de potencial físico y una escala de potencial electroquímico de distintos compuestos semiconductores.

A pesar de que existen reportes en la literatura que dan cuenta de sistemas fotocatalíticos capaces de producir hidrógeno que operan con radiación del espectro visible de la luz solar⁸⁻¹⁰, las eficiencias en la fotoconversión son mucho menores y distan mucho de la que exhiben algunos sistemas con base en óxido de tántalo, por ejemplo KTaO_3 ¹¹. Desafortunadamente, aún no se ha encontrado un compuesto fotocatalizador que pueda aprovechar la mayor parte del espectro visible (band gap menor a 3eV), con potencial electroquímico en los bordes de las bandas adecuado para la fotólisis, y además, resistente a la autocorrosión³. Donde la autocorrosión es un proceso de degradación del material fotocatalizador, que se debe a que el potencial de oxidación del mismo material es menor que el de las especies que se intentan oxidar mediante la fotocatalisis.

Debido a las características requeridas para tener un buen fotocatalizador, se han estudiado diferentes enfoques que intentan eliminar o disminuir las restricciones que se presentan en un sistema fotocatalítico. Un ejemplo muy importante lo constituye la celda Grätzel¹², un tipo de celda fotoelectroquímica, en la que se utiliza una película de TiO_2 impregnada de un pigmento sensibilizante y una solución de I^-/I_2 , en la cual el par

rédox del electrolito se regenera y el efecto neto es una corriente entre los electrodos. También se ha hecho uso de cocatalizadores para un fotocatalizador disperso, ya sea impregnando un metal^{3,11,13,14} o sensibilizando con un pigmento¹⁵⁻¹⁷, e inclusive, usando dos fotocatalizadores acoplados que aprovechen distintos intervalos del espectro (configuración que se conoce como esquema Z¹⁸).

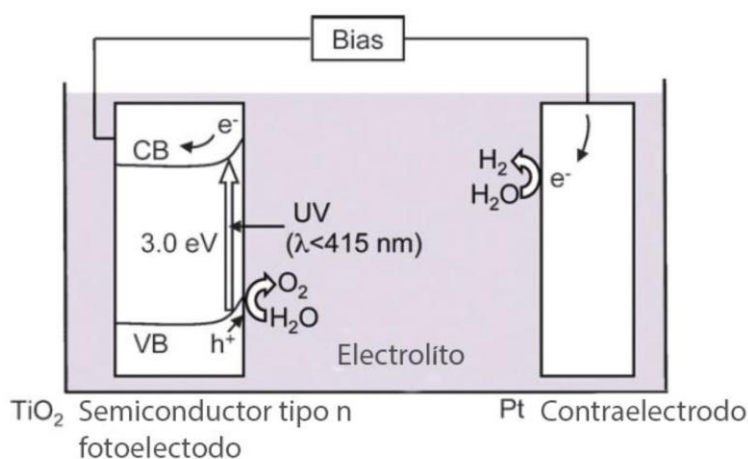


Figura 4. Celda fotoelectroquímica de TiO_2 para la fotólisis de agua.¹

La fotocatalisis se puede aplicar a una amplia variedad de reacciones, en las cuales, a partir del aprovechamiento de energía luminosa se obtienen productos químicamente más energéticos que los reactivos, es decir, procesos en los que el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción es positivo, análogo al caso de la fotosíntesis¹. Dentro de las reacciones que se han estudiado está la fotólisis^{1,3}, la reducción de dióxido de carbono a compuestos orgánicos simples¹⁹ (e.g. metano, metanol), la degradación de contaminantes orgánicos^{16,20}, e inclusive, reacciones orgánicas más complejas como condensaciones, isomerizaciones y polimerizaciones²¹. Esta gran versatilidad de la fotocatalisis heterogénea genera el interés de entender fundamentalmente el proceso fotocatalítico; no solo por su aprovechamiento como fuente de energía, sino por el gran número de aplicaciones potenciales.

Hidrógeno como vector energético

La idea de usar al hidrógeno como un vector energético no es novedosa, se ha discutido sobre su viabilidad desde principios del siglo veinte, y en torno de éste se han generado estudio amplios en lo que ahora se denomina "Economía de Hidrógeno"²². La propiedad más atractiva de un sistema fotocatalítico es la posibilidad de aprovechar la energía solar para convertirla en energía química almacenable, que a diferencia de otros métodos como los fotovoltaicos y concentradores solares, requiere de un siguiente paso para poder almacenarla. Esta transformación posterior conlleva una pérdida de la energía aprovechable, que se traduce en una disminución de la eficiencia global del sistema, y que en un contexto industrial significa un incremento en los costos al requerir de sistemas adicionales. La idea de poder producir hidrógeno gaseoso a partir de energía solar es muy atractiva, sin embargo el hidrógeno como combustible tiene desventajas importantes frente a los combustibles fósiles: tiene un mayor costo de producción, la relación energía-volumen es 4 veces menor aproximadamente contra gasolina²², y la principal desventaja es que no se conoce aún una forma viable de almacenarlo en estado gaseoso^{22,23}. En lo que refiere a este último punto, los reportes sobre almacenamiento de hidrógeno parecen apuntar en el sentido de que la única forma viable de almacenarlo, es por medio de materiales microporosos^{22,24}. No obstante, debido al agotamiento de los combustibles fósiles y el efecto sobre el ambiente, su potencial uso como combustible es cada vez más viable. Adicionalmente, el hidrógeno al ser un combustible libre de contaminantes, y a su fácil intercambio entre generación y utilización, se propone su utilización como un intermediario universal entre la energía total que se produce hasta el usuario final que la consume. Aún con los inconvenientes que implica el almacenamiento y la movilización del hidrógeno, existen parámetros importantes que hacen que este gas sea muy competitivo frente a otras implementaciones para el uso de energía alternativa; como pueden ser las celdas combustibles o las baterías de alto rendimiento²⁵. En la Figura 5 se muestra un esquema de cómo puede generarse el intercambio entre energía producida con la energía consumida, usando al hidrógeno como un puente capaz de transportar y almacenar dicha energía.

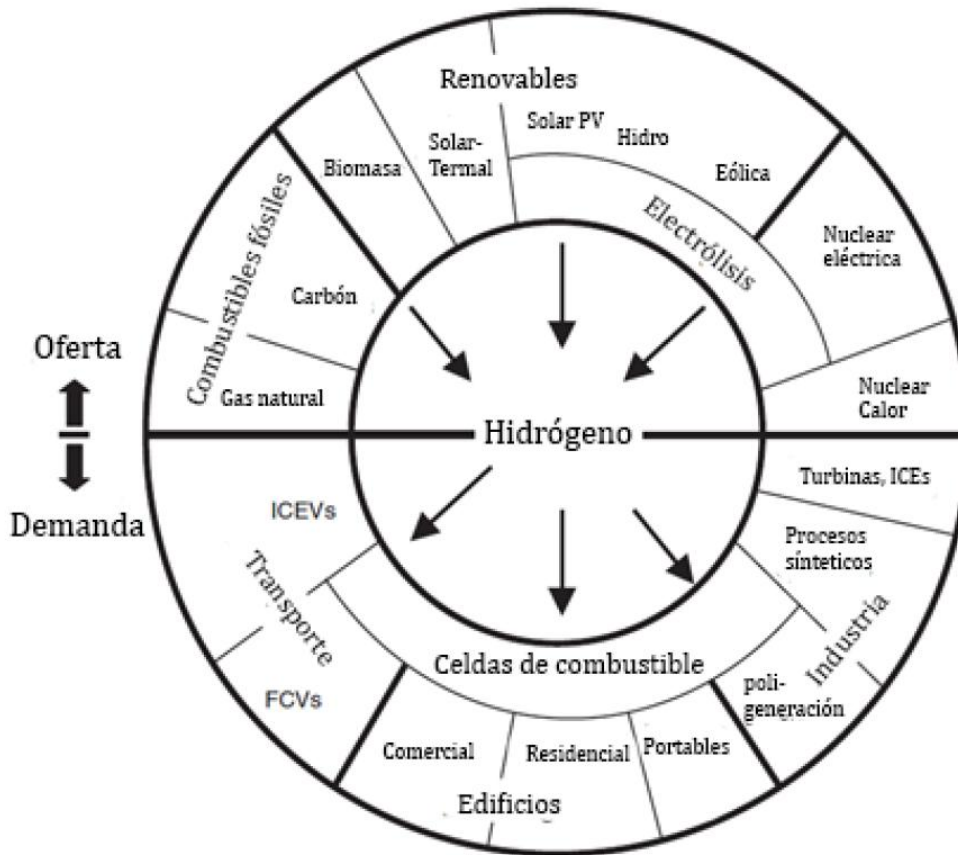


Figura 5. Esquema de producción y aprovechamiento de hidrógeno como vector energético²²

Antecedentes

En esta sección se presentan la teoría y los modelos que comprenden el tema de este estudio. Se hace énfasis en los conceptos importantes, pretendiendo realizar una exposición introductoria de los temas pertinentes, sin adentrarnos en la complejidad que se puede alcanzar cuando se estudia exhaustivamente cada uno de los conceptos de los que depende el tema de estudio. Se comienza con exponer de manera resumida las propiedades eléctricas de un semiconductor, lo cual permite entonces abordar la siguiente sección. También se presentan las principales diferencias entre un semiconductor y un metal cuando entran en contacto con un electrolito. Finalmente, se continúa con la exposición de los modelos que permiten caracterizar electroquímicamente a un semiconductor, y en consecuencia, estudiar la fotocatalisis de una manera más amplia con un planteamiento fisicoquímico del fenómeno.

La estructura tipo pirocloro

La estructura pirocloro, con una fórmula general $A_2B_2O_7$ se puede describir como una superestructura derivada de la fluorita (MO_2), con una deficiencia ordenada de aniones. La estructura tipo pirocloro presenta una fase cristalina cúbica, con un grupo espacial $Fd3m$ ²⁶. En un pirocloro con aniones oxígeno, el catión A se encuentra en una posición 16d, con una coordinación de 8; el catión B se encuentra en una posición de Wyckoff 16c, con una coordinación 8. Para los aniones se tiene que, cuando la estructura es altamente ordenada, el anión O tiene en una posición 48f con coordinación 4, y existe dentro de la celda una posición 8a vacía.

De acuerdo a la fórmula general $A_2B_2O_7$ los pirocloros pueden presentar cationes con diferentes estados de oxidación, catión A en estados +1 a +4, y cationes B +3 a +5, respetando la condición de electroneutralidad. Esta flexibilidad química y estructural da lugar al estudio de compuestos que presentan esta fase en diversos campos: catálisis²⁷, ferroeléctricos²⁸, frustración magnética^{29,30}, luminiscencia³¹, conductividad iónica³², y fotocatalisis^{33,34}, entre otros. La estabilidad de la fase pirocloro depende de la relación entre los radios iónicos de los cationes, y se ha calculado teóricamente que intervalo de estabilidad de la relación entre los radios se encuentra en $1.46 < r_A/r_B < 1.78$ ³⁵.

Átomo	Posición de Wyckoff	Posición atómica		
		x/a	y/a	z/a
A	16d	0.5	0.5	0.5
B	16c	0	0	0
O	48f	0.425	0.125	0.125
O	8a	0.125	0.125	0.125

Tabla 1. Posiciones atómicas y cristalógicas de la estructura tipo pirocloro (grupo espacial $Fd\bar{3}m$).

El pirocloro comparte estequiometría con la estructura tipo weberita, que de igual manera se puede describir como una superestructura derivada de la fluorita. Ambas estructuras presentan la misma coordinación para sus cationes A y B, estas estructuras están muy relacionadas. La diferencia entre ellas radica en la forma en que distribuyen los cationes A y B dentro de la red. Ambas estructuras presentan una subred de cationes, similares a las que presenta la fluorita en el plano (111); en el pirocloro son paralelas al plano (111) y en la weberita son paralelas al plano (011). El apilamiento de las capas de cationes es diferente para cada estructura, lo que da paso a la formación de diferentes tetraedros formados entre las capas de cationes, con tres tipos de tetraedro por estructura. En la weberita se obtienen los tetraedros A_3B , AB_3 y A_2B_2 ; en el pirocloro se tienen los tetraedros A_4 , B_4 y A_2B_2 ³⁶.

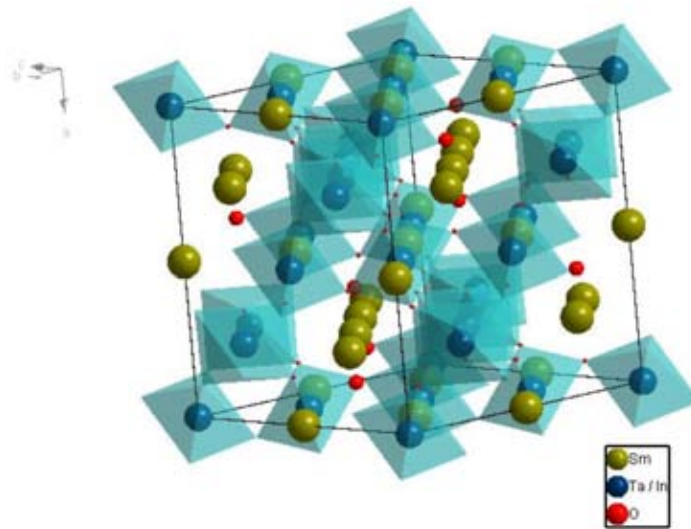


Figura 6. Celda unitaria del compuesto Sm_2InTaO_7 , que presenta una estructura tipo pirocloro.

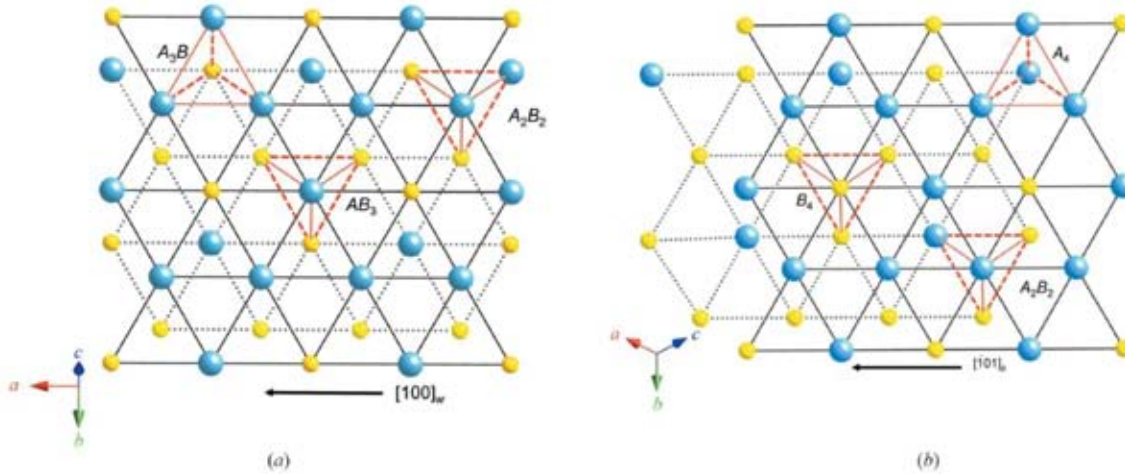


Figura 7. Apilamiento de capas de cationes para estructuras tipo a) weberita b) pirocloro³⁷.

El presente estudio se enfoca en el compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ (y compuestos derivados del mismo) que presenta una fase cristalina tipo pirocloro. Se ha reportado que este compuesto presenta actividad fotocatalítica bajo radiación del espectro visible, y una band-gap de 2.8 eV. Este ancho de banda reportado por Tang³³ es congruente con una actividad fotocatalítica en el espectro visible, e implica una transición electrónica directa en la generación del excitón. En cambio, en nuestro grupo de investigación³⁸, al igual que en el grupo de Torres-Martinez³⁴ se ha encontrado que el band gap tiene un valor de 3.7 eV a 3.9 eV, y se sugiere una transición electrónica indirecta al incidir radiación electromagnética sobre el mismo. Todas las determinaciones se realizaron mediante la espectroscopia de reflectancia difusa, usando la aproximación de Kubelka-Munk. Cabe mencionar que en la investigación realizada por el grupo de investigación se observa un aumento en la absorción en un intervalo de 420 a 480 nm; así, los resultados del estudio previo no son prueba de que el compuesto no pueda presentar actividad fotocatalítica en el espectro visible. Debido a estas discrepancias resulta interesante continuar con una caracterización más extensa de este compuesto.

Propiedades electrónicas en sólidos

Teoría de bandas

Para describir el comportamiento eléctrico de los sólidos cristalinos se utiliza un modelo muy útil conocido como la teoría de bandas³⁹, la cual permite definir la diferencia entre metal, aislante y semiconductor. En un átomo individual los electrones se distribuyen con energías definidas y cuantizadas, dependiendo del nivel energético en el que se encuentren en el átomo. Para el caso de un sólido, al encontrarse en un estado condensado, las interacciones con los átomos que lo rodean son más fuertes y la participación de los electrones y la existencia de un potencial periódico (de los núcleos) en estas interacciones se vuelve más importante, particularmente cuando se presentan enlaces covalentes en la red cristalina. La Figura 8, ejemplifica los niveles energéticos ocupados para un átomo neutro de sodio, luego la distribución de niveles que presentan dos átomos juntos, y finalmente los niveles para N átomos agrupados en un sistema condensado. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico, entonces, existen energías ligeramente diferentes para los electrones en un sólido, ya que existe una interacción entre átomos. Cuando se tiene un cristal de N número de átomos, la energía de los distintos niveles electrónicos tiene valores tan cercanos que la descripción cuántica se puede tratar como una función continua a la cual se denomina "banda".

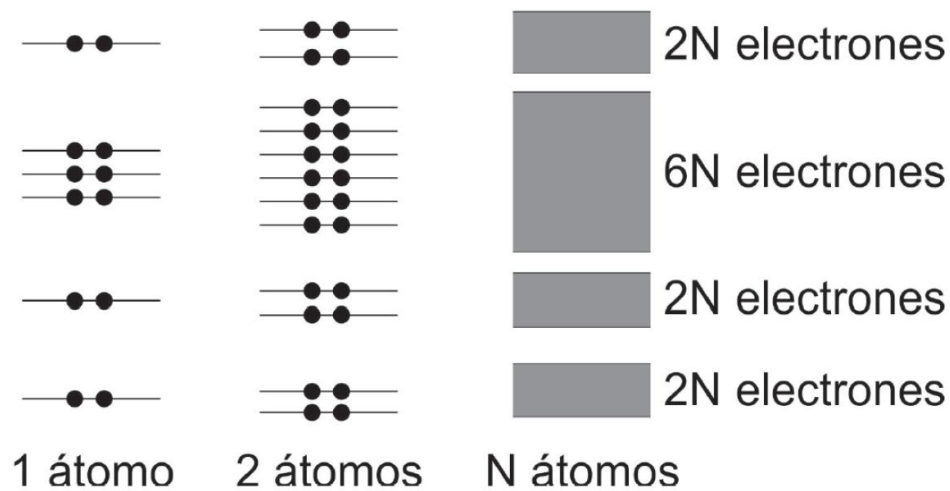


Figura 8. Representación de niveles energéticos para átomos de sodio.

Al igual que para un átomo, en un cristal los niveles o bandas se van llenando de electrones desde el menor nivel de energía y así progresivamente en valores de energía. Por lo tanto, se tiene que el nivel más alto de energía ocupado se le conoce como banda de valencia, y el menor nivel de energía desocupado se conoce como banda de conducción. Estas dos bandas son útiles al momento de definir la diferencia entre un metal, y un aislante. Un metal presenta la banda de valencia y la banda de conducción traslapadas, lo cual permite el libre movimiento de electrones en el cristal y le da la cualidad de conductor eléctrico a los metales. Para los metales no existe la necesidad de definir una brecha energética ya que las bandas están colapsadas. Para los aislantes, por el contrario, se tiene una separación entre estas bandas por valores de energías prohibidas, conocido como brecha energética o "band gap", el cual no permite la libre promoción de electrones entre los estados de valencia y los estados de conducción. Este impedimento será más importante mientras más amplia sea la brecha que separa a estos estados. En el caso de los semiconductores se tiene una brecha energética menos importante en magnitud que para los aislantes, lo que permite que mediante una energía externa (electromagnética, térmica) se pueda promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dándole la capacidad de conducción eléctrica al compuesto.

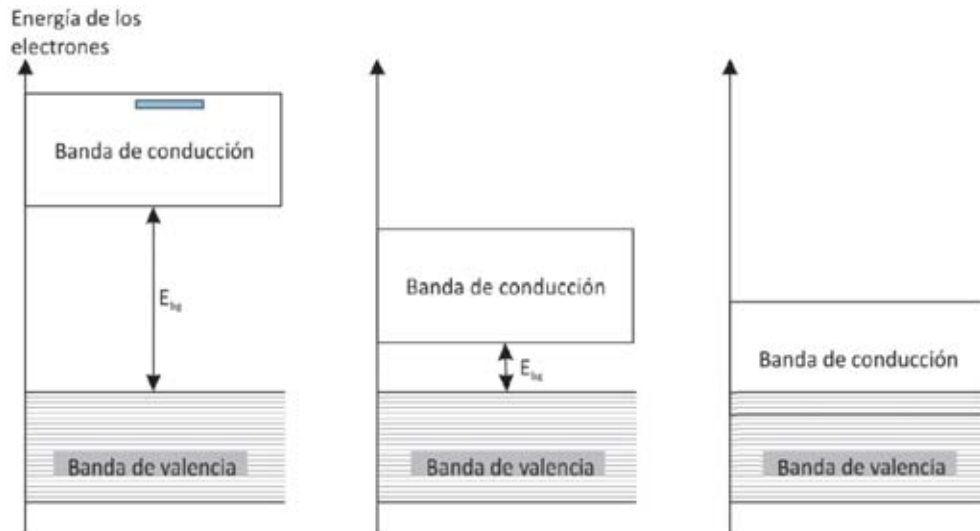


Figura 9. Representación de las bandas de conducción y de valencia izquierda a derecha para: un aislante, un semiconductor, y un metal.

Dopaje en semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo con el carácter de los portadores de carga mayoritarios en: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel que no presenta impurezas que afecten la distribución de electrones dentro del cristal, y que además, cuando se encuentre a 0 K todos los electrones se encontrarán ocupando la capa de valencia; y la banda de conducción se encontrará completamente vacía, con un potencial electroquímico (de la función de Fermi) a la mitad de la brecha. Algunos ejemplos son los semiconductores elementales como silicio (Si) y germanio (Ge), o los compuestos como el antimonio de indio (InSb) y el arseniuro de galio (GaAs)⁴⁰. En los semiconductores, cuando se promueve a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se deja en la banda de valencia una ausencia de electrón o un hueco electrónico (h^+), que en la mayoría de los casos puede ser tratado como una partícula con las mismas propiedades eléctricas que un electrón pero con carga positiva. Los semiconductores intrínsecos presentan el mismo número de huecos como de electrones, cuando estos son promovidos, y a estas partículas se les denomina portadores de cargas (ni).

Por otra parte, un semiconductor extrínseco no tiene una equivalencia numérica directa entre electrones y huecos como portadores de cargas. Para lograr esto se requiere añadir

impurezas a un semiconductor intrínseco, con el fin de aumentar la concentración de alguno de los dos tipos de portadores de carga. El proceso por el cual se añaden impurezas controladas a un compuesto se le conoce como dopaje y existe una gran cantidad de métodos diversos para lograr este fin. Las impurezas agregadas pueden presentar dos comportamientos sobre la concentración de portadores de carga en el compuesto: aquellas que aumentan la cantidad de electrones en la banda de conducción (impurezas donantes) o aquellas que disminuyen la cantidad de electrones en la banda de valencia, aumentando la cantidad de huecos electrónicos como portadores de carga (impurezas aceptoras). Esta denominación obedece a la vecindad de estos nuevos estados introducidos por los dopantes, unos están más cerca de la banda de valencia (aceptores) y otros más cerca de la banda de conducción (donantes). Dependiendo del tipo de impurezas se puede clasificar a un semiconductor extrínseco como "tipo n" cuando la impureza es donadora y "tipo p" cuando la impureza es aceptora. En la Figura 10 se ejemplifica el efecto del dopaje sobre una red de germanio. Para el tipo n se dopa con arsénico para aumentar la concentración de electrones como portadores de carga. En el segundo caso, semiconductor tipo p, se dopa la red con átomos de indio para generar huecos electrónicos como portadores de carga.

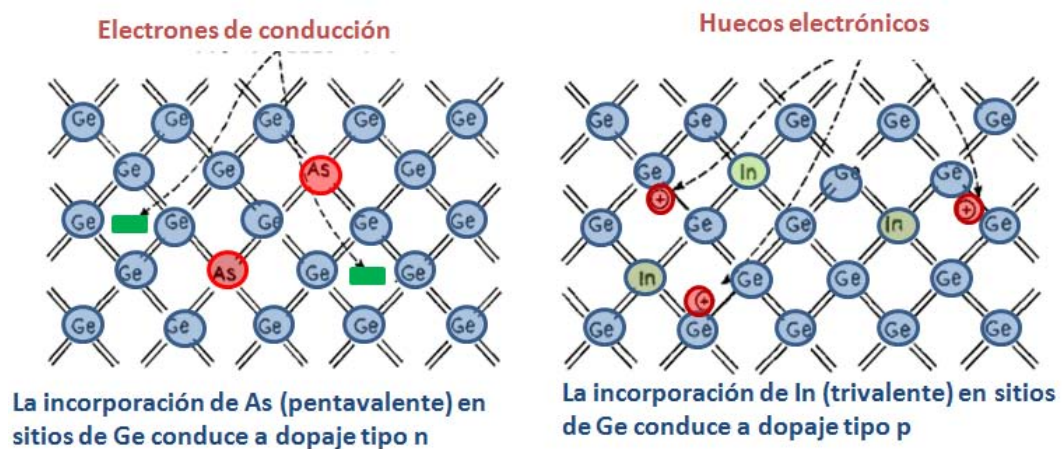


Figura 10. Dopaje de semiconductores tipo n y tipo p.

Electroquímica en semiconductores

Interfase semiconductor-electrolito

Cuando se trata de un electrodo metálico, existen condiciones básicas que lo hacen distinto de un semiconductor, la principal diferencia tiene que ver con la definición de la teoría electromagnética clásica; en un metal la única región en la que puede existir acumulación de carga es la superficie y en cualesquiera dos puntos del bulto de un metal no puede existir diferencia en el potencial eléctrico porque el campo eléctrico esta cancelado⁴¹. Como ya se mencionó, un metal presenta una alta conductividad eléctrica debido a que la banda de conducción y la banda de valencia se traslapan, lo cual le confiere una concentración de electrones de alta movilidad que pueden conducir una corriente a través del material. En un semiconductor la concentración de portadores de carga que se pueden mover es de varios órdenes de magnitud menor que la de un metal, ya que el número de portadores de carga que existen dependen de la excitación térmica de electrones de la banda de valencia. Por lo tanto, a una temperatura baja como la del ambiente, la concentración de electrones capaces de moverse en el semiconductor es pequeña, lo que se traduce en una conductividad pobre pero, no tan baja como la de un aislante. Además, a diferencia de un metal, existen dos tipos de portadores de carga para un semiconductor: electrones y huecos electrónicos.

Cuando se pone en contacto un semiconductor con un electrolito, el sistema debe equilibrarse energéticamente, debido a que los electrones de cada fase tienen una energía potencial diferente. El equilibrio se consigue mediante una transferencia de carga hasta que el potencial electroquímico de la interfase se iguala. En un semiconductor se puede definir qué potencial electroquímico del promedio de los electrones es igual a la energía de Fermi, y en el caso de un sistema rédox la energía de los electrones es igual al potencial electroquímico del sistema; es decir la energía media entre los estados donadores y los estados aceptores de electrones. Es posible establecer entonces que el potencial electroquímico en una fase α es igual a la energía de Fermi de dicha fase⁴²(ecuación 3).

$$E_F^\alpha = \mu_e^\alpha = -e\Phi^\alpha \quad (3)$$

donde E_F^α es la energía de Fermi en una fase α , μ_e^α es el potencial electroquímico de la fase α , e es la carga del electrón en Coulombs, y Φ^α es el potencial eléctrico de la fase.

La energía o potencial electroquímico de una solución, a diferencia de aquella definida por los estados energéticos en un sólido, depende del equilibrio entre especies reductoras (estado ocupado) y las especies oxidantes (estado vacío). De acuerdo con el equilibrio que se presenta en todos los sistemas rédox (ecuación 4), su comportamiento se describe mediante la ecuación de Nernst (ecuación 5). El comportamiento de un par rédox se ejemplifica mediante el equilibrio en el par Fe^{2+}/Fe^{3+} , éste presenta un potencial estándar de $E^0=0.77$ V vs ENH⁴³, cuando cada ión tiene una actividad igual a la unidad en la solución. Los iones en solución son más estables cuando se encuentran dentro de una capa de solvatación expresada como el complejo $Fe[(H_2O)_6]^{2+}$ y $Fe[(H_2O)_6]^{3+}$.

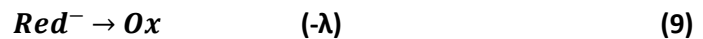
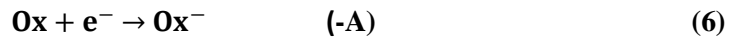


$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

Donde E es el potencial rédox, E^0 es el potencial normal, R es la constante de gas ideal, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones involucrados en la reacción a_{ox} es la actividad del oxidante, y a_{red} es la actividad del reductor.

Si el par se coloca en solución con una especie reductora, por ejemplo hidrógeno gaseoso, ocurrirá una reacción de transferencia de carga espontánea, en la que el hidrógeno cede un electrón y se oxida a H_3O^+ , y el ión $Fe[(H_2O)_6]^{3+}$, que acepta ese electrón se convierte en $Fe[(H_2O)_6]^{2+}$. La distancia promedio entre la molécula de agua y el ión Fe es diferente dependiendo de su estado de oxidación, por lo tanto, después de la transferencia de carga debe existir un paso siguiente en el cual el complejo se reorganiza para que la distancia de enlace alcance el valor de equilibrio para el ión $Fe[(H_2O)_6]^{2+}$, lo cual significa un cambio en

la energía libre debido al cambio en la configuración estructural. Lo anterior se ejemplifica con las dos ecuaciones siguientes (6 y 7), en donde la energía requerida para la transferencia electrónica es igual a la energía de ionización A (con signo negativo) del ion de hierro, y la segunda ecuación donde se requiere de la energía de reorganización de la capa de solvatación λ . De igual manera, cuando ocurre la reacción de oxidación, el ión $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ libera un electrón para convertirse en $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ecuación 8), y del mismo modo debe existir un paso posterior en el cual se reorganiza la estructura (ecuación 9).



Si consideramos las cuatro ecuaciones anteriores como un ciclo energético, es claro que el cambio total de energía es cero (ecuación 10). Tomando esto en cuenta, se puede demostrar que la energía promedio para los electrones, en forma de la energía de Fermi de la solución, está dada por la ecuación 11 y se ilustra en la Figura 11.

$$I^0 - \lambda - A - \lambda = 0 \quad (10)$$

$$E_F = -I^0 + \lambda = -A - \lambda \quad (11)$$

Donde E_F es la energía de Fermi, I^0 es la energía de ionización para la especie, A es la afinidad electrónica, y λ es la energía de reorganización estructural.

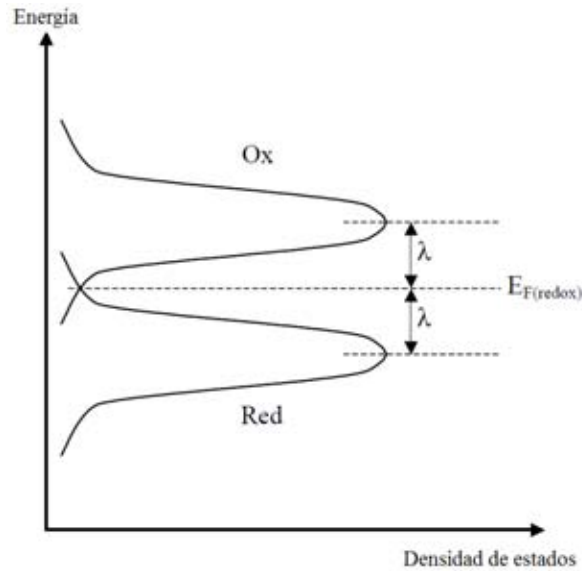


Figura 12. Distribución de la energía de la capa de solvatación en solución para un par redox.

Como ya se mencionó, cuando la superficie de un semiconductor entra en contacto con una solución debe haber una transferencia de carga para igualar los potenciales electroquímicos de los electrones en ambas fases y llegar al equilibrio. En consecuencia, se genera una acumulación de cargas de signo contrario para cada fase en la interfase (Figura 13), dando paso a la formación de una región de carga espacial en el semiconductor y a una doble capa en el electrolito. La generación de una región de carga espacial en el semiconductor se presenta también en la interfase de las uniones metal/semiconductor a las que se conoce como barreras Schottky⁴⁴. El comportamiento de ambas interfases, ya sea metal/semiconductor o electrolito/semiconductor, es similar y se puede describir con el mismo modelo de una barrera Schottky. El espesor de la región de carga espacial, denotado por W en la ecuación 14, depende de la concentración de donadores o aceptores (N_D para los tipo n y N_A para los tipo p), y de la caída de potencial entre el bulto y la superficie $V_B = \phi_s - \phi_b$. En un metal, la concentración de portadores de carga es de varios órdenes de magnitud mayor que en un semiconductor, por lo tanto, el espesor de la región donde se acumula carga es normalmente de 0.1 a 10 Å, lo que significa que la carga solo se presenta en la superficie, en cambio, para un semiconductor la región de carga espacial ocupa un espesor de entre 10 a 100 nm, lo que significa una concentración de portadores de carga dos o tres órdenes de magnitud menor que en un metal⁴⁵.

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_B}{eN_A} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Donde W es el espesor de la región de carga espacial dentro del semiconductor, V_B es el potencial de banda plana, $\epsilon\epsilon_0$ es la permitividad eléctrica del semiconductor, N_A es la concentración de donadores, y e es la carga del electrón en Coulomb.

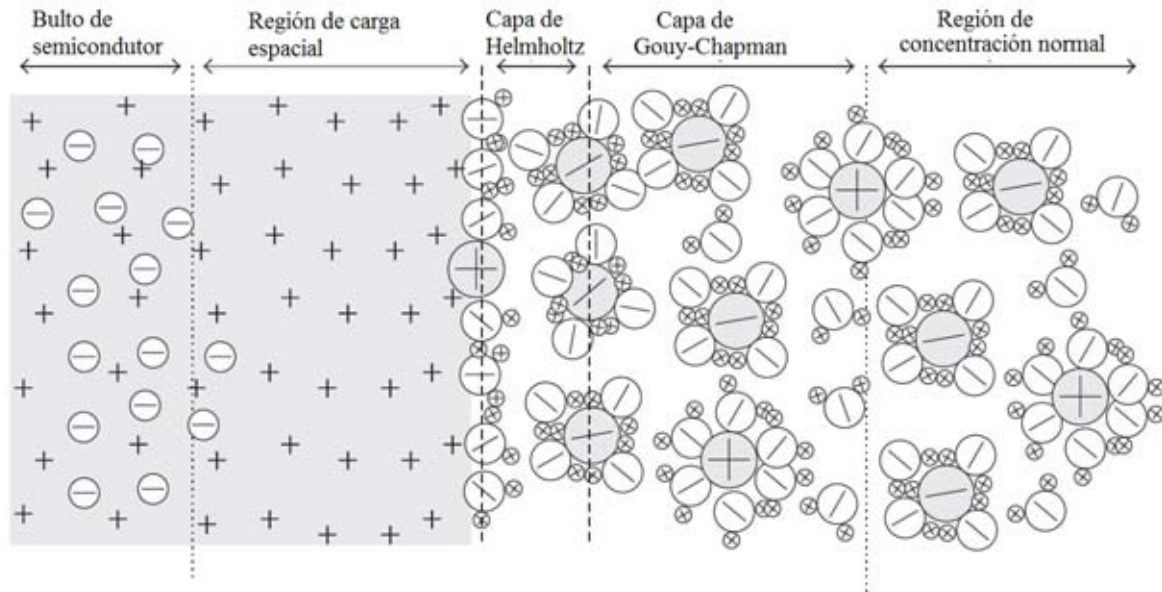


Figura 13. Distribución de carga en la interfase semiconductor/electrolito.⁴⁶

En la Figura 14, se muestra la formación de una capa de agotamiento para un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p. Como se ilustra, antes de entrar en contacto el semiconductor tiene el mismo potencial a través de todo su espesor, y la energía de Fermi es diferente a la de la solución. Una vez que se ponen en contacto el semiconductor y electrolito, ocurre una transferencia de carga y se forma una región de carga espacial en el semiconductor; la carga acumulada en la región de carga espacial genera un campo eléctrico dentro del semiconductor, el cual se puede expresar como un cambio en el potencial entre el bulto y la superficie $V_B = \phi_s - \phi_b$. En consecuencia, se observa un cambio en la energía de los bordes de la banda de conducción y de valencia en la superficie, que se puede ver como un doblamiento de las bandas en un diagrama de

energía contra posición en la Figura 14 (una dimensión). Este doblamiento se puede entender como una barrera que limita la transferencia de carga en la interfase, cuyo valor aumenta con respecto a la posición desde el bulto hasta el máximo en la superficie de semiconductor. El tamaño de la barrera, expresado en valor de energía, es igual a la diferencia de energía entre el borde de la banda de conducción en el bulto y el borde de la misma banda en la superficie, esta diferencia expresada en forma de un potencial eléctrico se define como el potencial de banda plana V_B . En la Figura 14 solo se muestra la formación de la capa de agotamiento, que es solo uno de los tres casos posibles que puede presentar la región de carga espacial. El caso de la formación de la capa de agotamiento se presenta cuando la energía de Fermi del par redox está por debajo de la energía de Fermi del semiconductor tipo n, o por encima del nivel de Fermi para un semiconductor tipo p. Se le llama capa de agotamiento porque la transferencia de carga en la interfase electrolito-semiconductor disminuye la concentración de portadores de carga mayoritarios, en el caso del semiconductor tipo n se transfieren electrones del semiconductor al electrolito, para el tipo p se transfieren electrones del electrolito al semiconductor; en ambos casos la concentración de portadores de carga mayoritarios en la superficie disminuye como función del doblamiento de bandas y las especies donadoras o aceptoras se ionizan. El segundo caso es inverso al anterior, donde aumenta la concentración de portadores de carga mayoritarios y se forma una capa de acumulación. Este caso sucede cuando el nivel de Fermi del electrolito está por encima del nivel de Fermi en un semiconductor tipo n, y por debajo del nivel de Fermi de un semiconductor tipo p, en este caso, la concentración de portadores de carga mayoritarios aumenta y la región de carga espacial tendrá el mismo signo de carga que los portadores de carga mayoritarios. Finalmente, el último caso es la formación de una capa de inversión, en la cual la concentración de portadores de carga mayoritarios disminuye al mismo tiempo que aumenta la concentración de portadores de carga minoritarios, hasta llegar al punto en que la concentración de los portadores minoritarios sea mayor que los portadores mayoritarios originales, lo que da lugar a que la conducción se lleve a cabo por

huecos en la superficie de un semiconductor tipo n, y por electrones en la superficie de un semiconductor tipo p, efectivamente invirtiendo la forma de conducción eléctrica.

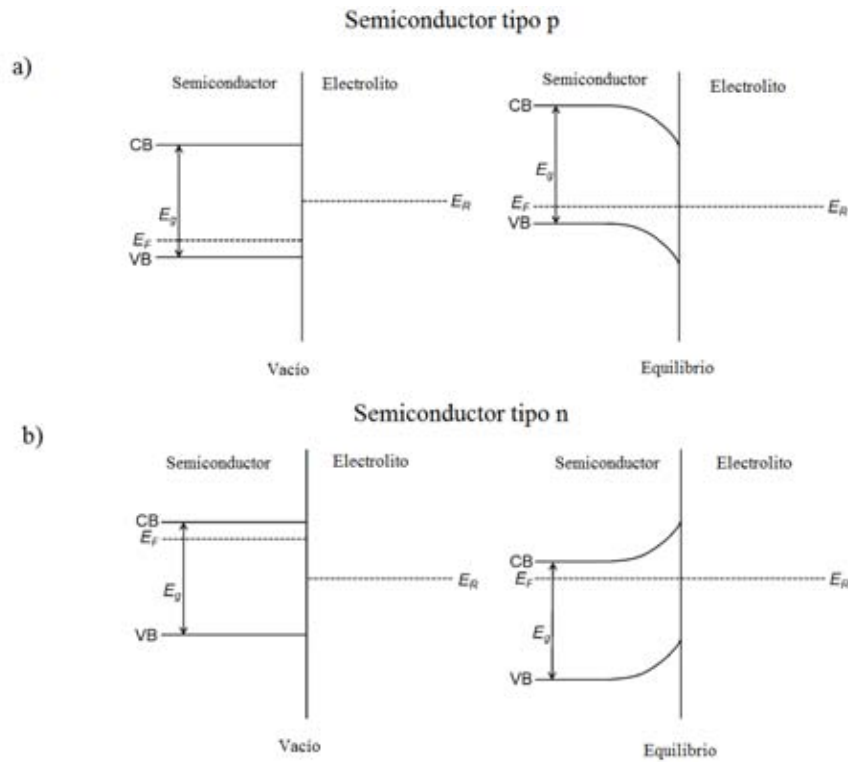


Figura 14. Formación de una capa de agotamiento para un semiconductor a) tipo p y b) tipo n.⁴⁶

Cada uno de los tres segmentos que conforman la interfase semiconductor-electrolito se puede modelar como un capacitor de placas paralelas, en el que los elementos se encuentran conectados en serie, como se muestra en la Figura 15; en esta figura C_{Sc} representa la capacitancia de la región de carga espacial, C_H la capacitancia de la doble capa de Helmholtz, y C_G la capacitancia de la capa difusa de Gouy-Chapman. Para la región de carga espacial se define la capacitancia en términos de la cantidad de carga almacenada en función del potencial eléctrico, ecuación 15. Se puede encontrar el valor de esta capacitancia resolviendo la ecuación de Poisson (ecuación 16), que proporcionaría la distribución de potencial como función de la distancia. Así, el valor de la capacitancia dependerá de la permitividad $\epsilon_r \epsilon_0$ del material, y de la densidad de carga $\rho(x)$ del mismo. En la región de carga espacial la densidad de carga depende de la concentración de

especies donadoras yceptoras que se encuentran ionizadas N_D N_A , y de la concentración de ambos portadores de carga $n(x)$ y $p(x)$, como se expresa en la ecuación 17, donde la diferencia de signos es debido al signo de la carga de cada una de las especies.

Al resolver la ecuación de Poisson se llega a la expresión general, que depende tanto del potencial aplicado, como de concentración de especies donadoras yceptoras, portadoras de carga^{45,47}.

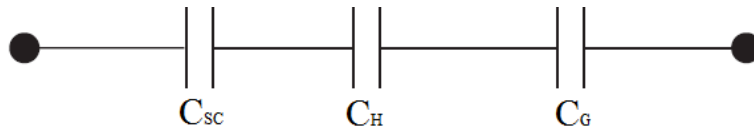


Figura 15. Circuito equivalente para la interfase semiconductor/electrolito.

$$C_{sc} = \frac{d|Q_{sc}|}{d\phi_{sc}} \quad (15)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (16)$$

$$\rho(x) = p(x) + N_D - n(x) - N_A \quad (17)$$

Cuando se aplica un potencial externo a un electrodo metálico, varía la carga superficial del mismo y cambia la cinética de reacción para una celda electroquímica. En cambio, cuando un electrodo semiconductor se somete a un potencial externo, varía la cantidad de carga almacenada en su interior y por lo tanto la extensión de la región de carga espacial, que se traduce en una variación en el doblamiento de bandas. Al aplicar un potencial externo al semiconductor se puede llegar a la condición en la que no exista un doblamiento de bandas, así, la región de carga espacial desaparece y el potencial en el bulto y la superficie tendrán el mismo valor; a esta condición se le conoce como potencial de banda plana y es análogo a tener el semiconductor en el vacío⁴⁵. Conocer los valores en

los que se presenta esta situación es muy importante ya que proporciona un indicio de la eficiencia del proceso fotocatalítico, y nos permite conocer la posición electroquímica de los bordes de las bandas; así podríamos conocer qué reacciones son posibles de llevar a cabo cuando se pretende usar un fotocatalizador para una reacción de transferencia de electrones en ausencia de un potencial externo que direcciona la reacción. El potencial de banda plana se aproxima al valor de la energía de Fermi del bulto del semiconductor. Al conocer este valor se pueden usar las ecuaciones 16 y 17 para encontrar el valor de la energía absoluta (escala física) y el potencial electroquímico ya sea de la banda de conducción o de la banda de valencia, dependiendo del tipo de portador de carga mayoritario presente en el semiconductor; en el caso de un semiconductor tipo n se usa la ecuación 18 para encontrar la energía de la banda de conducción, y en el caso de un semiconductor tipo p se utiliza la ecuación 19 para encontrar la energía de la banda de valencia. Finalmente, con el valor del band gap se puede determinar el valor del borde de la banda restante^{42,48}.

$$E_C = E_F + k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (18)$$

$$E_V = E_F + k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (19)$$

Donde E_V es la energía de la capa de valencia, E_C es la energía de la capa de conducción, E_F es la energía de Fermi, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura.

Ecuación de Mott-Schottky

En el caso particular en el que se presenta la formación de una capa de acumulación de carga para un semiconductor moderadamente dopado, la ecuación de Poisson se puede resolver y reducir a la ecuación 20 para semiconductores tipo n, y la ecuación 21 para semiconductores tipo p (la derivación de la ecuación se encuentra en el apéndice A). Esta ecuación se conoce como la ecuación de Mott-Schottky, y es de gran utilidad cuando se quiere caracterizar electroquímicamente a un semiconductor. Con este modelo se puede

obtener el valor del potencial de banda plana al medir experimentalmente el valor de la capacidad (capacitancia) diferencial de la región de carga espacial en función de un potencial externo; lo que se puede realizar haciendo uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica⁴⁹.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (20)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (21)$$

Donde C_{SC} es la capacitancia de la región de carga espacial, $\epsilon\epsilon_0$ es la permitividad eléctrica del material, e es la carga del electrón, N_D es la concentración de donadores y N_A es la concentración de aceptores, V es el potencial eléctrico aplicado, V_{fb} es el potencial de banda plana, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura.

En la construcción del modelo se hacen las siguientes suposiciones⁵⁰:

1. El electrolito y el bulto de semiconductor no presentan resistencia eléctrica.
2. No existen estados superficiales en el semiconductor.
3. La interfase es perfectamente bloqueante, no existe corriente faradéica.
4. No se presentan capas interfaciales, como puede ser una capa aislante en una interfase metal/semiconductor o la capa de Helmholtz en la interfase semiconductor/electrolito.
5. La permitividad eléctrica relativa es independiente de la frecuencia.
6. El semiconductor solo tiene un tipo de defecto electrónico, donadores completamente ionizados en el caso de semiconductores tipo n, y aceptores completamente ionizados, en el caso de semiconductores tipo p.
7. Los defectos están distribuidos homogéneamente.
8. La interfase semiconductor-electrolito es completamente plana e infinita en dos dimensiones.

Estas condiciones nacen de un modelo ideal, pero existen condiciones experimentales que permiten un buen grado de aproximación a las mismas. Se puede utilizar la relación de

Mott-Schottky si se controlan las condiciones experimentales que permitan una mejor aproximación a las condiciones que se mencionan anteriormente, aunque finalmente los resultados resultan muy sensibles, aún cuando un alejamiento de estas condiciones sea aparentemente “pequeño”. En nuestro caso las condiciones más importantes que se deben tomar en cuenta son la existencia de capas interfaciales, y la falta de una interfase completamente plana e infinita. Para resolver la primera condición, se modela a la doble capa de Helmholtz, y la de Gouy-Chapman como un sistema de capacitores conectados en serie, un capacitor por cada capa interfacial (como ya se expuso en la sección anterior). De manera experimental se utiliza un electrolito soporte en el sistema en una concentración mucho mayor que el electrolito activo, para asegurar que la capacitancia de la doble capa sea mucho mayor que la capacitancia de la región de carga espacial.

Espectroscopia de impedancia

La impedancia se define para un sistema eléctrico como la relación entre un estímulo eléctrico y su respuesta, cuando el estímulo varía con el tiempo; es decir la relación entre un potencial aplicado y la corriente generada como respuesta, o viceversa. La técnica más común para estudiar la impedancia de un sistema consiste en aplicar un potencial o una corriente que varía de forma sinusoidal y medir la magnitud de la respuesta (se mide la respuesta de la corriente eléctrica en caso de aplicar una diferencia de potencial o viceversa) y su desfase con respecto al estímulo asociado (ecuación 22). Dependiendo del desfase, la respuesta se puede asociar a distintos comportamientos eléctricos: cero desfase para fenómenos resistivos, negativo para capacitivos, y positivo para inductivos. Por lo tanto, cualquier propiedad intrínseca del sistema que afecte la conductividad, ya sea inherente al material o dependiente de la interfase, se puede estudiar mediante la espectroscopia de impedancia.

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t)}{I_m \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (22)$$

Cuando se estudian las propiedades eléctricas de cualquier sistema de interés, mediante la espectroscopia de impedancia, se requiere determinar la relación que existe entre las propiedades del sistema y la respuesta que se observa. Resulta muy útil hacer un modelo de respuesta en términos de uno o varios circuitos simples en los que se conjugan las variables de elementos de resistencia, capacitancia e inductancia. Sin embargo, esta relación puede llegar a ser compleja cuando se intentan modelar las propiedades en función del tiempo. Lo que se hace normalmente es usar transformaciones de Fourier para pasar de un problema dependiente del tiempo a uno dependiente de la frecuencia, como se muestra en la ecuación 23, donde $i = \sqrt{-1}$ es un número imaginario y $\omega=2\pi\nu$ es la frecuencia angular. El tratamiento matemático no se aborda en este trabajo, pero se puede encontrar una explicación detallada en las referencias ^{47,51} y ⁵². Así se obtiene una función compleja dependiente de la frecuencia que se puede representar como un vector en plano complejo (Figura 16). Al ser una variable compleja se puede separar en una parte real Z' y una parte imaginaria Z'' , de acuerdo a la relación de Euler (ecuación 25), y como ya se mencionó el desfase Φ dependerá del tipo de comportamiento que presente el sistema. Es importante mencionar que se deben cumplir tres condiciones para que sean válidos los resultados obtenidos:

-La primer condición es la **linealidad**, la relación entre estímulo y respuesta debe seguir una relación lineal de acuerdo a la ecuación 23, normalmente no se cumple esta condición cuando la señal de perturbación es muy grande; en el caso de un metal, cuando la amplitud del potencial supera el potencial térmico $V_T = \frac{k_B T}{e} = 25 \text{ mV}^{53}$.

-La segunda condición es **causalidad**, se respeta cuando la respuesta medida es consecuencia del estímulo aplicado solamente y no existe la generación de armónicos en la señal de respuesta⁵³.

-La tercera condición es **invariabilidad**. El sistema se debe encontrar en equilibrio durante el periodo de medición, normalmente no se cumple porque el sistema está reaccionando con el ambiente, por ejemplo, si se forma una capa de especies adsorbidas o existe una reacción electroquímica espontánea (como sucede en una celda galvánica).

$$Z(i\omega) = \frac{F[V(t)]}{F[I(t)]} = \frac{V(i\omega)}{I(i\omega)} \quad (23)$$

$$Z = Z' + iZ'' \quad (24)$$

$$Z = |Z| \exp(i\theta) \quad (25)$$

$$\text{Re}(Z') = |Z| \cos(\theta) \quad \text{Im}(Z'') = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (26)$$

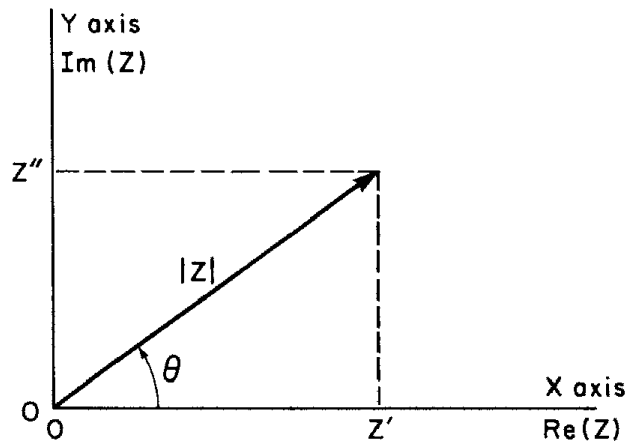


Figura 16. Representación de la impedancia como vector complejo.

La impedancia es solo una de cuatro formas principales para representar la misma propiedad, que de manera general se denomina imitancia. Existe también la admitancia Y , el modulo M y la constante dieléctrica compleja ϵ^{52} . Todas son variables complejas, la diferencia reside en la información que se puede observar fácilmente al representarlas en un gráfico. Todas están relacionadas entre sí, se puede obtener cualquiera a partir de otra⁵³. La impedancia medida puede descomponerse en las contribuciones de diferentes partes del sistema, esto se realiza en la práctica al representar procesos eléctricos como un circuito ideal equivalente al sistema de estudio. La impedancia tiene unidades de ohm, y debido a la linealidad, se puede dar un tratamiento a las contribuciones de la impedancia de acuerdo con las leyes de Kirchhoff (que finalmente, implican conservación de carga y conservación de energía en un circuito eléctrico). De esta manera se pueden

representar diversos sistemas como un circuito eléctrico de elementos ideales, los cuales representan las características eléctricas del sistema. Cuando la impedancia no presenta una parte imaginaria, entonces la respuesta es meramente resistiva (R) (ecuación 27), y el sistema se puede representar como un circuito donde solo existen resistencias ideales. Cuando existe un desfase entre la señal de estímulo y la respuesta, puede deberse a la presencia de un efecto capacitivo o uno inductivo en el circuito; entonces, la parte imaginaria de la impedancia se relaciona con elemento ideal (inductor o capacitor) como se muestra en la ecuación 28 para capacitancia (C), y en la ecuación 29 para inductancia (L).

$$\mathbf{Z(i\omega) = R} \quad \mathbf{(27)}$$

$$\mathbf{Z(i\omega) = \frac{1}{i\omega C}} \quad \mathbf{(28)}$$

$$\mathbf{Z(i\omega) = i\omega L} \quad \mathbf{(29)}$$

Una forma útil de analizar los resultados es construyendo un diagrama de la parte imaginaria contra la parte real de la impedancia, como se muestra en la Figura 17. A esta representación se le conoce como diagrama de Nyquist, y es la representación más común para analizar los espectros de impedancia. Normalmente, para tener una mejor noción de los resultados, se acompaña al diagrama de Nyquist con diagramas donde se representa la magnitud de la impedancia $|Z|$ contra la frecuencia lineal, y del ángulo de desfase contra la frecuencia, a ambos diagramas en conjunto se les conoce como diagramas de Bode. Como se muestra en la Figura 17, para un circuito que contiene una resistencia y un capacitor conectados en paralelo, se obtiene como resultado un semicírculo en el diagrama de Nyquist; en cambio para el mismo par de elementos pero ahora conectados en serie se obtiene una línea, y en el caso de que el circuito tenga solo resistencia se observa solamente un punto. Al sistema que se esté estudiando se le puede asociar un circuito equivalente, el cual represente mediante elementos de circuito las características y procesos del mismo. Una vez que se propone un circuito, el cual se cree representa la respuesta observada, se utiliza un ajuste de mínimos cuadrados complejos⁵⁴ (complex non linear least squares CNLS) para aproximar la respuesta de un circuito equivalente al

espectro obtenido experimentalmente. Al ajustarse se pueden extraer los valores de los elementos de circuito y así conocer las propiedades del sistema, siempre y cuando la elección del circuito se aproxime a las propiedades del sistema en cuestión. Esta parte es muy importante cuando se estudia un sistema, ya que una misma respuesta observada puede ser modelada por más de un circuito equivalente. Si se usan suficientes elementos en un circuito se puede modelar cualquier tipo de respuesta, por eso es importante poder asociar cada elemento de circuito a una contraparte real del sistema. Por lo tanto, es preferible caracterizar fisicoquímicamente al sistema lo suficiente como para poder determinar qué tipo de circuito puede ser relacionado con las propiedades del sistema de interés.

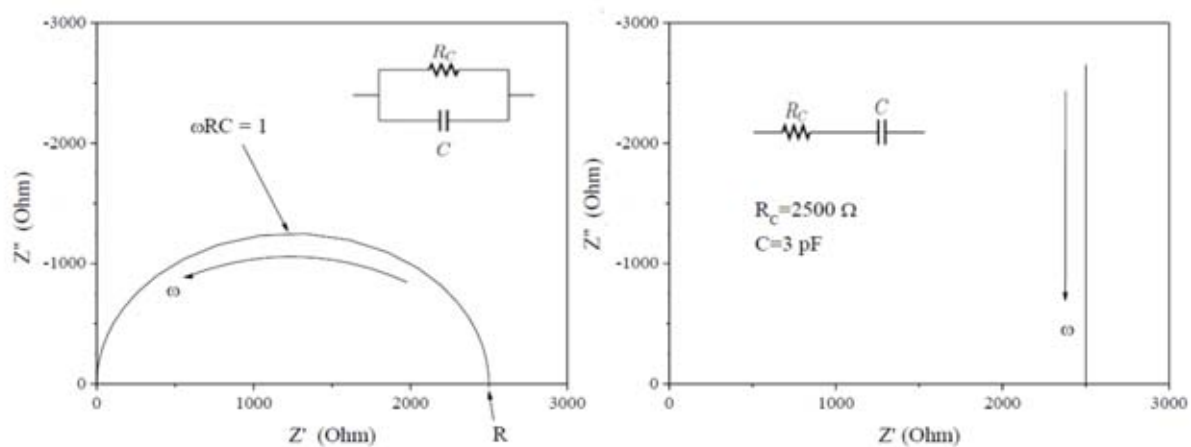


Figura 17. Diagramas de Nyquist para dos clases de circuitos RC, el primero en paralelo y el segundo en serie.

Planteamiento del problema

Uno de los intereses principales del grupo de investigación en el que se desarrolló el presente trabajo, es el estudio de la fotocatalisis heterogénea. Existen diferentes enfoques para abordar un estudio en fotocatalisis, uno es un enfoque en la síntesis y caracterización estructural de compuestos donde se espera presenten una respuesta fotocatalítica favorable, basándose en propuestas derivadas del estudio de características comunes que comparten familias de compuestos con buena actividad fotocatalítica; se han propuesto guías exhaustivas para la construcción de sistemas fotocatalíticos^{1,3}. Otro es evaluar la actividad fotocatalítica, esto consta de cuantificar los productos de reacción en función del tiempo, y de la longitud de onda e intensidad de la radiación aplicada. En el caso de la fotólisis de agua, y reacciones que generen productos gaseosos, la cuantificación se realiza comúnmente mediante cromatografía de gases^{1,55}. La mayoría de los estudios se enfocan en estos dos aspectos importantes de la fotocatalisis, pero para comprender de manera integral un sistema fotocatalítico, se requiere una caracterización más detallada tanto química como estructural y fisicoquímica. Existen, sin embargo, aspectos que normalmente se complican al implementar un método de estudio: ya sea al estudiar los mecanismos de reacción de las especies producidas, o el efecto de los estados superficiales y defectos, el efecto del tamaño de partícula. Estos estudios implican necesariamente el incorporar propiedades electroquímicas de la interfase semiconductor/electrolito, como se pretende en nuestro caso.

Una propuesta para abordar el estudio de la interfase es medir la propiedad que se conoce como potencial de banda plana. Como se menciona en los antecedentes, un semiconductor se encuentra en la condición de banda plana cuando se aplica un potencial eléctrico externo de tal manera que no existe un doblamiento de las bandas en su interfase, el semiconductor tiene el mismo potencial a través de todo su volumen al igual que como se encuentra en el vacío. El potencial de banda plana es una medida relativa de la magnitud del campo eléctrico generado dentro del semiconductor por efecto de la interacción con el electrolito, es decir, del doblamiento de bandas que resulta como consecuencia de una transferencia de carga en la interfase. Esta propiedad puede servir

como un indicador de la eficiencia de fotoconversión de fotones a especies rédox en el sistema, y de esta magnitud depende la separación de cargas y el tiempo de vida de los excitones generados⁵⁶; mientras más negativo sea el potencial de banda plana más eficiente será la fotocatalisis⁵⁷. Además, conocer su valor nos permite encontrar la posición electroquímica de los bordes de las bandas⁵⁸, y por lo tanto, tener noción de las reacciones que es capaz de realizar nuestro fotocatalizador.

Existen cuatro formas de determinar el potencial de banda plana experimentalmente: medida de conductividad superficial de contacto, medida de la capacidad diferencial de la interfase, medidas de potencial contra fotocorriente, y medidas de potencial de circuito abierto bajo iluminación^{42,46}. Para este trabajo se decidió realizar medidas de la capacidad diferencial, que requiere el uso de espectroscopia de impedancia electroquímica, considerando que ésta sería la ruta viable, debido a que se tiene acceso a equipos especializados en impedancia (puente de impedancia, y analizador de frecuencias con potencióstato) y cierta familiaridad para medir espectros de impedancia en compuestos dieléctricos policristalinos.

Hipótesis

Dada la actividad fotocatalítica reportada para $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, que en la región visible del espectro es capaz de mediar la fotólisis de agua, resulta importante la determinación del potencial de banda plana que para mostrar el efecto de fracción atómica de iones Bi^{3+} en el compuesto $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$. De manera que si existe una modificación en la brecha energética debida a la incorporación de iones bismuto en la red, debe entonces modificarse la energía de Fermi del compuesto, y en consecuencia, la magnitud del doblamiento de bandas en la interfaz semiconductor electrolito. Este efecto será evidenciado como una tendencia en la modificación del potencial de banda plana que concuerde con la fracción atómica de iones Bi^{3+} en el compuesto.

Objetivos

Objetivo principal

Reproducir e implementar una metodología para la determinación del potencial de banda plana mediante la técnica de medición de capacidad diferencial para un sistema electrolito/semiconductor, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Estudiar mediante esta metodología a la serie compuestos $\text{Sm}_3\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, para diferentes valores en "x" en el intervalo de 0.05 a 0.3.

Objetivos particulares:

Sintetizar mediante la ruta de estado sólido convencional la serie de compuestos $\text{Sm}_3\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ con valores de $x=[0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3]$.

Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X en polvos y refinamiento de los patrones de difracción mediante el método de Rietveld.

Determinar el valor de la permitividad eléctrica de los compuestos, a través de la capacitancia obtenida del ajuste de espectros de impedancia obtenidos a temperatura ambiente.

Obtener el valor de potencial de banda plana para óxido de zinc mediante medidas de capacidad diferencial, reproduciendo las condiciones experimentales reportadas en el artículo de Gelderman⁵⁹.

Determinar si nuestra serie de compuestos $\text{Sm}_3\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ cumplen con la relación de Mott-Schottky, es decir, que se obtenga una relación lineal al graficar el inverso del cuadrado de la capacitancia contra el potencial externo aplicado " C^{-2} vs. V ".

Estudiar los principales factores experimentales asociados con la determinación del potencial de banda plana, y determinar el efecto tanto externo (e.g. electrolito activo, electrolito soporte, electrodos, equipos de medición), como el inherente al sistema mismo (e.g. baja concentración de portadores de carga, formación de estados superficiales, capacitancia de la doble capa equivalente a capacitancia de la región de carga espacial).

Si el sistema resulta apropiado para establecer una linealidad del tipo Mott-Schottky, determinar el valor de potencial de banda plana para la serie de compuestos con los valores de capacitancia diferencial obtenidos de la espectroscopia de impedancia.

Obtener el valor de la concentración de portadores de carga en el sistema, y con estos, calcular la posición del borde de las bandas en la escala de potencial electroquímico

Metodología

Para determinar el potencial de banda plana de un compuesto debemos realizar la siguiente metodología experimental:

Síntesis y sinterización

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos con los procedimientos de la metodología antes señalada se trabaja con un sistema ampliamente caracterizado, óxido de zinc, cuyos valores se usarán como referencia⁶⁰. Para preparar un electrodo de este compuesto se debe sinterizar una pastilla con la idea de minimizar el efecto de los defectos asociados con la porosidad y aumentar el tamaño de cristal, mejorar la respuesta eléctrica, y facilitar la manipulación mecánica. Se tomaron aproximadamente 2g de óxido de zinc marca Sigma-Aldrich 99.99% puro, el cual se empastilló y se colocó en la mufla a 1250 °C durante veinticuatro horas para conseguir la sinterización del compuesto.

Compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, Sm_3TaO_7 :

Con la intención de comparar el efecto que tiene la sustitución de iones en el potencial de banda plana se sintetizó la serie de compuestos con fórmula general $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, variando la cantidad de bismuto añadido $x=[0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, \text{ y } 0.3]$. De igual manera, se sintetizó el compuesto Sm_3TaO_7 siguiendo la misma ruta sintética. Los compuestos se sintetizaron mediante la ruta de estado sólido convencional, partiendo de los óxidos metálicos correspondientes: Sm_2O_3 , Ta_2O_5 , In_2O_3 , Bi_2O_3 (todos los reactivos son marca Sigma-Aldrich y pureza 99.99%). Se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos, previamente secados, para preparar 3g de compuesto. Se molieron, empastillaron, y se colocaron en una mufla a 400 °C durante veinticuatro horas. Después del primer calentamiento, los compuestos se volvieron a moler y empastillar y se colocaron en la mufla a 800 °C por veinticuatro horas; de nuevo, al finalizar el segundo calentamiento, las pastillas se volvieron a moler y empastillar, para luego colocarlas en la mufla a 1100 °C por setenta y cinco horas. Finalmente, al terminar el calentamiento, las pastillas nuevamente se molieron y empastillaron, y esta vez se colocaron, por última

ocasión, en una mufla a 1170 °C durante 75 horas. Las pastillas se colocaron todas en la misma navecilla para someterlas al proceso de síntesis al mismo tiempo y así asegurar que todas recibieron un tratamiento térmico idéntico.

Difracción de Rayos X y refinamiento por el método de Rietveld

La caracterización estructural de los compuestos se realizó mediante la difracción de rayos X de los polvos. Se usó un difractómetro Bruker D8 con lámpara de Cu $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$, cuyo valor está centrado alrededor de 1.5418 Å; el equipo está acoplado con un detector Lynxeye. Los patrones se midieron en un intervalo de ángulos 2θ de 10° a 90° en 2θ a temperatura ambiente, con una duración total de barrido de dos horas.

El refinamiento se realizó utilizando el software GSAS⁶¹, que se basa en el método de Rietveld para refinar los patrones de difracción y extraer de estos la información acerca de la pureza de nuestro compuesto, específicamente la presencia de fases adicionales a la esperada, y su concentración en la muestra.

Determinación de permitividad dieléctrica relativa mediante espectroscopia de impedancia

Para determinar el potencial de banda plana de cada compuesto es necesario conocer el valor de su permitividad dieléctrica relativa. Para este fin se puede emplear la espectroscopia de impedancia para calcular el valor de la capacitancia de la respuesta del dieléctrico. Si modelamos a la pastilla como un capacitor de placas paralelas, conociendo las dimensiones de la misma, resulta sencillo obtener el valor de la permitividad, sabiendo que es igual a la relación entre el capacitor con el dieléctrico y el capacitor en el vacío $\epsilon_i = \frac{C_i}{C_0}$. Entonces, para calcular el valor de la capacitancia se mide el espectro de impedancia para cada compuesto en un puente de impedancia Wayne Kerr 6500B, usando una onda de 500 mV en un barrido de frecuencias en el intervalo de 100 MHz a 20 Hz, es decir, todo el intervalo que permite el equipo. Los espectros obtenidos se ajustan a un circuito equivalente para determinar el valor de capacitancia que presente cada uno, usando el software para impedancia ZView de Scribner Associates versión 3.4d.

Para medir los espectros de impedancia de los compuestos se sinterizaron pastillas de los compuestos a 1200 °C durante 12 horas, y se obtuvieron pastillas de un grosor aproximado de 2 mm. Las pastillas se pintaron con pintura de platino coloidal en ambas caras, después se dejaron secar, y finalmente se colocaron en una mufla a 600 °C para el recocido (annealing); el proceso se realiza con el fin de favorecer un contacto eléctrico óhmico. Las pastillas se colocaron en una celda de cuarzo, donde se puede sostener a la pastilla y presionar terminales de platino sobre ambas caras para tener contacto eléctrico. Una vez colocada la muestra, se midió el espectro de impedancia usando el puente Wyne Kerr 6500B.

Construcción de electrodos

Para la elaboración de los electrodos se tomó como referencia el método reportado por Gelderman⁵⁹. Una vez que se tienen las pastillas sinterizadas, éstas se cortan usando una hoja lapidaria con filo de diamante, de tal manera que se obtengan pedazos rectangulares de 3mm X 2mm de largo aproximadamente. La pastilla cortada se pinta en una cara con pintura de platino coloidal, y después se coloca en la mufla a 600°C por tres horas, para secar y recocer (annealing). Fuera de la mufla se pega un cable de cobre a la cara pintada con platino usando pintura de plata coloidal para garantizar el contacto eléctrico, y se fija el contacto con un gota de resina epóxica. Una vez que la resina endurece se coloca un tubo de vidrio sobre la pastilla, el cual se llena de resina epóxica para servir como barrera entre el electrolito y el contacto eléctrico, y además como soporte mecánico. La resina se deja secar un día, para después someter al electrodo a un proceso de abrasión que favorezca la obtención de una superficie plana. Para garantizar que la superficie sea plana y perpendicular al tubo de vidrio, usamos la misma sierra circular con la cual se cortaron las pastillas, la cual cuenta con un mecanismo que permite controlar los ángulos de corte. Ahora, en lugar de utilizar una hoja lapidaria, se utilizó un disco de madera, de las mismas dimensiones que la hoja lapidaria pero de mayor grosor. Al disco de madera se adhieren lijas de papel de carburo de silicio, de diferente grosor partiendo de un número de grano 200 hasta 1500 (mayor grado significa más fineza en la abrasión). Girando el disco como si

se fuera a hacer un corte se acerca lentamente el tubo de manera perpendicular, para mantener plana la superficie del electrodo.

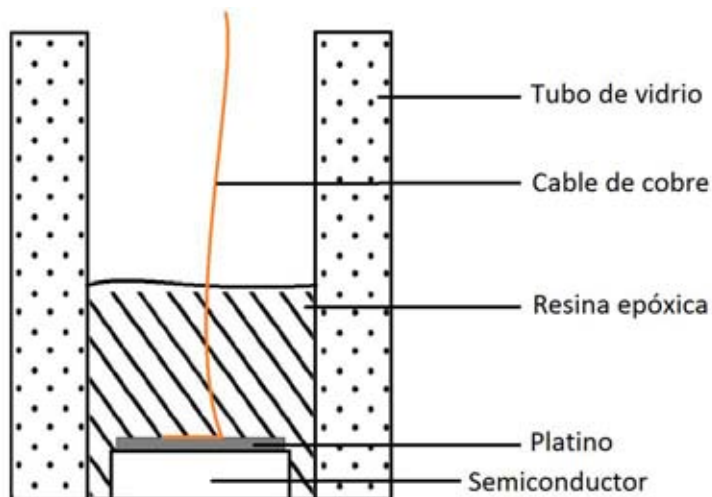


Figura 18. Diagrama de los electrodos construidos a base de material semiconductor.

Espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar el potencial de banda plana

El paso final para determinar el potencial de banda plana se realiza haciendo uso de la relación de Mott-Schottky previamente expuesta. Para esto, debemos conocer el valor de la capacitancia de la región de carga espacial cuando se somete al sistema a diferentes potenciales externos estáticos. Al variar el potencial externo al cual se somete la celda, el valor de la capacitancia de la región de carga espacial varía en consecuencia. Cuando se obtienen suficientes valores de capacitancia se puede extrapolar el valor del potencial de banda plana en un gráfico de capacitancia al cuadrado contra el potencial aplicado (gráfico de Mott-Schottky). Para calcular el valor de esta capacitancia se utiliza nuevamente la espectroscopia de impedancia, solo que ahora el sistema es una celda electroquímica. Se construye entonces una celda electroquímica donde el electrodo de trabajo es nuestro compuesto semiconductor, el electrodo auxiliar es un alambre de platino, y el electrodo de referencia es de Ag/AgCl. En todos los casos se utiliza una solución de KCl 1M como electrolito soporte. La reproducción del experimento para óxido de zinc se realizó haciendo uso de un analizador electroquímico múltiple CHI 600C, que cuenta con un

analizador de respuesta de frecuencia (FRA). Se realizó un barrido de frecuencias de 10 kHz a 0.01Hz con una amplitud de señal de 5mV; la celda se somete a un potencial externo en intervalo de -0.8 a 0.5 V en incrementos de 50 mV.

Para los tantalatos sintetizados se utilizó el equipo CHI 600C, al igual que un analizador de frecuencias Solartron 1250 acoplado a un potencióstato PAR 273A. Debido a que estos compuestos no se han estudiado previamente, no se tiene una pauta definida para determinar los parámetros del experimento; por lo tanto, estos pueden variar drásticamente entre cada uno. Entonces, para favorecer la claridad de esta exposición, se brinda una explicación de las condiciones experimentales a lo largo de la discusión de resultados.

Resultados y discusión

Caracterización estructural

Para facilitar el desarrollo de la discusión referirá a los compuestos con respecto a la cantidad de bismuto con la que fueron sintetizados. De manera que se denomina a cada compuesto con la etiqueta que se muestra en la Tabla 1. Así, el compuesto sin bismuto se denomina Bi0; y el compuesto preparado con estequiometría Sm_3TaO_7 al no tener Bismuto o Indio en su red se etiqueta como Sm3.

Etiqueta	Estequiometría esperada
Bi0	$\text{Sm}_2\text{In}_1\text{TaO}_7$
Bi05	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TaO}_7$
Bi10	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}\text{TaO}_7$
Bi15	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$
Bi20	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.80}\text{Bi}_{0.20}\text{TaO}_7$
Bi25	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{TaO}_7$
Bi30	$\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$
Sm3	Sm_3TaO_7

Tabla 2. Etiquetas para los compuestos preparados en la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ y Sm_3TaO_7 .

Para realizar el estudio se partió de un trabajo previo realizado en el mismo grupo de investigación³⁸, sobre el cual se propone sintetizar y posteriormente modificar el compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$, para el que se ha reportado actividad fotocatalítica en el intervalo de radiación electromagnética cercano al visible³³. Con la intención de abatir el band gap del compuesto se propone sustituir a los iones In^{3+} por iones de Bi^{3+} ; en el trabajo previo se logró demostrar la sustitución de los iones y el abatimiento de band gap³⁸. Por lo tanto, este sistema también es interesante para estudiar el efecto que presenta la sustitución de iones In en la red cristalina. Vale la pena señalar que los experimentos de medición de la brecha óptica mediante espectroscopia de reflectancia difusa realizados previamente para esta serie de compuestos, no solo no reproducen los valores que se reportan (2.8 eV)³³ sino que están muy cerca de aquellos que presenta el óxido de tántalo T_2O_5 (3.9 eV)^{62,63}.

En este trabajo se pretendió extender el número de compuestos con diferente cantidad de Bi en el intervalo de solubilidad de Bi que se había conseguido en el trabajo previamente mencionado ($0 \leq x \leq 0.3$)³⁸; se modificó también la ruta de síntesis con la introducción de etapas adicionales de molienda y alargando los tiempos de los ciclos térmicos, pretendiendo de esta manera conseguir una mejor pureza de la fase pirocloro que fue en la que originalmente se reportó la actividad fotocatalítica³³. El proceso detallado de síntesis se presentó en la sección de metodología, pero la modificación importante con respecto a la ruta original de síntesis se realizó al aumentar los dos últimos pasos del proceso; en el penúltimo paso del proceso se sometieron los compuestos a 1100 °C durante 75 horas, cuando el tiempo original fue de 24 horas; y en el último paso se sometió a una temperatura de 1170 °C nuevamente durante 75 horas, cuando nuevamente el tiempo original fue de 24 horas. El propósito de esta modificación es promover la formación de una única fase cristalina esperada en el compuesto, la fase de pirocloro reportada para el compuesto $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ ³³.

Para determinar la obtención del compuesto propuesto, se realizó una caracterización estructural a partir de difracción de rayos X en polvos. Para el óxido de zinc no se realizó esta caracterización ya que este compuesto presenta la fase de wurtzita (ZnS) en condiciones normales, y como se partió de un compuesto comercial de alta pureza, no fue necesaria la caracterización de la fase cristalina.

Los patrones de difracción obtenidos para la serie de tantalatos se presentan en la Figura 19, correspondientes a la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, y para Sm_3TaO_7 que se espera sea isoestructural con los compuestos dopados con In. Se puede observar que todos presentan las mismas reflexiones principales, con la mención de que algunas composiciones presentan reflexiones adicionales de baja intensidad que pueden estar relacionadas con la existencia de pequeñas proporciones de fases isoestructurales con fluorita (CaF_2). En la Figura 20, se compara el patrón obtenido para el compuesto **BiO**, que presenta la menor cantidad de impurezas, con el patrón de difracción reportado para el mismo compuesto con una fase cristalina de pirocloro. El patrón usado para comparación fue de la base de datos de la ICDD con el número de registro [04-017-0361]. De igual

manera se señalan, mediante líneas rojas en la base de la Figura 20, las reflexiones de la fase pirocloro, para hacer resaltar las reflexiones que provienen de fases cristalinas ajenas a la esperada.

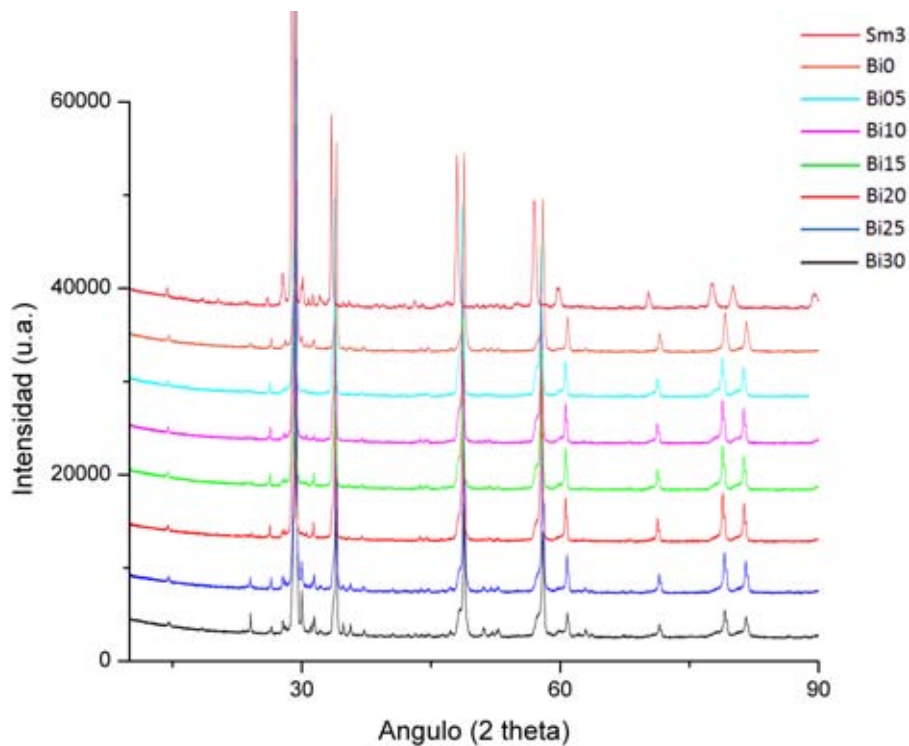


Figura 19. Patrones de difracción obtenidos para los tantalatos sintetizados con la fórmula general $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$.

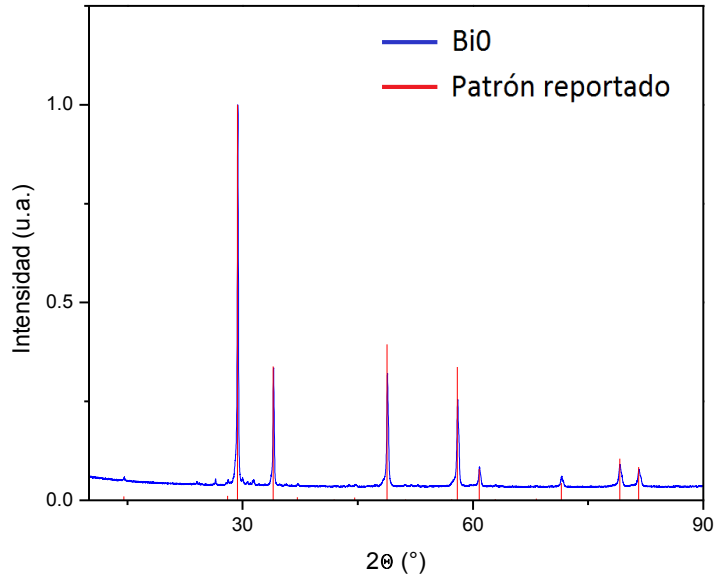


Figura 20. Patrón de difracción para el compuesto BiO comparado con las señales de difracción reportadas.

Con el propósito de caracterizar estructuralmente las fases y tener una estimación de las proporciones de fases ajenas presentes, adicionales a la fase de pirocloro, se recurrió a la metodología de refinamientos estructurales de Rietveld. Como ya se ha mencionado, este método requiere de un modelo inicial del patrón de difracción, por lo que se debe contar con una propuesta de las fases que están presentes en el sistema policristalino obtenido, esto puede realizarse con base en experimentos propios previos, y por reportes de la literatura.

Del análisis de los patrones de difracción, se sabe que las reflexiones ajenas a la fase buscada no se deben a la presencia de reactivos que no lograron reaccionar, ya que ninguna de las reflexiones coincide con las que presentan los reactivos. Entonces se pueden presentar fases cristalinas que estén en competencia con nuestra fase principal, en el caso de un pirocloro la fase en competencia directa es la fluorita⁶⁴, cuya estructura se puede definir como una fluorita con defectos aniónicos⁶⁴. Finalmente, la tercera fase que se utiliza como modelo estructural inicial en el refinamiento es la fase de wolframita

que forma el compuesto InTaO_4 ⁶⁵. Es por ello que los patrones se refinaron con base en la existencia de tres fases, dos de ellas presentes en mayor proporción (fluorita y el pirocloro), y la fase wolframita con una proporción casi despreciable. El criterio de la presencia de fases, en todos los casos, fue el valor obtenido de los parámetros de bondad del ajuste que se obtiene durante un refinamiento con el código GSAS⁶¹.

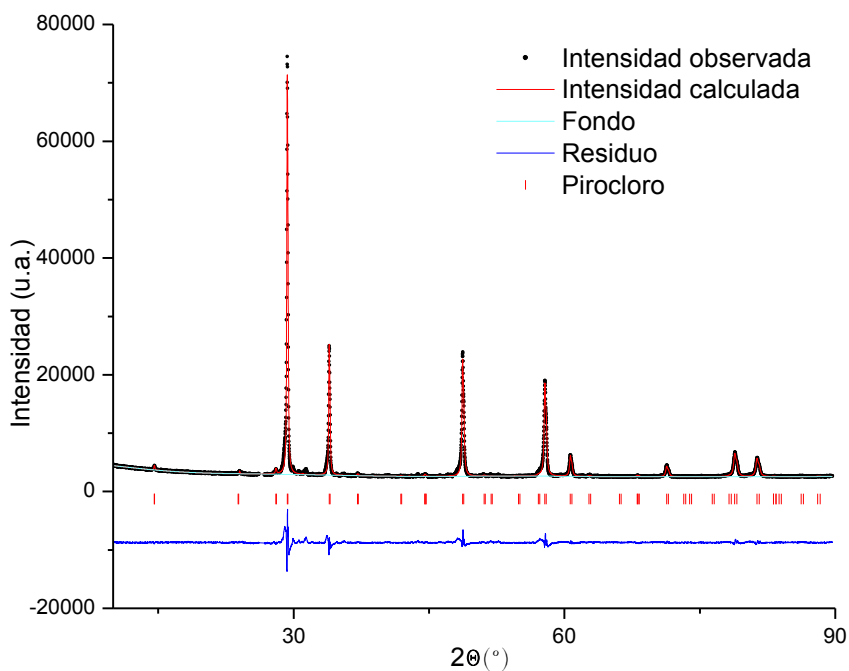


Figura 21. Refinamiento para la muestra Bi0.

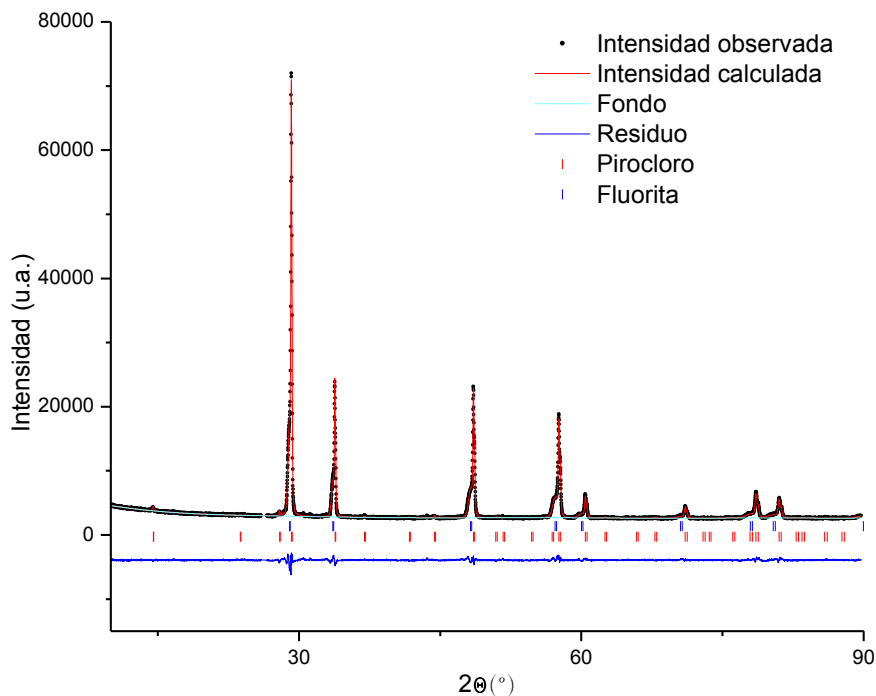


Figura 22. Refinamiento para la muestra Bi30.

Durante el proceso de un refinamiento se realiza una aproximación sucesiva e iterativa del patrón de difracción experimental contra los modelos estructurales de los patrones que se propone para el sistema policristalino. En el procedimiento se realiza una minimización de las diferencias mediante el uso de un procedimiento de ajuste por la técnica de mínimos cuadrados no lineal. Los resultados que arroja el programa se exponen con claridad de una manera gráfica. En la Figura 21 y la Figura 22, se presentan dos de los resultados del refinamiento. Las demás gráficas de refinamiento se presentan en el apéndice B. En la Tabla 3, se muestran los parámetros estructurales importantes del refinamiento y, para cada compuesto se enlistan los parámetros de bondad del ajuste (a menor valor corresponde un mejor ajuste), además, se expone la cantidad de cada fase cristalina presente en el sistema sintetizado de acuerdo con los resultados arrojados por el mismo refinamiento. Para todos los patrones el resultado muestra la presencia de dos fases, y para dos compuestos **Bi05** y **Sm3** (con estequiometrias de preparación $\text{Sm}_2\text{In}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TaO}_7$ y Sm_3TaO_7) se obtuvo el mejor refinamiento utilizando tres fases: pirocloro (la fase mayoritaria), fluorita y wolframita.

Los resultados muestran que en estos sistemas, la tercer fase tiene un porcentaje molar menor al 1%. Considerando las limitaciones experimentales para la difracción de rayos X de los polvos, es posible que el valor calculado se encuentre por debajo de los límites de detección del equipo de difracción, por lo cual no es posible afirmar que realmente se observan tres fases para estos compuestos. Este resultado puede atribuirse a las diferencias inherentes provenientes del experimento de difracción.

Para todos los compuestos de la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ se obtienen dos fases que varían en un intervalo de fracción molar de 0.14 a 0.24; la variación se puede explicar por la acumulación de error a través de todo el proceso experimental de caracterización. Haciendo uso de esta metodología no se determina experimentalmente la cantidad de cada fase obtenida, por el contrario este resultado proviene del ajuste de un patrón de difracción, el cual aporta otra fuente de error asociado. Así, no existe una tendencia clara con respecto a la cantidad de bismuto en la red. En cambio, se puede afirmar que existe un efecto en detrimento de la formación de fase pirocloro por efecto de la inserción de bismuto en la red cristalina, ya que se observa claramente que la muestra que presenta la menor cantidad de impureza es **Bi0**, como se observa en la Tabla 1.

Muestra	Fracción de fase cristalina						Bondad en el ajuste	
	Pirocloro		Fluorita		Wolframita		χ^2	Rwp
	molar	peso %	molar	peso %	molar	peso %		
Bi05	0.146(8)	57.9(3)	0.81(8)	39.9(6)	0.04(1)	0.02(1)	10.98	5.7%
Bi10	0.138(7)	57.1(2)	0.86(9)	42.8(3)	-----	-----	7.768	5.6%
Bi15	0.166(1)	61.44(9)	0.83(9)	38.6(1)	-----	-----	4.243	3.4%
Bi20	0.249(1)	74.3(2)	0.751(9)	25.7(5)	-----	-----	3.69	3.2%
Bi25	0.194(1)	67.4(1)	0.81(9)	32.5(3)	-----	-----	3.136	3.0%
Bi30	0.156(8)	61.4(2)	0.844(9)	38.6(3)	-----	-----	2.85	2.9%
Bi0	1	-----	-----	-----	-----	-----	9.713	5.4%
Sm3	0.453(9)	85.67(6)	0.53(6)	13.9(4)	0.02(1)	0.48(7)	12.17	5.3%

Tabla 3. Composición de fases cristalinas en porcentaje de acuerdo a los resultados de refinamiento por el método de Rietveld.

Con base en los resultados obtenidos de la difracción de rayos X, puede afirmarse que el tratamiento de más ciclos de molienda y de tiempos más prolongados en los tratamientos térmicos, no se traducen en una mejor calidad de las fases cristalinas de $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$. Se cree que los tiempos prolongados han favorecido la presencia de otras fases en las que la estabilidad termodinámica se colocó por encima de la cinética en la formación de las fases de nuestro sistema de estudio. Así, la modificación de la ruta de síntesis resultó contraproducente, en el sentido de que no permitió obtener una fase única. Por lo tanto realizar un estudio de la temperatura óptima en la cual la fase pirocloro presenta mayor estabilidad es motivo de un trabajo posterior.

Constante dieléctrica

Para que en un espectro de impedancia se observe el máximo del semicírculo de una respuesta RC, en nuestro caso el dieléctrico, se debe cumplir la condición $\tau\omega_0=1$ en la que el producto del tiempo de relajación (o constante temporal) y la frecuencia angular sea igual a 1 en el intervalo de frecuencias que se mide (donde $\tau=RC$). En el caso de la familia de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ no se observó ninguna respuesta al medir los compuestos en el espectro de impedancia, lo cual es indicativo de que el tiempo de relajación de los compuestos se encuentra fuera de los intervalos permitidos por el equipo. Para determinar si nos encontramos por encima o por debajo de los límites de detección, se intentó determinar la resistencia en corriente directa para los compuestos, usando un electrómetro Keithley 6514. Al intentar medir las pastillas, cuyas dimensiones se enlistan en la Tabla 4, se obtiene una lectura de resistencia con valores en el orden de $1 \times 10^8 \Omega$; este valor de resistencia evoluciona con el tiempo hasta superar el límite de medición del equipo que es de $1.5 \times 10^{11} \Omega$. El puente de impedancia que utilizamos para compuestos sólidos tiene un intervalo de frecuencia de medición de 20 Hz a 100MHz. Asumiendo una resistencia de $0.1 \text{ G}\Omega$, entonces la capacitancia de nuestras pastillas debe presentar una magnitud en un intervalo entre 10^{-9} a 10^{-14}F , para poder observar el punto máximo de la respuesta. Los compuestos dieléctricos presentan una respuesta capacitiva en un intervalo de 10^{-9} a 10^{-11}F , dependiendo del fenómeno que lo origine. En la Tabla 4, se enlistan algunos de los fenómenos capacitivos que puede presentar un compuesto dieléctrico en un experimento de impedancia, junto con el intervalo de orden de magnitud de la capacitancia que cada uno puede generar.

De acuerdo con estos valores, los compuestos deberían presentar una capacitancia que se encuentra dentro de los valores en los cuales se espera observar una respuesta, sin embargo, debido a la alta resistencia de los compuestos el equipo no puede medir en todo el intervalo de frecuencias; el equipo tiene 7 diferentes intervalos de medición de acuerdo a la resistencia del sistema, nosotros nos encontramos en el último que comienza a partir de $5 \times 10^6 \Omega$, que permite una frecuencia mínima de medición de 10 kHz, es por esto que no observamos la respuesta.

Muestra	Grosor transversal de pastilla (mm)
Sm3	1.9
Bi0	2.0
Bi05	2.0
Bi10	2.4
Bi15	2.2
Bi20	1.9
Bi25	1.9
Bi30	2.5

Tabla 4. Dimensiones de las pastillas medidas en espectroscopia de impedancia.

Capacitancia (F)	Fenómeno asociado
10^{-12}	Bulto o grano
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Frontera de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grano de ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Superficie
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Tabla 5. Valores de capacitancia a posibles fenómenos eléctricos en un experimento de impedancia⁶⁶.

Con el propósito de disminuir la resistencia de los compuestos, y aumentar la capacitancia se podría disminuir el grosor de las pastillas, para de esta forma, conseguir aumentar la constante temporal y así observar la respuesta en impedancia. Un problema al respecto es que al usarse una escala logarítmica, tendría que cambiar en un orden de magnitud el factor geométrico de la pastilla que se mide, y así, observar una respuesta en la siguiente década de frecuencias, por lo que no resultó ser una solución práctica. En cambio, se utilizó una solución común en la que se disminuye la resistencia de todo el sistema al conectar la pastilla en un circuito en paralelo con una resistencia de menor magnitud, con un valor de 10 MΩ, el circuito que se ajusta es el de la Figura 23. En un circuito en paralelo de dos resistencias, la resistencia máxima que se puede medir nunca puede ser mayor que la menor de las resistencias del circuito, y así es como se modificó la constante temporal

de sistema. Si se conoce la respuesta en impedancia de la resistencia externa, se puede, entonces, ajustar la respuesta a un circuito que representa al sistema, y de éste extraer los valores de capacitancia y resistencia que presentan cada uno de los compuestos. Para este fin, primero se debe conocer el comportamiento de la resistencia que se coloca en paralelo a la pastilla, y con este propósito se decidió usar una resistencia con un valor nominal de 10 MΩ, para que la resistencia total no difiera en gran medida a la de los compuestos y con ello intentar minimizar el error en el ajuste.

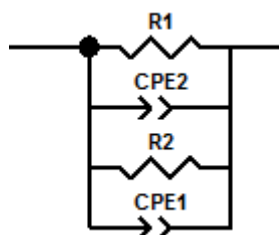


Figura 23. Circuito equivalente para ajustar resistencia de un dieléctrico que presentaba valores muy altos de impedancia registrada por nuestro equipo de mediciones.

Debido a que no se utilizó una resistencia de alta precisión, no se esperaba que presentara una capacitancia apreciable, por lo que, al caracterizarla, se ajustó la respuesta a un circuito RC en paralelo como se ilustra en la Figura 24. Este circuito consta de una resistencia y un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) en lugar de una capacitancia ideal. Un elemento del tipo CPE sirve para modelar comportamientos capacitivos que dependen de la frecuencia y no pueden ser modelados mediante elementos de circuito simples. En el caso de un dieléctrico, se puede presentar el caso en que la respuesta no dependa de una única constante temporal, sino de una distribución de las mismas. Al ajustar en el programa ZView, el parámetro CPE-P indica el grado de desviación del elemento del comportamiento de un capacitor ideal, cuando CPE-P es igual a 1 se puede considerar que el sistema presenta la respuesta de un capacitor ideal. En el apéndice se expone la construcción del modelo de un elemento de fase constante, y se explica de donde surge este parámetro. Finalmente, se utilizó un elemento CPE debido a

que no se tiene un conocimiento previo del comportamiento que presentará la resistencia, por lo mismo, no se sabe si presentará dispersión en la constante temporal.

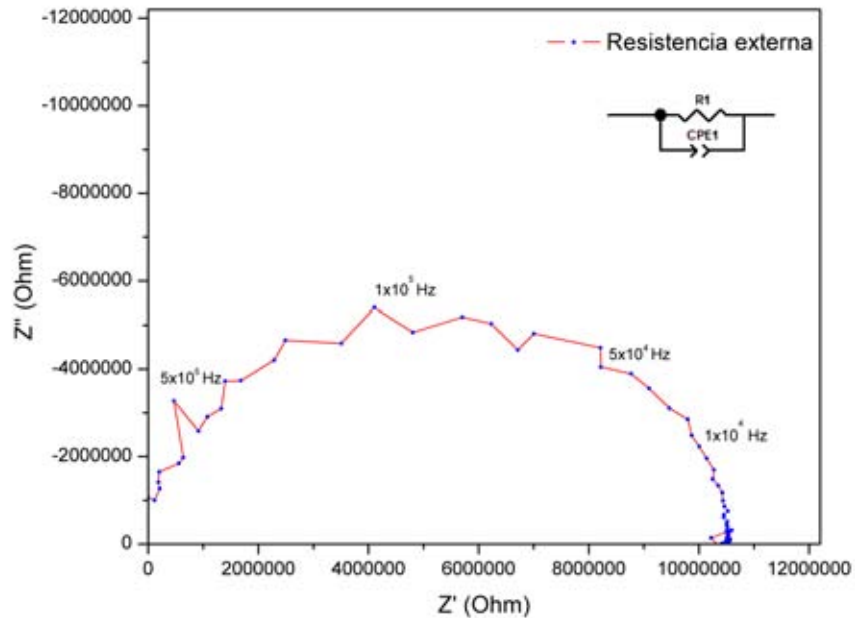


Figura 24. Espectro de impedancia de la resistencia de $10\text{ M}\Omega$.

En la Figura 24, se presenta la respuesta de impedancia de la resistencia de $10\text{ M}\Omega$ en la forma de un gráfico de Nyquist. El resultado se observa ruidoso, ya que éste se midió al mantener el contacto eléctrico presionando las terminales entre dos placas de cobre, las cuales se conectan al puente de impedancia. De esta manera se intentó minimizar las contribuciones a la capacitancia por efecto del contacto, e.g. cuando las terminales se sueldan para generar contacto eléctrico. A pesar del ruido observado los resultados son válidos para caracterizar la resistencia. Para comprobar la validez de los resultados, se realiza la prueba de Kramers-Kronig utilizando el método propuesto por Boukamp^{67,68} (Apéndice D). Esencialmente el método propone dos cosas: la parte real y la parte imaginaria de la impedancia son interdependientes; y que mediante las integrales de Kramers-Kronig, aplicadas a una suma de elementos RC de circuito conectados en

paralelo, se puede obtener la parte real del espectro a partir de la imaginaria y viceversa. Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 25, donde se grafica la parte real y la parte imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia, y en verde se muestra el ajuste de Kramers-Kronig. No se logra apreciar una desviación importante entre el espectro real y el ajustado, con lo cual se validan los valores obtenidos. El resultado del ajuste (Figura 26) arroja un valor de resistencia de $10.047 \pm 0.07 \text{ M}\Omega$, el cual es muy cercano al valor nominal del resistor y se encuentra dentro de la tolerancia permitida; adicionalmente el valor de la capacitancia obtenida es significativa, ya que es un orden de magnitud menor que la capacitancia mínima que puede presentar el compuesto de estudio.

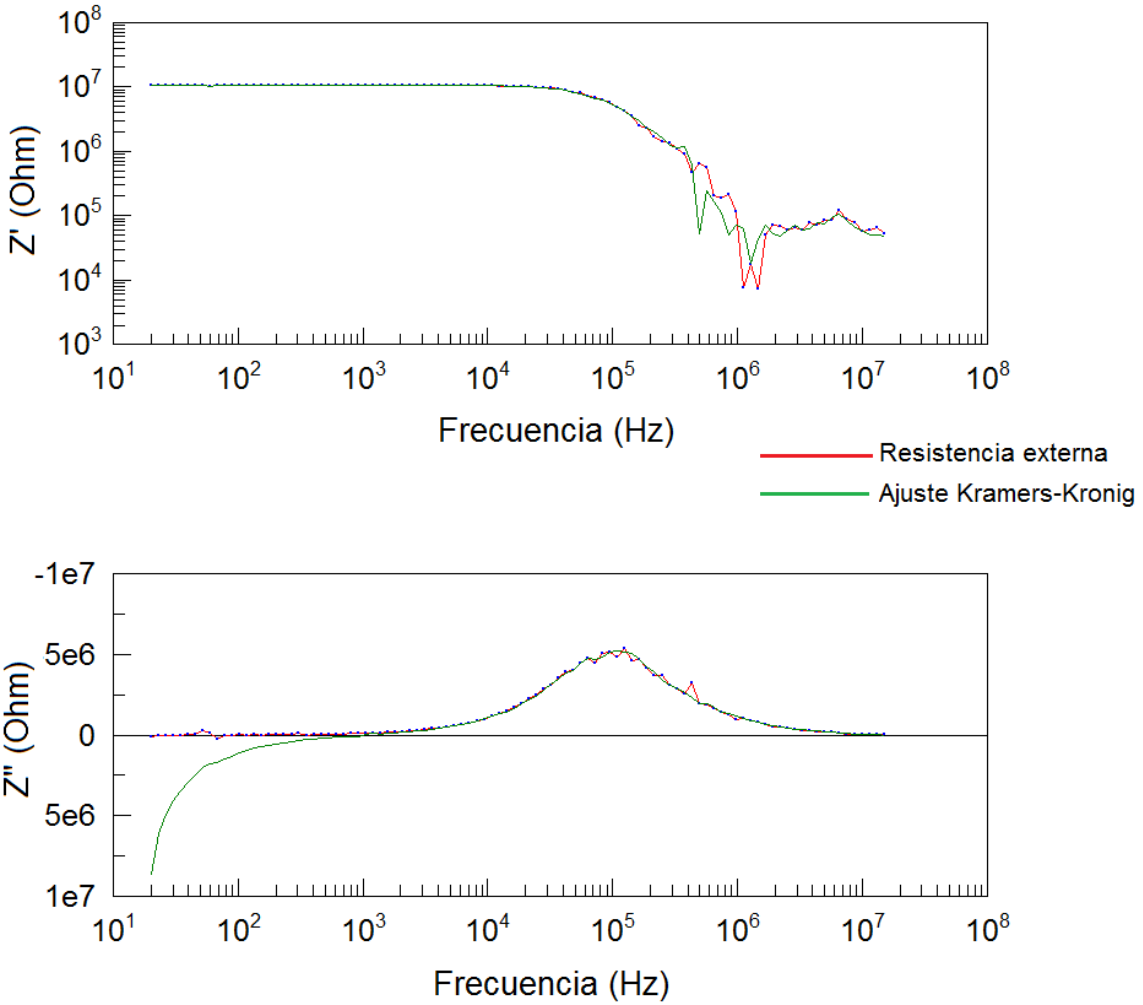
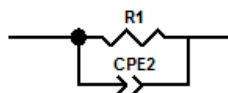


Figura 25. Prueba KK para resultados de impedancia en resistencia de $10\text{M}\Omega$.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	1.0478E07	70572	0.67353
CPE2-T	Free(+)	1.709E-13	1.6332E-14	9.5565
CPE2-P	Free(+)	0.98932	0.0060312	0.60963
Chi-Squared:		0.023474		
Weighted Sum of Squares:		2.8403		

Figura 26. Resultados del ajuste para una resistencia externa con valor de 10 MΩ

Con los valores obtenidos de la caracterización de la resistencia, se puede ajustar la respuesta de impedancia obtenida al conectar las muestras de nuestros compuestos con la resistencia en paralelo. La Figura 27, muestra el espectro de impedancia obtenido para la muestra **Bi0**, para esta muestra se obtuvo solo un bucle, debido a que la respuesta que se mide depende de una constante temporal global que incluye contribuciones a la resistencia de ambos elementos en el circuito (la resistencia adicional y el compuesto dieléctrico). El mismo tipo de respuesta se observó para todos los compuestos; los gráficos de Nyquist junto con los resultados del ajuste Kramers-Kronig y el ajuste a un circuito equivalente se muestran con detalle en el apéndice D. Nuevamente, al hacer la prueba de Kramers-Kronig se encuentra que para todos los compuestos, los resultados son válidos para el ajuste hasta una frecuencia de 10^5 Hz.

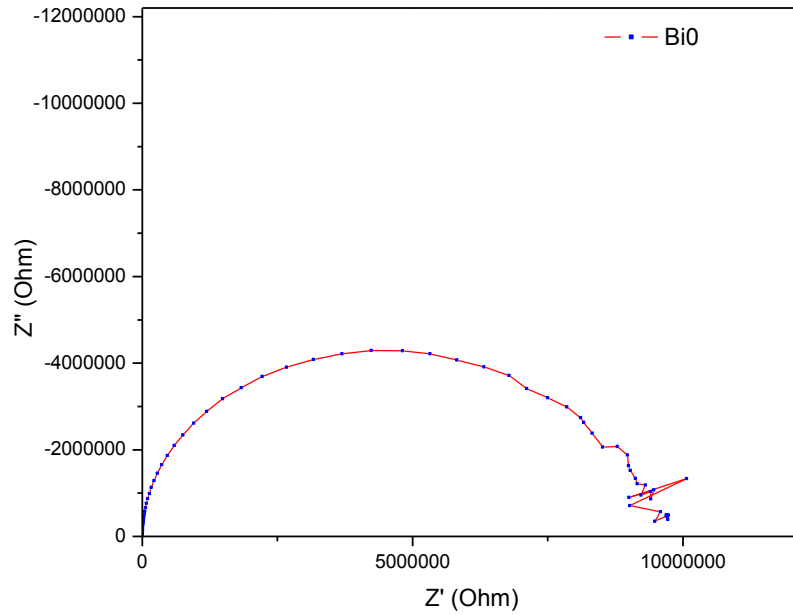
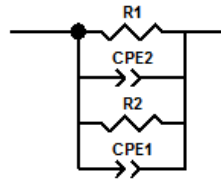


Figura 27. Respuesta de impedancia para BiO.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	1.0478E07	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	1.709E-13	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.98932	N/A	N/A
R2	Free(+)	4.8446E07	7.0712E06	14.596
CPE1-T	Free(+)	1.0076E-11	4.9054E-13	4.8684
CPE1-P	Free(+)	0.9963	0.0034316	0.34443

Chi-Squared: 0.16305
 Weighted Sum of Squares: 24.295

Figura 28. Resultados del ajuste para el espectro obtenido de la muestra BiO.

Al realizar el ajuste de los espectros de impedancia en el programa para ZView, se obtienen resultados de la manera que se ejemplifica en la Figura 28, en la que se muestra cómo reporta el programa los resultados de cada ajuste: se muestra el circuito equivalente que se ajusta, con cada elemento etiquetado, los valores ajustados de cada elemento de circuito y el error asociado solamente al ajuste. Los elementos etiquetados

como R1 y CPE2 son los que asociamos a la resistencia externa, no tienen un error asociado porque no los estamos ajustando, se dejan fijos porque se asume que presenta los mismos valores al conectarlo en paralelo con la resistencia.

La Tabla 6 condensa los valores de capacitancia y resistencia obtenidos del ajuste, para todos los compuestos. Para todos los compuestos se observa que la respuesta capacitiva es cercana a un capacitor ideal, opuesto al comportamiento esperado^{29,69}. Estos resultados se deben a que la respuesta se origina de la contribución capacitiva tanto de la resistencia externa como del compuesto dieléctrico, por lo tanto, la aproximación al capacitor ideal que observamos al caracterizar se debe a que la resistencia tiene un efecto predominante en nuestro ajuste. En este caso, al no poder medir directamente nuestros compuestos, ya que se está usando un resistor externo en paralelo porque las muestras presentan un valor de impedancia superior al soportado por el equipo, estamos perdiendo información acerca de su respuesta eléctrica, sin embargo, la información que podemos obtener es suficientemente confiable para nuestros fines. Las resistencias que se obtienen para cada compuesto son menores que las que estimamos al medir de manera directa con el electrómetro pero concuerdan con lo esperado, y al ser una resistencia muy alta son consistentes con los valores esperados, de acuerdo con los valores de band gap que se obtuvieron en trabajos previos para los mismos compuestos a partir de determinaciones por reflectancia difusa³⁸. En el caso de la muestra **Bi10**, se obtiene el valor más pequeño de capacitancia, y al mismo tiempo se observa un error mayor al 100 % en el valor de resistencia calculada. Este valor es un indicio de que el modelo propuesto no se acerca al comportamiento observado. Lo más probable es que este resultado sea consecuencia de un error experimental, desafortunadamente no se pudo repetir la medición por restricciones de tiempo.

Compuesto	χ^2	Sum sq	R2 (Ω)	R1 error(%)	CPE-T (S)	CPE-T error(%)	CPE-P (u.a.)	CPE-P error(%)
Bi05	0.22475	33.488	8.74E+07	23.705	8.84E-12	4.7914	9.99E-01	0.3377
Bi10	0.2385	35.537	7.53E+08	148.19	2.70E-12	6.149	1.00E+00	0.41879
Bi15	0.33896	50.506	6.70E+07	18.14	8.43E-12	4.7537	1.00E+00	0.33385
Bi20	0.1528	22.767	5.35E+07	16.087	1.07E-11	4.7712	9.95E-01	0.33857
Bi25	0.14313	21.326	4.64E+07	14.353	1.10E-11	4.8056	9.95E-01	0.34129
Bi30	0.1261	18.788	3.46E+07	10.441	8.23E-12	5.28E+00	9.93E-01	3.72E-01
Bi0	0.16305	24.295	4.84E+07	14.596	1.01E-11	4.8684	9.96E-01	0.34443

Tabla 6. Resultados para el ajuste de los espectros de impedancia de la serie de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$.

En esta tabla R2 refiere a la resistencia de cada compuesto calculada mediante el ajuste a circuito equivalente. CPE-T es el valor del elemento de fase constante calculado, y CPE-P es el valor del coeficiente que indica la dispersión de constantes temporales (tiempos de relajación) dentro del elemento de circuito; cuando CPE-P es igual a uno se considera al elemento de fase constante como un capacitor ideal.

En el caso de la capacitancia, observamos que se obtiene el mismo orden de magnitud para todos los compuestos y que, además, son consistentes con lo esperado para compuestos con las características dieléctricas de los sistemas en estudio. Con estos resultados no podemos asegurar qué tipo de fenómeno genera el efecto capacitivo de nuestros compuestos, para esto se requiere estudiar la impedancia de nuestros compuestos como función de la temperatura, lo cual amerita un estudio por sí mismo. Aunque no podemos asegurar de dónde proviene la capacitancia observada, se cree que los compuestos estudiados presentan valores muy altos en la polarización eléctrica, debido a que compuestos similares que se han observado en el grupo de investigación presentan comportamiento similar al de los ferroeléctricos en el ciclo de histéresis dieléctrica^{29,30}, y nuestro compuesto cumple con el primer requisito; presentar una fase cristalina con un grupo espacial no centrosimétrico⁷⁰.

Aunque no caracterizamos por completo las propiedades eléctricas de cada una de las muestras de este estudio, los resultados obtenidos sí permiten determinar la permitividad eléctrica relativa, que es uno de los objetivos de las determinaciones realizadas de las medidas de impedancia dieléctrica. Si consideramos a la pastilla del compuesto a medir

como un capacitor de placas paralelas (con la pintura de platino como las placas metálicas del capacitor), entonces, al dividir el valor de la capacitancia entre las dimensiones de la pastilla podemos obtener el valor de la permitividad relativa o constante dieléctrica. Un capacitor de placas paralelas considera, en la idealidad, que las placas son infinitas, lo cual se puede aproximar con buena precisión en el caso de que la distancia de separación entre las placas sea mucho menor que el área de las mismas. En el caso de impedancia de dieléctricos no existen lineamientos definidos que permitan determinar el límite en el que está aproximación deje de ser válida. En nuestro caso, las diferencias entre los valores de distancia entre las placas y el área de las mismas no son considerablemente distintos, de cualquier manera estamos suponiendo que nuestra respuesta se aproxima a la de un capacitor ideal, debido a la contribución de la resistencia externa en nuestros ajustes. En la Tabla 7, se presentan los valores calculados para la permitividad relativa de cada compuesto, y en la Figura 29 se gráfica los valores de los mismos.

Como ya se mostró, la caída del valor de la permitividad eléctrica del compuesto **Bi10** se debe probablemente a un error experimental y por eso no se toma en cuenta, se calculó y graficó el valor de la permitividad para mantener continuidad en la secuencia de las determinaciones.

Para los compuestos de estudio se obtuvieron valores menores a los reportados para óxido tántalo⁷¹ (con un valor de 20), lo cual no logra explicar la alta polarizabilidad que se observa al intentar medir la resistencia en corriente directa. Este problema resulta interesante para un estudio eléctrico posterior para estos compuestos.

Compuesto	Capacitancia (pF)	Resistencia (MΩ)	Área (mm ²)	Longitud (mm)	ε'
Bi05	9.794±0.487	48.446±7.071	0.531±0.0002	2.0±0.05	4.17±0.47
Bi10	8.773±0.430	87.406±20.72	0.531±0.0002	2.0±0.05	3.73±0.42
Bi15	2.730±0.167	752.600±1115	0.531±0.0002	2.4±0.05	1.39±0.14
Bi20	8.488±0.389	67.041±12.16	0.531±0.0002	2.2±0.05	3.97±0.40
Bi25	10.355±0.494	53.455±8.599	0.531±0.0002	1.9±0.05	4.19±0.48
Bi30	10.565±0.505	46.399±6.660	0.531±0.0002	1.9±0.05	4.27±0.49
Bi0	7.791±0.423	34.553±3.608	0.531±0.0002	2.5±0.05	4.14±0.40

Tabla 7. Parámetros eléctricos obtenidos de la espectroscopia de impedancia para la serie de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$.

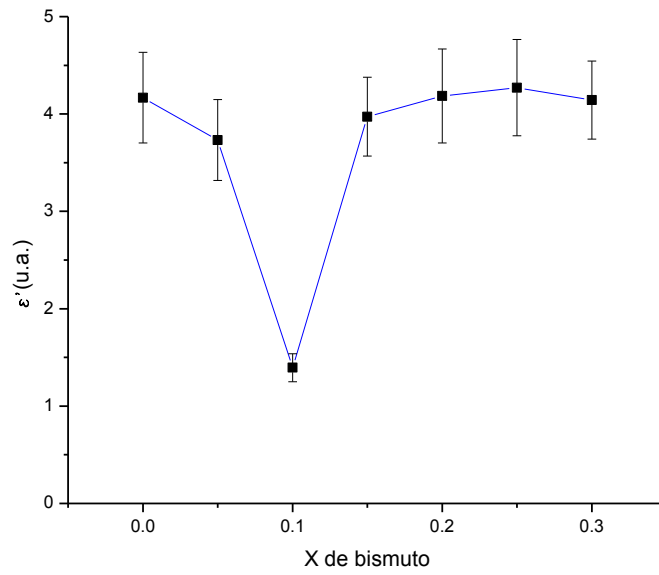


Figura 29. Permitividad eléctrica relativa en la serie de compuestos $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$.

Al comparar el valor de la permitividad relativa podría parecer que se presenta una tendencia clara en el comportamiento de cada compuesto, en el que la permitividad aumenta con respecto al contenido de bismuto en el compuesto. Para confirmar que esta tendencia existe, se requiere indagar con más profundidad la respuesta que presenta la serie de compuestos; realizando un estudio donde los compuestos presenten una sola fase, al igual que cuidar el arreglo experimental para reducir el error. De cualquier manera se logró realizar la metodología experimental para determinar el valor de la permitividad eléctrica.

Potencial de banda plana

De acuerdo a la metodología descrita anteriormente, se logró obtener los espectros de impedancia en función de un potencial externo aplicado para óxido de zinc. Los resultados se muestran en forma de un gráfico de Nyquist en la Figura 30, en el cual se observa que el tamaño del semicírculo de la respuesta RC aumenta con respecto al potencial aplicado. Nuevamente, se realizó la prueba Kramers-Kronig para determinar la validez de los resultados; se observó que algunos de ellos presentan desviaciones importantes a valores de frecuencia menores a 1 Hz, por lo tanto, no cumplen con los requisitos para un experimento de impedancia válido. Como ya se mencionó en la sección anterior, esto se puede deber a dos razones: 1) el sistema no presenta una respuesta lineal al estímulo de un campo eléctrico en su respuesta eléctrica; o bien, 2) que el sistema no consigue una condición de equilibrio y la respuesta varía como función del tiempo. Debido a que se está siguiendo una metodología experimental reportada, que se intenta reproducir, se puede esperar que el error no se deba a que el sistema no haya conseguido un estado de equilibrio. Se espera que el error se deba a la no linealidad estímulo-respuesta. El equipo que se utilizó para medir los espectros de impedancia de este compuesto no está diseñado específicamente para impedancia, se trata de un equipo de análisis electroquímicos múltiples, en el que el enfoque principal es el de estudios electroquímicos con electrodos conductores. Es por esto que al tener respuestas con un valor alto de impedancia, y que además se está utilizando una amplitud baja de señal (25 mV), se espera estar fuera del límite de detección en la situación de bajas frecuencias. Resulta entonces evidente el origen del error cuando se observan los espectros obtenidos para potenciales externos en el intervalo de 0.6 a 0.8 V (Figura 31); en estos espectros se observa una gran cantidad de ruido para frecuencias menores a 10 Hz. Aunque los resultados no cumplen con la prueba de Kramers-Kronig se decidió utilizarlos, esperando que a altas frecuencias se hubieran logrado valores consistentes, lo cual será evidenciado al momento de hacer los ajustes y extraer el valor del potencial de banda plana. El intervalo que se utiliza está comprendido de 10 kHz hasta 10Hz, eliminando dos décadas del intervalo completo de medición del equipo, lo cual podría significar pérdida de información. Por ejemplo, en el caso de los espectros que se midieron a potenciales

negativos, el ruido a bajas frecuencias no se presenta de la misma manera que los demás; lo que se observa es una tendencia en la que el valor de la impedancia aumenta con una pendiente de 45° en el gráfico de Bode. Este comportamiento se atribuye a la efecto de difusión de iones en la doble capa, y se modela con un elemento de circuito distribuido (semejante a un CPE), conocido como el elemento de Warburg⁷². Sin embargo, en la prueba de Kramers-Kronig la mayor desviación se sigue observando a las frecuencias menores de 10 Hz, y debido a esto no puede asegurarse que la respuesta a bajas frecuencias esté asociada con efectos difusivos de los iones. Para mantener la misma coherencia a través de todos los resultados, se decidió limitar el intervalo de frecuencias, aunque no todos los espectros presenten la misma desviación en el intervalo de respuesta que se elimina. Es por esto que los resultados que se presentan en la Figura 30, no presentan el ruido que se observa en los espectros de la Figura 31.

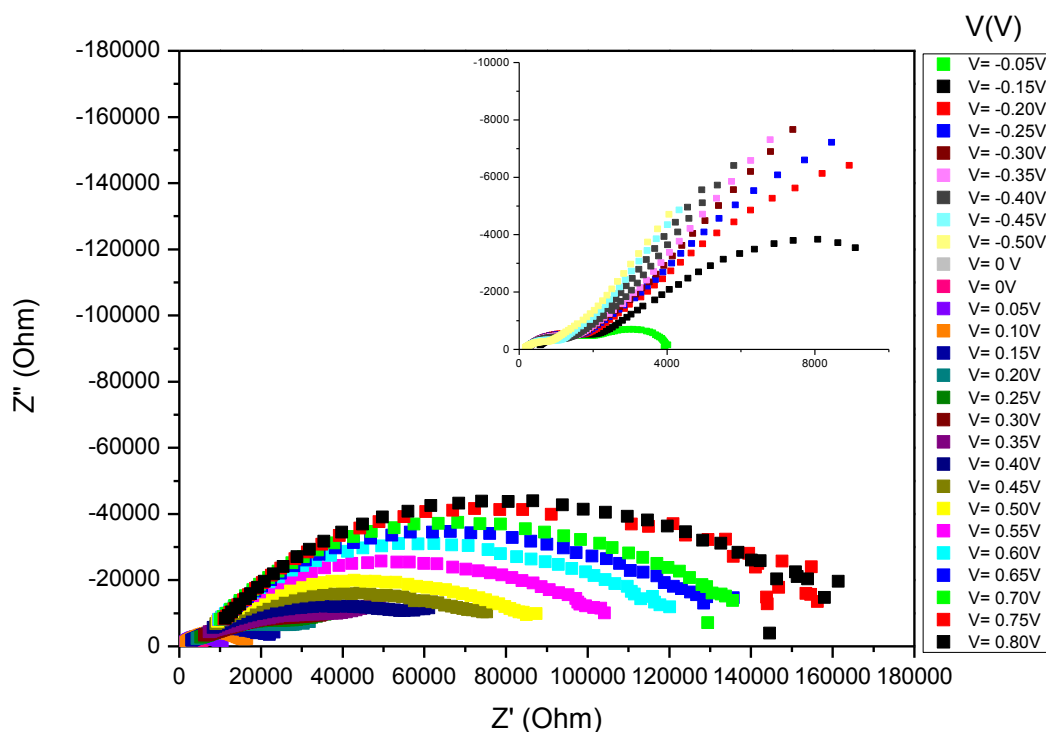


Figura 30. Espectros de impedancia para ZnO a diferentes potenciales externos.

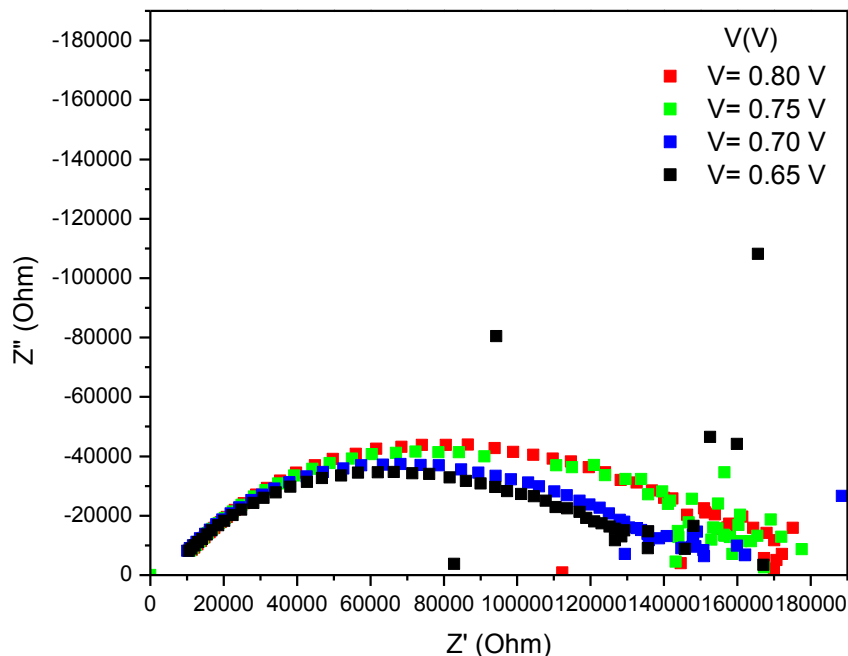


Figura 31. Espectros de impedancia completos para ZnO a potenciales externos positivos.

Para construir la gráfica de Mott-Schottky, y obtener el valor del potencial de banda plana, se debe extraer el valor de la capacitancia de los espectros obtenidos. Mediante el ajuste de los espectros a un circuito equivalente, que exprese los fenómenos presentes en el sistema, se puede extraer el valor de capacitancia para la región de carga espacial. El tipo de circuito que se utiliza comúnmente para ajustar la respuesta de la interfase semiconductor/electrolito se conoce como circuito de Randles⁷³ y se ilustra en la Figura 32a. Este circuito consta de una resistencia conectada en serie con una segunda resistencia, que a su vez está conectada en paralelo a un capacitor. La contraparte física de cada elemento de circuito es la siguiente: la primera resistencia R1 se asocia con la resistencia del electrolito; la segunda resistencia R2 se asocia con la resistencia a la transferencia de carga en la interfase; y finalmente, el capacitor se asocia con la capacitancia de la región de carga espacial.

En el trabajo que se ha mantenido como referencia⁵⁹, el autor realizó un ajuste a un circuito de Randles modificado (Figura 32 b), en el cual se agrega un elemento de Warburg

en serie con la resistencia a la transferencia de carga; este elemento modela el efecto de difusión de iones en la doble capa. Normalmente este efecto de difusión se observa a bajas frecuencias, menores a 0.1Hz. Debido a que los resultados obtenidos están limitados a una frecuencia mínima de 10Hz, es que se decidió realizar los ajustes utilizando el circuito de Randles simple, sin incluir el elemento de Warburg. El circuito original de Randles consta de capacitores ideales, pero como no se espera obtener un comportamiento ideal, se sustituye al capacitor del circuito por un CPE.

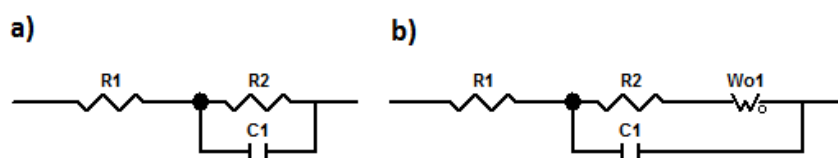


Figura 32. Circuito de Randles: a) circuito análogo utilizado para ajustar los datos experimentales b) circuito modificado según Gelderman⁵⁹.

Al igual que para las impedancias del dieléctrico, se utilizó el programa Zview para ajustar los espectros de impedancia obtenidos con el método de circuito equivalente. Cada espectro obtenido se ajusta al circuito de Randles, los resultados obtenidos para cada ajuste se resumen en la Tabla 8, en la que se compila la información relevante en cada ajuste. Cada espectro y ajuste se denominan mediante el valor de potencial externo aplicado. Las siguientes dos columnas expresan la bondad del ajuste, a un valor menor corresponde un mejor ajuste. Finalmente, las demás columnas son los valores obtenidos del ajuste para cada elemento del circuito, seguidos del error del ajuste expresado de manera porcentual. Se puede asumir que se obtuvo un buen ajuste, ya que los valores de χ^2 son menores que para los ajustes de las propiedades dieléctricas presentados en la sección anterior. También puede asegurarse que se obtiene un buen ajuste al observar que los errores asociados a cada elemento de circuito son pequeños, menores al 5%, lo cual es un valor aceptable. Como se esperaba para el óxido de zinc, se muestra una tendencia a que la capacitancia disminuya con respecto al potencial aplicado. Los espectros obtenidos se presentan como semicírculos deprimidos, lo cual se refleja al obtener valores en el exponente del CPE (CPE-P) que se alejan apreciablemente de la idealidad. Esta desviación de la idealidad se asocia con defectos en la superficie, debidos

principalmente a que el método de abrasión no es el mejor para generar una superficie suficientemente plana, esto según Gelderman⁵⁹, y en el cual se obtienen valores parecidos en el exponente del CPE (alrededor de 0.57). El primer error claro en el ajuste que aquí se ha realizado se observa en los espectros que están en el intervalo de 0.5 a 0.3 V, para los cuales se obtiene un mayor error porcentual que para los demás espectros, y una desviación que presenta una tendencia a aumentar la resistencia con respecto al potencial aplicado. Y aún más importante, se obtienen valores negativos para la resistencia del electrolito, este comportamiento no tiene una explicación física y no es consistente con el modelo propuesto.

Potencial (V)	Chi sqr	Suma de residuales	R1 (Ω)	R1 error %	R2 (Ω)	R2 error %	CPE-T (S)	CPE-T error %	CPE-P (u.a)	CPE-P error %
0.8	0.00040392	0.028274	5732	2.4887	1.55E+05	0.60881	6.59E-08	2.5728	0.66392	0.47653
0.75	0.0026799	0.18759	6118	5.5794	1.54E+05	1.4876	5.65E-08	6.4959	0.68382	1.1601
0.7	0.00033104	0.023173	4309	2.9334	1.36E+05	0.54404	7.41E-08	2.3913	0.65275	0.44936
0.65	0.00036069	0.025248	4441	3.125	1.28E+05	0.58242	8.22E-08	2.581	0.64113	0.49647
0.6	0.00037737	0.026416	3127	4.7445	1.19E+05	0.6177	9.87E-08	2.7229	0.61995	0.54362
0.55	0.00034599	0.024219	2112	7.5246	1.06E+05	0.64563	1.35E-07	2.7937	0.5851	0.59901
0.5	0.00033465	0.023425	933.1	19.205	90348	0.74217	2.17E-07	3.0059	0.5369	0.71967
0.45	0.00026206	0.018344	-484.3	39.145	84151	0.87584	4.25E-07	2.9301	0.47089	0.82665
0.4	0.00010805	0.0075632	-1834	8.4122	78392	0.89663	1.04E-06	2.1837	0.38756	0.78192
0.35	0.00012347	0.0086428	-2283	8.5861	82271	1.9848	2.88E-06	2.8525	0.30564	1.3235
0.3	0.00034184	0.023929	17.97	1090.6	69068	3.1966	3.41E-06	4.4504	0.33189	1.8657
0.25	0.00048125	0.033687	1002	14.682	53421	2.7613	2.89E-06	4.701	0.37822	1.7114
0.2	0.00052817	0.036972	1211	8.815	39737	2.107	2.38E-06	4.5284	0.42056	1.4673
0.15	0.00070664	0.049465	1097	6.505	25648	1.5729	1.68E-06	4.6955	0.48922	1.2745
0.1	0.00044765	0.031336	649.3	4.1705	17338	0.86279	1.18E-06	3.2145	0.57052	0.71661
0.05	0.00056084	0.039259	394.6	2.5813	10772	0.81073	1.28E-06	2.9684	0.65397	0.56376
0	0.00027311	0.012563	817.6	3.0761	4131	1.5485	1.84E-06	6.6822	0.5706	1.4764
-0.05	0.00012902	0.0059349	286.2	2.3205	2298	1.4343	8.69E-06	4.6389	0.52106	1.1006
-0.1	6.80E-05	0.0031269	420.6	0.73088	2256	1.0785	8.06E-06	3.1244	0.57498	0.66813
-0.15	0.00012311	0.0056628	175.4	1.447	2216	1.3258	8.25E-06	3.4157	0.59227	0.68935
-0.2	0.00013986	0.0064335	172.3	1.3814	2043	1.3896	8.40E-06	3.5782	0.60264	0.71037
-0.25	0.00017998	0.0082792	170.8	1.5131	1990	1.6562	9.34E-06	4.1027	0.59901	0.8208
-0.3	0.00020414	0.0093903	167.4	1.5569	1915	1.8604	1.06E-05	4.4237	0.59504	0.89246
-0.35	0.00023336	0.010734	158.8	1.6751	1791	2.1524	1.30E-05	4.8822	0.58352	1.0066
-0.4	0.00026761	0.01231	148.9	1.7809	1634	2.4474	1.57E-05	5.3695	0.57533	1.1251
-0.45	0.00029222	0.013442	135	1.8373	1411	2.5901	1.86E-05	5.7088	0.5722	1.2049
-0.5	0.00019483	0.0089621	109	1.7811	1237	2.5468	3.03E-05	5.0702	0.53646	1.1428

Tabla 8. Resultados del ajuste de espectros de impedancia a un circuito de Randles para óxido de zinc.

Con los valores de capacitancia que se han obtenido, se construyó el gráfico de Mott-Schottky. Para construirlo se excluyen los resultados que presentan una resistencia negativa para la resistencia del electrolito, suponiendo que se debe a un error experimental. El gráfico obtenido se ilustra en la Figura 33, en la que se puede ver claramente una tendencia lineal en el intervalo de potencial de 0.55 a 0.8 V; seguido de un intervalo ruidoso en el cual no se aprecia ninguna tendencia. Finalmente, en el intervalo de potenciales externos con valores negativos de -0.15 a -0.5 V, donde se observa que la capacitancia disminuye muy poco entre cada valor de potencial, de igual manera, es el comportamiento esperado para el intervalo de bajos potenciales, donde la capacitancia de la región de carga espacial es casi nula. Al intentar ajustar el comportamiento lineal, en el intervalo de 0.55 a 0.8 V, y luego extrapolar al valor de potencial de banda plana se obtiene un valor de potencial de 0.36 V vs Ag/AgCl; éste es un valor mucho mayor al reportado⁶⁰ de -0.41 vs SCE. Desde antes de realizar el ajuste lineal se puede ver que el valor de la extrapolación cae en un valor de potencial positivo, en cambio, el potencial de banda plana reportado es negativo con un valor de -0.41 V vs SCE. La diferencia de potencial entre un electrodo de Calomel (0.2444 V vs NHE)⁴³ saturado y el electrodo de Ag/AgCl (0.235 V vs NHE con KCl 1M)⁷⁴ que se usa como referencia es de tan solo 0.01 V, lo cual no explica la diferencia entre valor reportado y el valor calculado. De acuerdo con los resultados obtenidos, pueden estar ocurriendo dos situaciones: la primera es que el error esté asociado a errores experimentales provenientes de una mala preparación del sistema de medición; en el segundo caso, el error se debe a una mala elección del modelo físico en el cual basamos nuestro circuito equivalente.

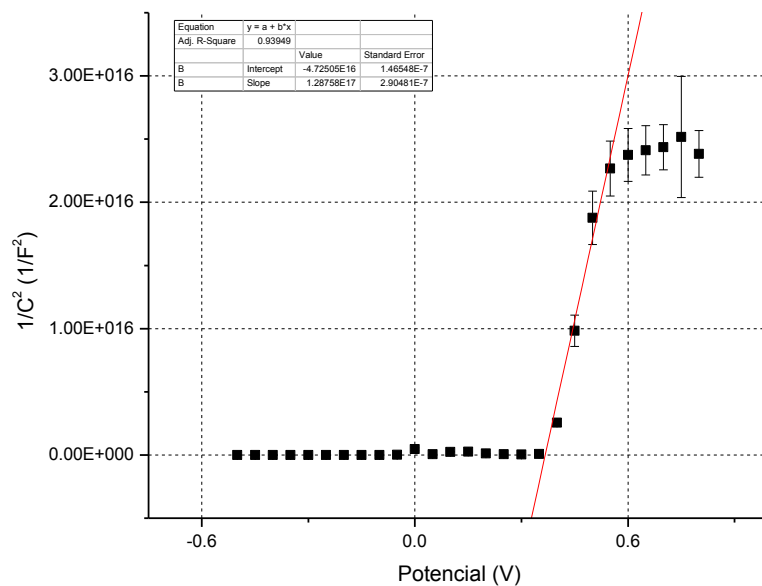


Figura 33. Gráfico de Mott-Schottky para ZnO ajustado al circuito de Randles.

Suponiendo que la elección del modelo a ajustar es errónea, se decidió usar el circuito equivalente de Randles, que incluye el elemento de Warburg, como otra propuesta de modelo para determinar si mejora nuestro ajuste. Nuevamente se ajustan los espectros y los resultados obtenidos para el ajuste de tres espectros distintos se muestran en las Figuras 34, 35, y 36 cada uno comparado con el ajuste obtenido con el circuito equivalente anterior para el mismo espectro. Aquí se puede observar que en los tres casos el ajuste modifica el valor de capacitancia obtenida para el CPE, lo cual podría ser una ventaja al usar este modelo. Sin embargo, en los tres casos el error que se obtiene para los valores del elemento de Warburg es más de diez veces el valor mismo, además de que los valores de bondad para el ajuste son peores que aquellos obtenidos usando el circuito sin el elemento de Warburg. Estos resultados indican que el modelo que representa este nuevo circuito equivalente no representa a los resultados obtenidos de impedancia, por lo tanto, debe proponerse otro modelo.

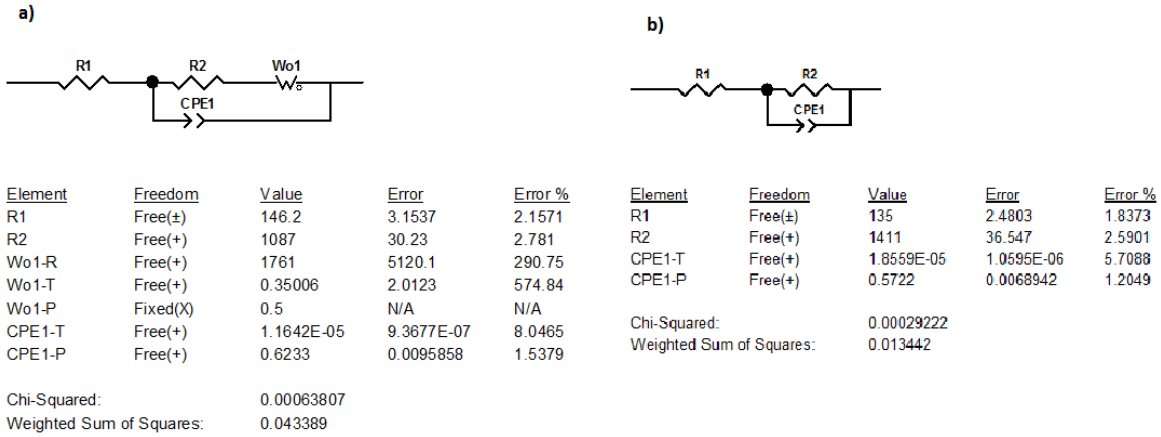


Figura 34. Resultados del ajuste para espectro obtenido con un potencial de -0.45 V para ZnO.

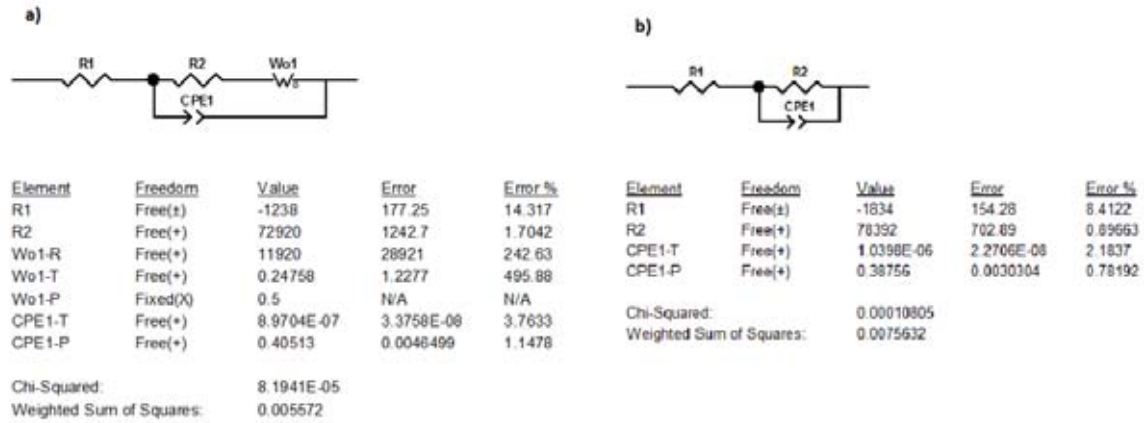


Figura 35. Resultados del ajuste para espectro obtenido un potencial de 0.4 V para ZnO.

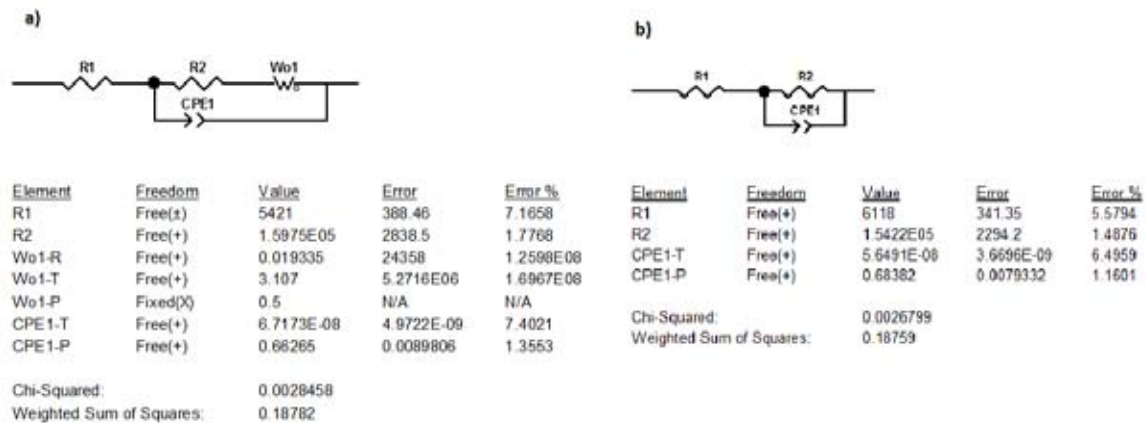


Figura 36. Resultados del ajuste para espectro obtenido un potencial de 0.75 V para ZnO.

En esta situación, otra posibilidad es que dentro de los espectros se esté observando también la respuesta de estados superficiales del semiconductor. Existen casos en los que la respuesta observada para la interfase de compuestos semiconductores puede presentar el efecto de estados electrónicos que provienen de estados superficiales^{57,75}. Esta opción resulta importante, ya que existe la cercana posibilidad de estar ante esta situación, una vez que se observa una gran dispersión en los valores que presenta el CPE, desviándose fuertemente del comportamiento ideal, y podría también ocurrir que se esté observando la influencia de dos constantes temporales, de valores suficientemente cercanos que se pueden unir, apareciendo como un solo semicírculo en el espectro de impedancia. Para evaluar el efecto de estados superficiales en la respuesta de impedancia se utiliza un circuito equivalente, similar al circuito de Randles, que contiene un elemento RC adicional conectado en serie que representa el efecto de los estados superficiales. Nuevamente se realizó el ajuste de los espectros de impedancia para diferentes espectros y los resultados para tres de los espectros se muestran en las Figura 37, Figura 38, y Figura 39.

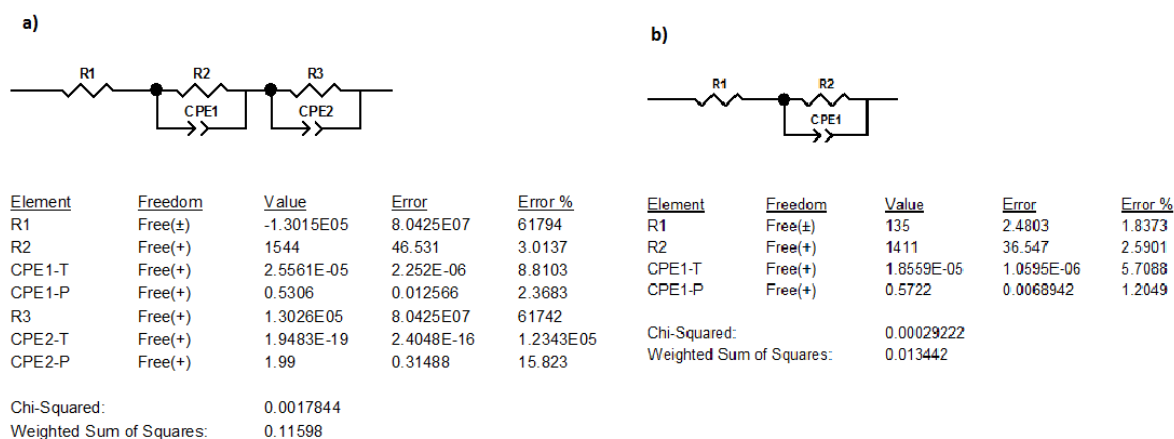


Figura 37. Ajuste del espectro de impedancia obtenido a -0.45 V para ZnO a) considerando estados superficiales para ZnO b) Ajuste a circuito de Randles.

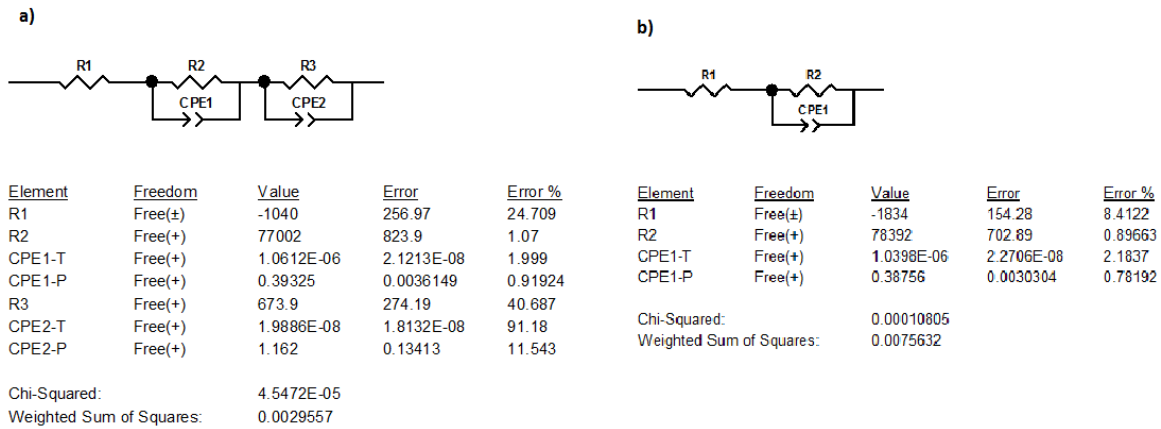


Figura 38. Ajuste del espectro de impedancia obtenido a 0.4 V para ZnO a) considerando estados superficiales para ZnO b) Ajuste a circuito de Randles.

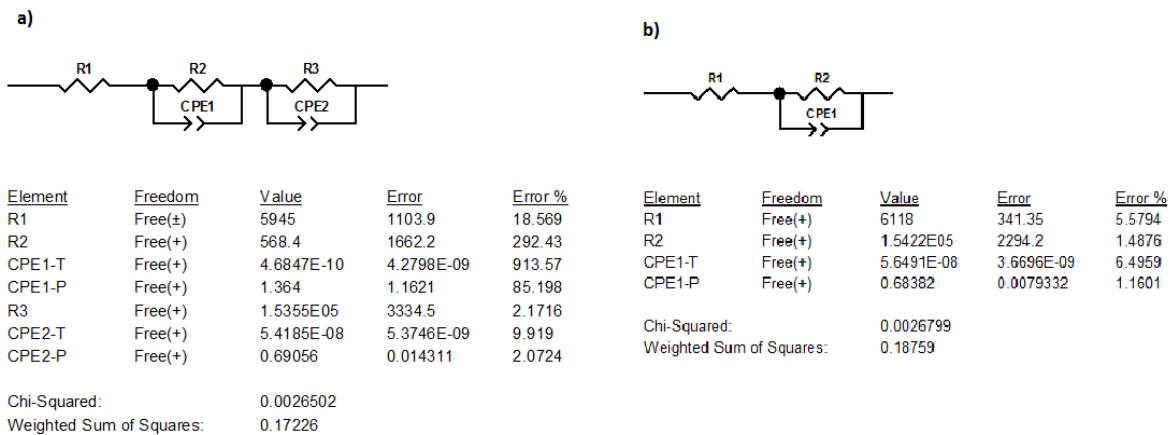


Figura 39. Ajuste del espectro de impedancia obtenido a 0.75 V para ZnO a) considerando estados superficiales para ZnO b) Ajuste a circuito de Randles.

Con estos datos se obtiene que ninguno de los dos modelos propuestos permitió mejorar el ajuste, indicando que no son circuitos que modelen el fenómeno físico observado en las mediciones. Con el primer circuito equivalente se obtuvieron los resultados con el menor valor en las figuras de bondad para el ajuste, y por lo tanto, es el que mejor modela la respuesta de impedancia observada en los espectros. Con respecto a la diferencia entre los valores de los potenciales de banda plana que aquí se ha determinado y el valor reportado en la literatura, se asume la posición a la que se sitúa el potencial no se debe a la elección del modelo, sino a error experimental, posiblemente adjudicable a los recursos instrumentales y a la forma en la que han sido operados. En el gráfico de Mott-Schottky se

obtiene una respuesta que concuerda con el tipo de semiconductor esperado para el óxido de zinc, pendiente positiva que se asocia a un semiconductor tipo n. Así, lo más probable es que el error pueda ser asociado con la manipulación que se ha tenido del electrodo de referencia. Desafortunadamente por falta de experiencia práctica en experimentos electroquímicos, y restricciones de tiempo, es que no se tomó el cuidado y precaución de comprobar que el electrodo de referencia tuviera el valor de potencial que se le asocia (0.235 V vs NHE).

En el caso de los tantalatos de nuestro estudio, $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, en primera instancia no se espera encontrar que la respuesta capacitiva, medida a partir de espectros de impedancia, presente un comportamiento que cumpla con la relación de Mott-Shottky, a pesar de que se cumplan los requisitos experimentales, lo anterior se debe a dos razones principales: La primera es que la pendiente en un gráfico de Mott-Schottky depende de la concentración de portadores de carga; si la concentración es pequeña la pendiente es menos pronunciada, provocando que pueda perderse en el ruido experimental. Este comportamiento se ejemplifica en la Figura 40. En esta gráfica se ilustra la relación entre el inverso cuadrado de la capacitancia contra el potencial aplicado, calculado para un GaAs con diferente grado de dopaje⁷⁶. Comparando las dos curvas presentadas, se observa que la pendiente es más pronunciada cuando la concentración de portadores de carga es mayor, al aumentar lo suficiente el potencial aplicado la pendiente cambia debido al efecto de los portadores de carga minoritarios. La segunda razón que dificulta la determinación del potencial de banda plana para nuestros compuestos, reside en la condición de que la concentración de especies dopantes debe ser mucho mayor que la concentración de portadores de carga en el compuesto⁵¹, esto tiene que ver con el hecho de que la carga acumulada en la región de carga espacial se debe principalmente a especies donadoras o aceptoras (dopantes) ionizadas por efecto de la transferencia de carga en la interfase. Los compuestos sintetizados para este estudio tienen un band gap (determinado por medidas de reflectancia difusa) muy alto, 3.19 eV a 3.8 eV³⁸. Así, la concentración de portadores de carga será pequeña y probablemente no permita obtener una pendiente observable. La razón de lo antes mencionado se debe a que no existe una

observación directa, en las medidas eléctricas o espectroscópicas, de que los sustituyentes tengan un efecto apreciable en estas propiedades, más bien éstas parecen no ser afectadas por la inserción de iones Bi^{3+} a la red. Es decir, el compuesto no se está dopando, en el sentido de que la introducción del ion sustituyente cambie la concentración de portadores de carga y el nivel de Fermi del compuesto, solo se sustituyen átomos de indio por átomos de bismuto en la red (que corresponde a la sustitución de cationes isovalentes). Sin embargo, existen compuestos semiconductores que deberían ser intrínsecos, pero debido a la presencia de defectos, debidos a vacancias de oxígeno, presentan un alto grado de dopaje como TiO_2 ^{77,78} y ZnO ^{79,80}. Estos a pesar de no ser dopados presentan un carácter tipo n. Adicionalmente se han reportado estudios donde se determina, mediante la relación de Mott-Schottky, el potencial de banda plana para compuestos con ancho band gap ($>3.8 \text{ eV}$ ^{63,81}). Desafortunadamente, para los propósitos de este estudio, no se logró determinar el carácter del semiconductor o la concentración de portadores de carga previamente al experimento; para determinar estos parámetros se intentó realizar un experimento de efecto Hall que resultó fallido, ya que debido a la alta polarizabilidad de los compuestos nunca se logró mantener un valor constante de la corriente eléctrica a través del material, en un tiempo razonable. Por lo anteriormente expuesto, puede asegurarse con base en los ensayos experimentales, que el sistema $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ resulta muy difícil de ser analizado para los propósitos de la determinación del potencial de banda plana; más aún si se considera que el seno del electrodo es muy probable la presencia de fases adicionales, probada por experimentos de rayos X.

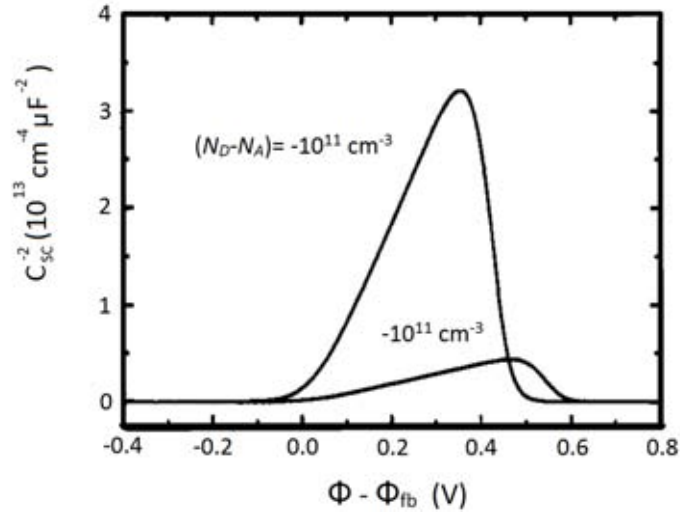


Figura 40. Gráfico de Mott-Schottky calculado teóricamente para GaAs.⁷⁶

La primera propuesta para abordar estos sistemas, $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, fue utilizar las mismas condiciones experimentales que fueron usadas en el experimento de óxido de zinc. El experimento se realizó para dos electrodos construidos con las muestras **Bi30** y **Bi0** (sintetizadas con una estequiometría $\text{Sm}_2\text{In}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{TaO}_7$ y $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$); con el fin de tener los dos puntos extremos de la serie de compuestos, y así observar el efecto de la sustitución de bismuto sobre el potencial de banda plana. Los resultados obtenidos para cada electrodo se muestran en una gráfica de Nyquist, como se muestra en la Figura 41. En estos resultados no se observa una tendencia clara en la modificación de la respuesta de impedancia, o en la forma que presenta el espectro. Por ejemplo, para valores negativos del potencial en **Bi30**, el espectro medido a un potencial de -0.04 V es muy similar que el espectro obtenido a -0.5 V, y todos los demás espectros de potenciales negativos tienen una forma diferente; a diferencia de los resultados obtenidos para ZnO, donde se observa claramente que el tamaño de los semicírculos aumentan con respecto al potencial aplicado.

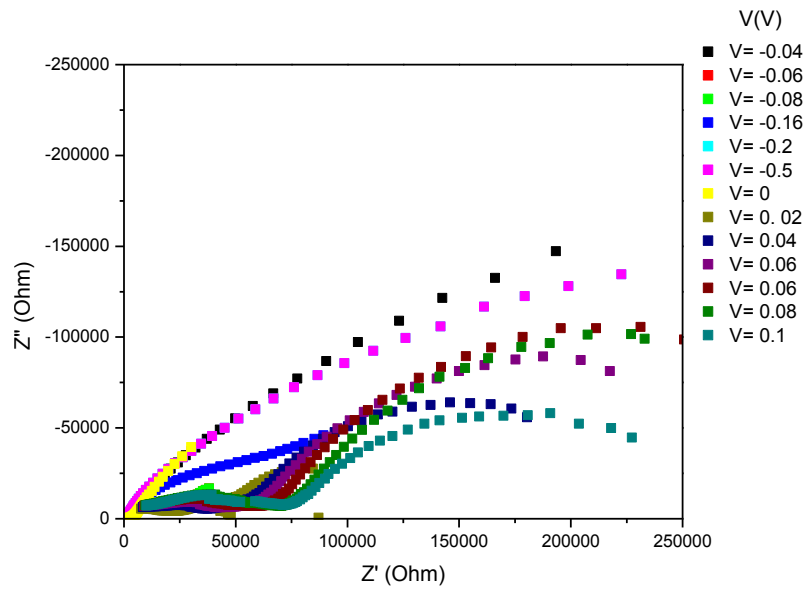


Figura 41. Espectros de impedancia obtenidos para Bi30 a diferentes potenciales, utilizando $K_2[Fe(CN)_6]$ como electrolito.

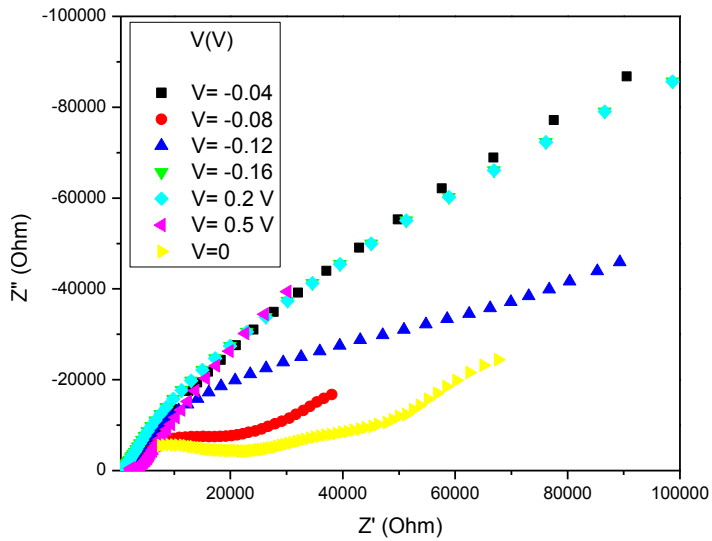


Figura 42. Espectros de impedancia obtenidos para Bi30 a diferentes potenciales, utilizando $K_2[Fe(CN)_6]$ como electrolito.

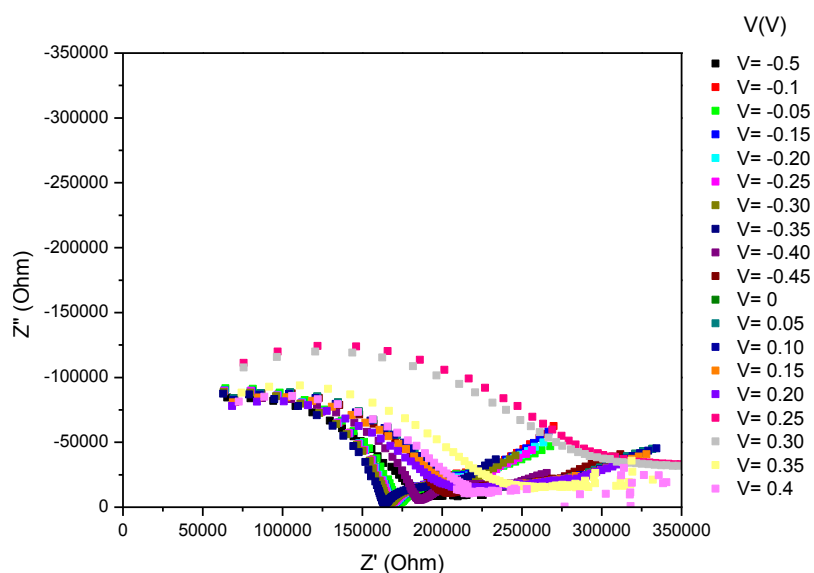


Figura 43. Espectros de impedancia obtenidos para BiO a diferentes potenciales con $K_2[Fe(CN)_6]$ como electrolito.

Entonces, para determinar el origen del error se deben determinar los parámetros óptimos para el experimento de impedancia de estos compuestos. Primero se debe determinar la influencia del electrolito sobre el sistema. Como siguiente paso, se debe determinar el intervalo de potencial en el cual no existe corriente faradéica (esto significa la ausencia de un proceso de transferencia de electrones) para el sistema electroquímico. Después, se debe determinar la influencia de la amplitud de onda para el estímulo eléctrico en forma de un potencial de corriente alterna. Finalmente, se tiene que determinar el tiempo de estabilización entre cada valor del potencial externo al que se somete el electrodo.

Debido a que no se tiene conocimiento previo del tipo de semiconductor, ni tampoco un estudio teórico que nos permita estimar el valor de la energía de Fermi, no se cuenta con los elementos que permitan seleccionar una especie rédox que provoque la formación de una capa de empobrecimiento en el semiconductor. Por lo tanto, se decidió utilizar solamente el electrolito soporte para determinar el efecto de los demás parámetros controlables.

El siguiente paso es determinar la amplitud óptima del potencial eléctrico al que se somete el sistema. Para el electrodo construido con la muestra **Bi30**, se probaron amplitudes de 5, 10, 15, 20 y 50 mV. En la Figura 44, se muestran los diagramas de Nyquist para cada espectro obtenido para el electrodo inmerso en una solución de KCl 1 M, con todos los cuidados experimentales realizados en los experimentos anteriores. Se observa que para el resultado obtenido usando una amplitud de 5 mV la respuesta es ruidosa y no se parece a los espectros obtenidos para señales de mayor magnitud. A una amplitud de 10 mV aún se observa una pequeña diferencia con respecto a los demás espectros, pero la forma que presenta el espectro comienza a definirse. En el caso de los espectros obtenidos a 15, 20 y 50 mV la respuesta es reproducible, por lo cual se puede usar una señal de perturbación dentro de este intervalo de potenciales. Dado que la impedancia requiere de un sistema estable, es recomendable usar la menor amplitud posible en el estímulo, pero que permita obtener espectros definidos. En los espectros obtenidos para ZnO observamos que para frecuencias bajas, los resultados obtenidos salen del límite de detección. Por lo tanto se decidió utilizar una amplitud de señal de 25 mV, ya que en este valor se observa un espectro casi idéntico al observado para 50 mV, pero con la mitad del valor del potencial aplicado.

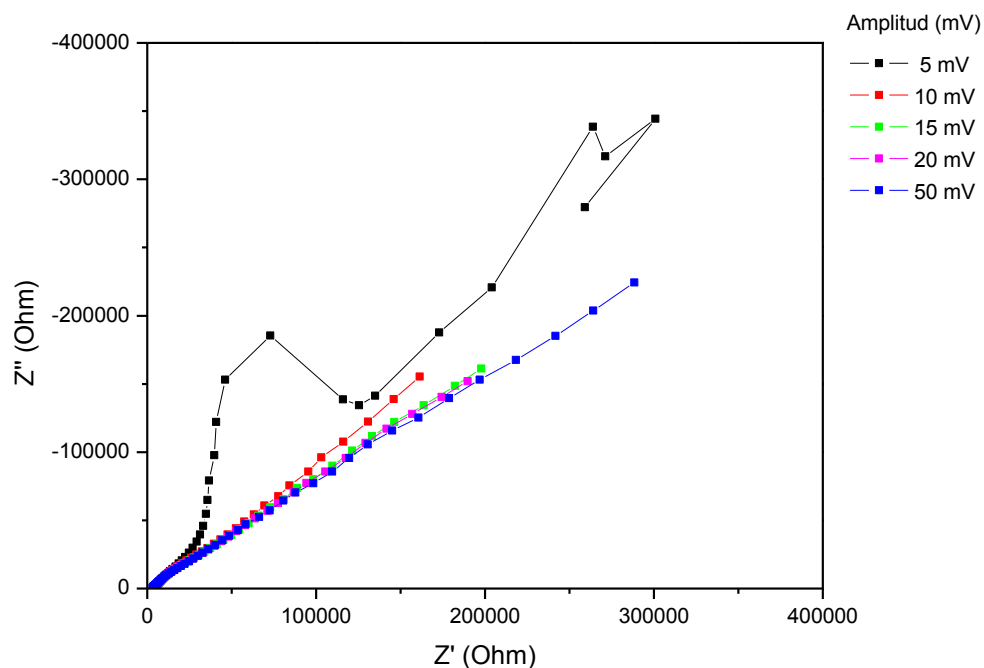


Figura 44. Espectro de impedancia de un electrodo de la muestra Bi30 a diferentes amplitudes de potencial en la señal de perturbación, en ausencia de un potencial externo.

El intervalo de potencial donde no existe corriente faradéica se determina mediante la medición de curvas de corriente contra potencial para los electrodos, en las mismas condiciones experimentales en las cuales se mide la impedancia. En la Figura 45 y Figura 46 se muestran las curvas de corriente contra potencial obtenidas para las muestras **Bi30** y **Bi0**. Ambas curvas presentan comportamientos similares, de los cuales se puede observar que el intervalo en el que no existe una reacción rédox se puede delimitar a -0.8 a 1 V contra Ag/AgCl. Fuera de este intervalo se observan reacciones tanto de oxidación como de reducción. No se sabe qué especies son las que generan la reacción, para determinar las especies que originan la corriente se requiere de un estudio electroquímico más detallado, que sale del enfoque del estudio. En las mismas curvas se puede observar también que la corriente no es nula en el intervalo de potencial; ésta corriente se produce debido a la polarización del material dieléctrico, que como se mostró anteriormente, es apreciable. Esta corriente puede suponer que se está incurriendo en un potencial externo que saca al sistema del equilibrio; es necesario tener un sistema en equilibrio para

obtener un buen resultado en un experimento de impedancia, lo cual significa que la corriente en el sistema debe ser cero, o por lo menos despreciable. En el presente caso, esto significa que debemos esperar a que el compuesto se logre polarizar establemente cuando se somete a un valor de potencial externo constante. Con esta observación se decidió aumentar el tiempo de estabilización entre cada potencial externo a 45 minutos entre cada medición, exagerando el tiempo necesario con el propósito de asegurar que se consigue el equilibrio; el tiempo es elevado a diferencia de los espectros obtenidos para ZnO, donde el tiempo de estabilización fue de solo 15 minutos. Este parámetro limita en gran medida el número de puntos que se pueden medir en un tiempo razonable para un solo experimento.

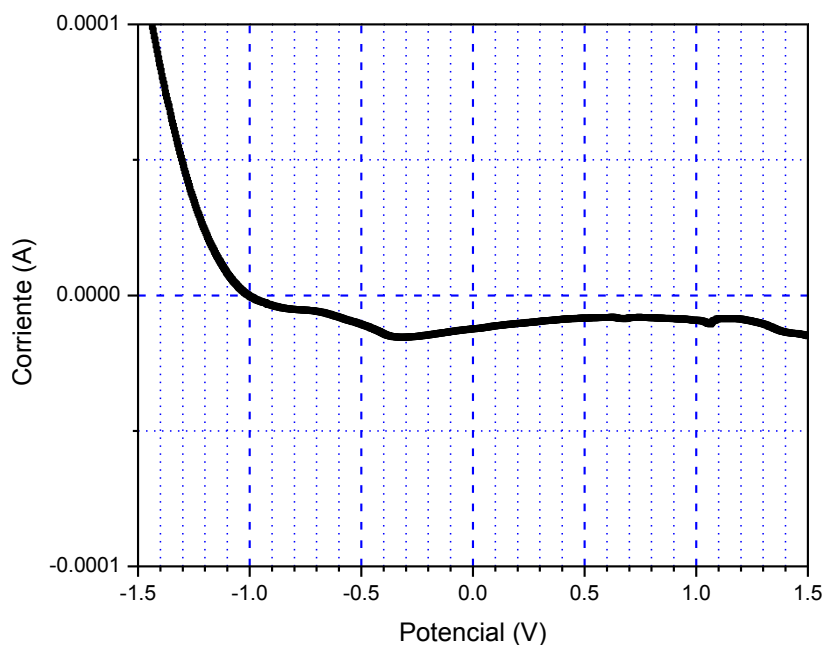


Figura 45. Curva de potencial contra corriente para la muestra Bi30.

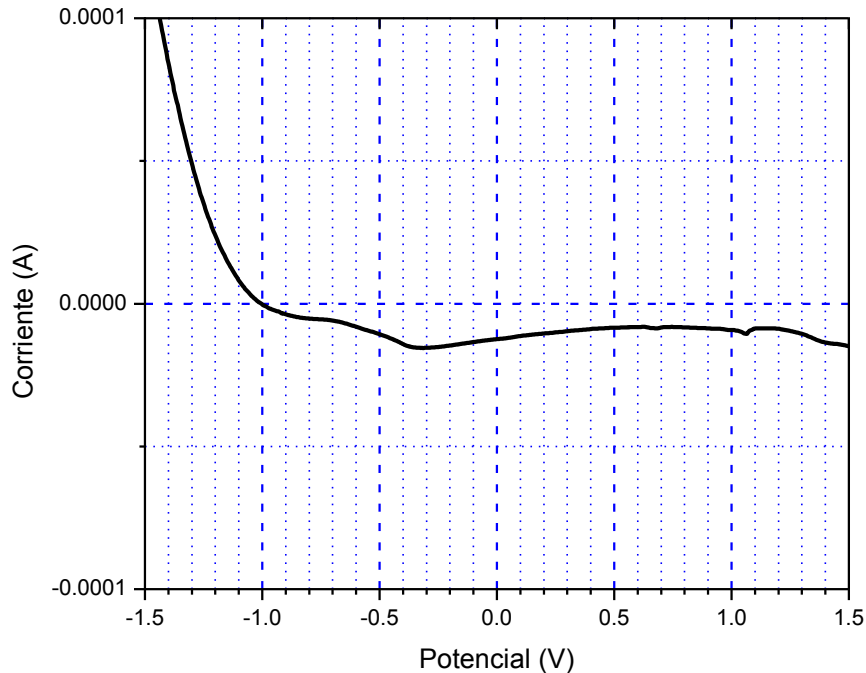


Figura 46. Curva de potencial contra corriente para la muestra BiO.

Con las nuevas condiciones experimentales se realizó nuevamente un experimento de impedancia a diferentes valores de potenciales externos aplicados. El experimento se realizó para la muestra **Bi30** (preparada con estequiometría $\text{Sm}_2\text{In}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{TaO}_7$), los resultados obtenidos se muestran en la forma de un diagrama de Nyquist en la Figura 47. El experimento se realizó de la siguiente manera: se midió el intervalo de -0.6 a -0.8 V comenzando con -0.6 V y disminuyendo el potencial externo en pasos de 25 mV, midiendo un espectro de impedancia en cada paso; una vez medido el primer intervalo, se continúa con el segundo, de -0.4 a -0.575, de igual manera comenzando por el potencial más alto y de ahí disminuyendo en pasos de 25 mV. Se siguió esta metodología con el propósito de determinar si el sistema puede estabilizarse de una manera reversible en función del potencial aplicado, o si el electrodo sufre algún proceso que lo vuelva dependiente de la secuencia en la que se aplica el potencial externo. En los resultados se observa que los espectros obtenidos en el intervalo de -0.575 a -0.4 V no siguen la misma tendencia que

aquellos que se obtienen en el intervalo de -0.8 a -0.6 V. En el intervalo de -0.8 a -0.6 V, el tamaño de la señal en los espectros aumenta conforme aumenta el valor del potencial; según esta tendencia, los espectros obtenidos en el intervalo de -0.575 a -0.4 deberían presentar una mayor impedancia, pero realmente presentan un comportamiento más cercano al obtenido a potencial de -0.8 V que al obtenido para un potencial externo de -0.6 V. Esta desviación en el comportamiento esperado demuestra que, en efecto, el electrodo está sufriendo un proceso que impide estabilizar el sistema.

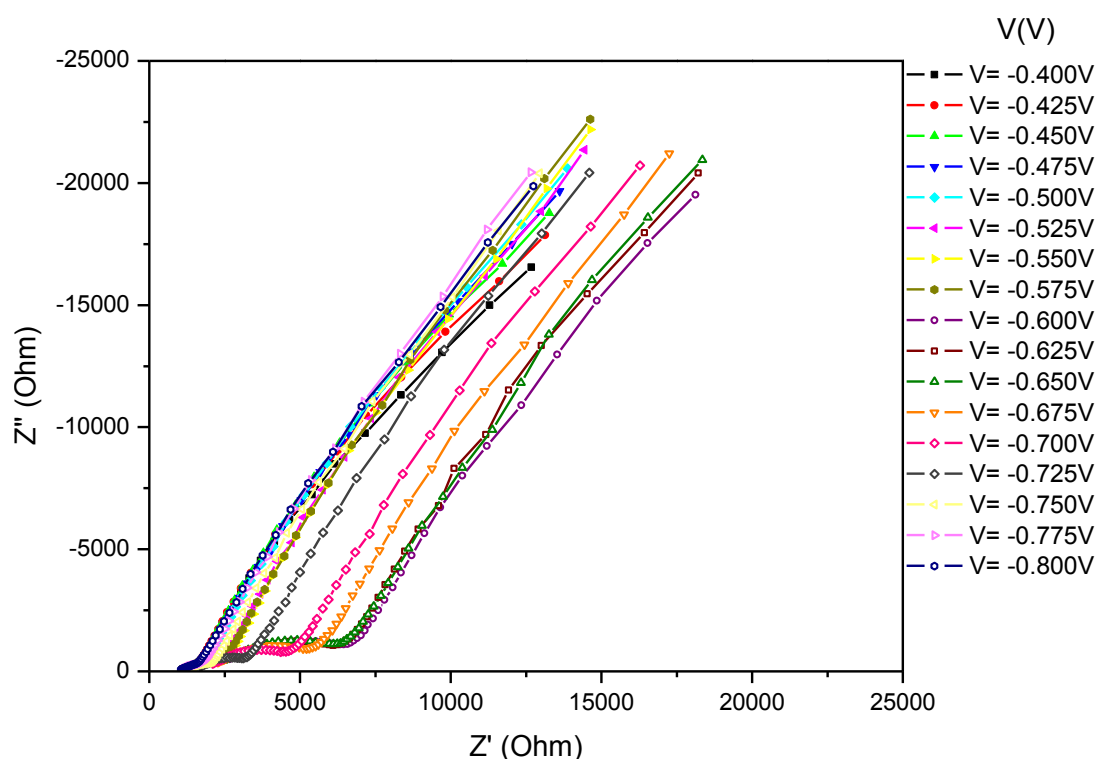


Figura 47. Espectros de impedancia para la muestra Bi30 a diferentes potenciales externos.

Para determinar si el efecto observado se debe al ambiente al que se somete al electrodo, o si es efecto del potencial aplicado, se puede realizar un experimento sencillo al medir el potencial de circuito abierto en función del tiempo. Si el potencial de circuito abierto varía

apreciablemente con el tiempo, indicaría que el electrolito está teniendo un efecto sobre el electrodo. En la Figura 48 se presentan las mediciones efectuadas para la muestra **BiO** (preparada con estequiometría $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$). Las mediciones fueron realizadas en las mismas condiciones en las que se midieron los espectros de impedancia, usando únicamente el electrolito soporte de KCl 1M. Se observa que el potencial en el electrodo se modifica importantemente, 0.4 V, entre el punto más alto y el más bajo del potencial, indicando que el electrolito está teniendo un efecto sobre el electrodo. Se observa también que no se logra llegar a un potencial de circuito abierto estable, aún después de 7 horas de inmersión en el electrolito. Este resultado muestra la imposibilidad de poder obtener buena calidad en los espectros de impedancia. La fluctuación que se observa cerca de los 21600 segundos está fuera de una explicación inmediata, ya que al realizar esta medición en circuito abierto se está observando la presencia de un potencial asociado con un fenómeno no esperado. Cuando se observó el cambio brusco de potencial a los 21600 segundos, no se detectó cambio alguno en el electrodo o en el ambiente de trabajo. El origen de una modificación tan drástica en el potencial de circuito abierto como la que se observa, puede deberse a diversos procesos posibles entre electrodo y electrolito. Entre los fenómenos más frecuentes que se asocian con esta observación, está el de corrosión del electrodo ante el electrolito. Lo anterior resulta poco probable, ya que una de las principales ventajas (para fotocátalisis) de los compuestos a base de óxido de tántalo es que muestran muy alta resistencia a la corrosión (asociada con los valores de los potenciales de oxidación y reducción); otra razón posible podría estar en el hecho de que se formara una capa de iones fuertemente adsorbidos sobre la superficie del electrodo, ya sean los iones del electrolito soporte o especies como H^+ y OH^- quimiadsorbidos (lo cual representaría un caso en extremo favorable para un fotocatalizador que se pretende actúe en una reacción de fotólisis de agua). El hecho es que este tipo de situaciones no está reportada experimentalmente, y en los hechos estaría impidiendo la determinación de un conjunto de parámetros fisicoquímicos importantes para el semiconductor.

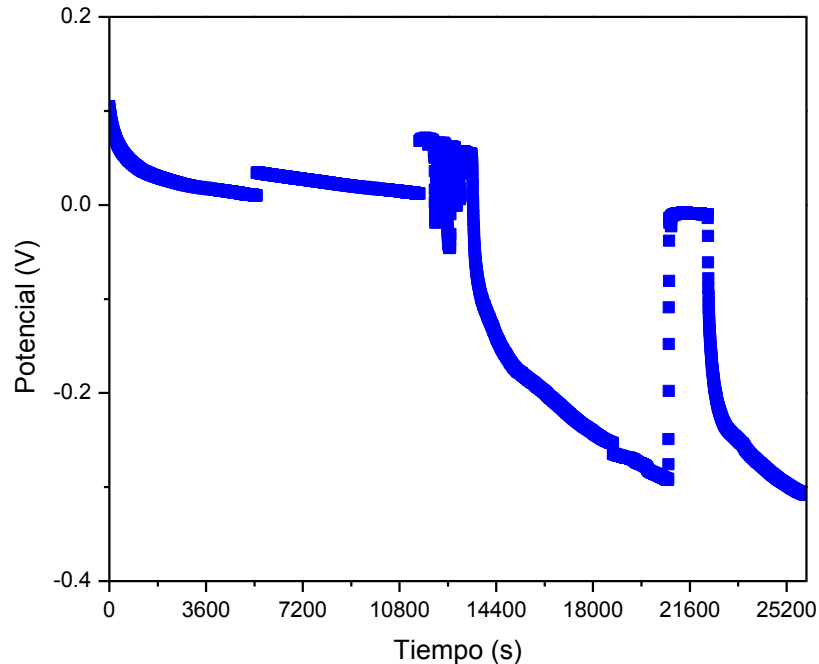


Figura 48. Potencial de circuito abierto en función del tiempo para BiO.

Para tener una mejor evidencia de la modificación que sufre el electrodo hecho con el sistema semiconductor $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, se mide la respuesta en impedancia en función del tiempo en condición de circuito abierto (sin aplicar ningún potencial). En las Figuras 49 a 54 se muestran los espectros obtenidos para un electrodo recién construido y pulido de la muestra **BiO**. Para este experimento se midió un espectro de impedancia cada 5 minutos durante 300 minutos en total, dando un total de 61 espectros. Por esta razón se separan los espectros en tres figuras, con el fin de favorecer la claridad para explicar los detalles importantes que resultan del experimento. En el comienzo del experimento los espectros no están definidos durante las primeras dos horas, el ruido de las mediciones disminuye conforme transcurre el tiempo y se observa un solo desfase ligero (en el gráfico de Bode) a frecuencias altas, con un máximo en 1000 Hz. Durante las siguientes dos horas la impedancia del sistema continúa aumentando, se observa la aparición de una segunda constante temporal tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode a bajas frecuencias, con un máximo de desfase a 1 Hz. Durante la última hora del experimento la misma tendencia continúa y al final del experimento la impedancia alcanza el mayor valor,

al igual que el desfase observado en el diagrama de Bode para la nueva constante temporal. Desafortunadamente, los antecedentes de los experimentos previos realizados en estas muestras y las constricciones de tiempo no permitieron continuar el estudio, así, no puede afirmarse que en el electrodo utilizado pueda conseguirse una situación de equilibrio que conduzca a resultados con mejores expectativas.

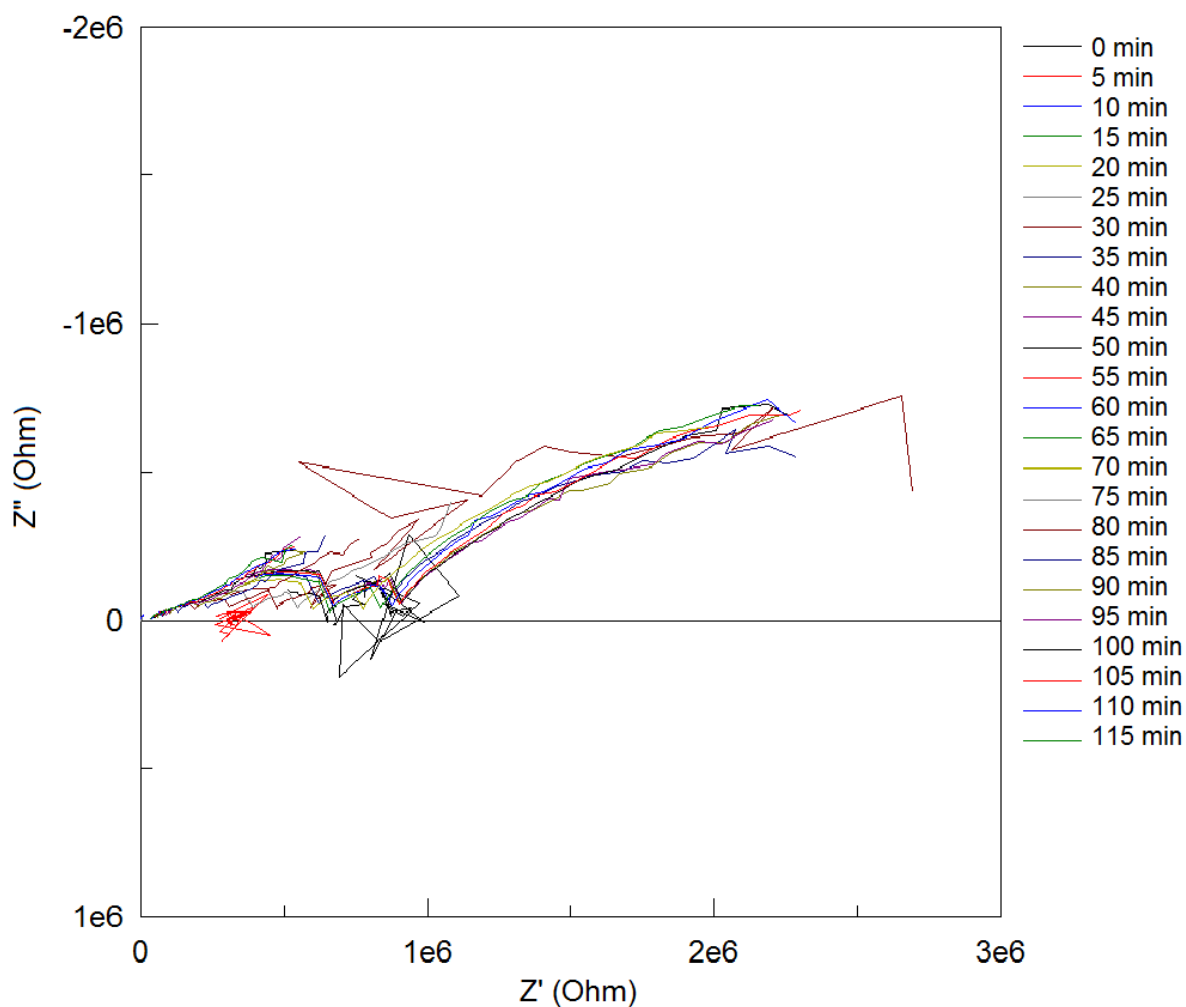


Figura 49. Diagrama de Nyquist para en electrodo Bi0 de 0 a 120 minutos del experimento.

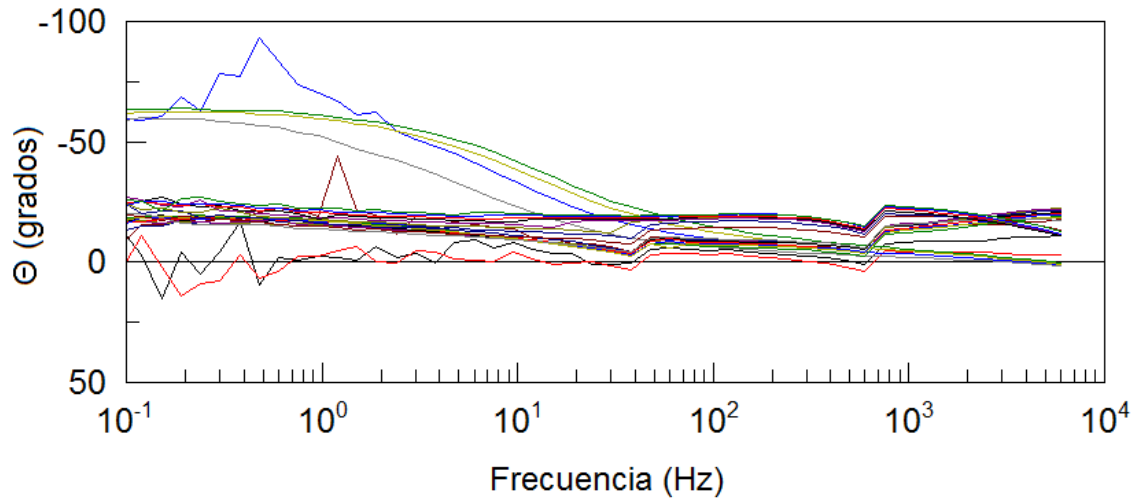


Figura 50. Diagrama de Bode para en electrodo BiO de 0 a 120 minutos del experimento.

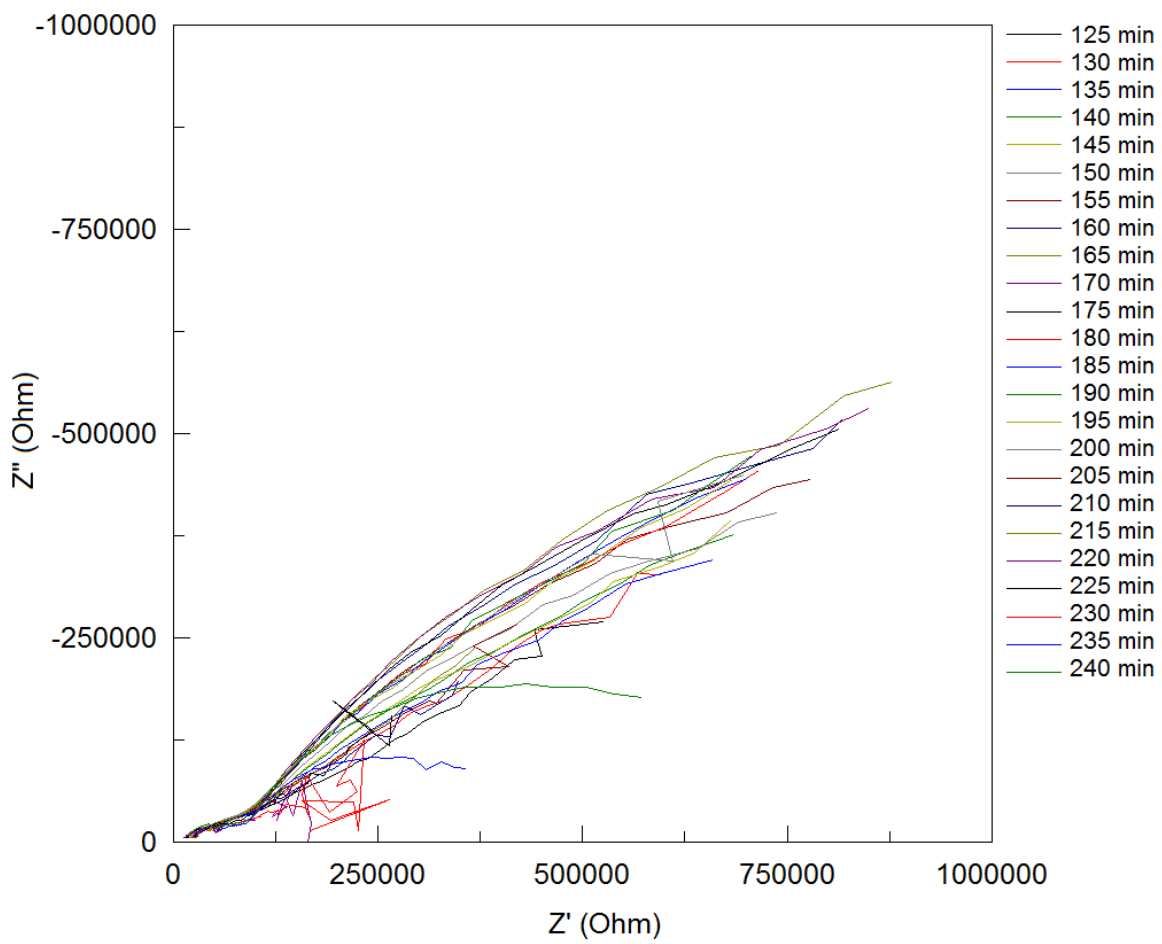


Figura 51. Diagrama de Nyquist para en electrodo BiO de 125 a 240 minutos del experimento.

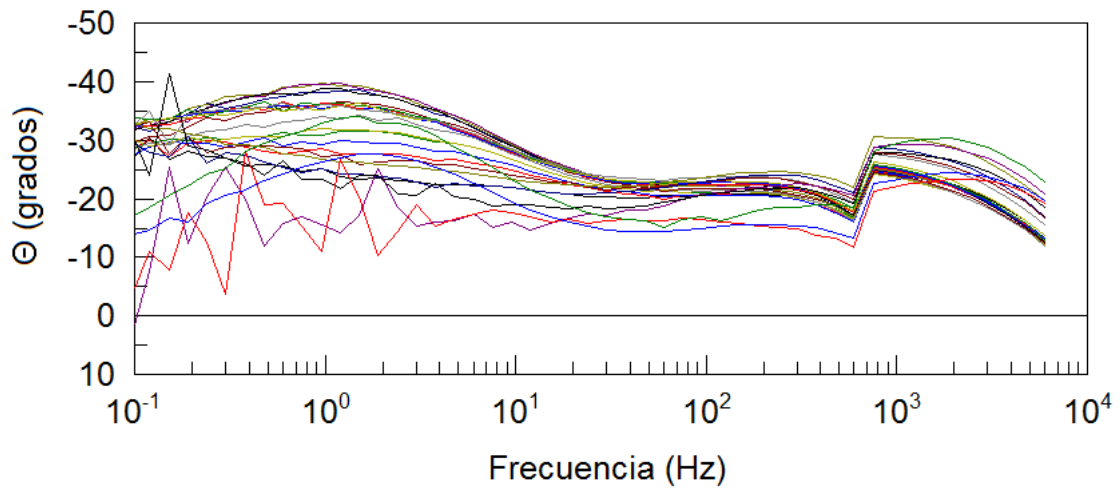


Figura 52. Diagrama de Bode para en electrodo BiO de 125 a 240 minutos del experimento.

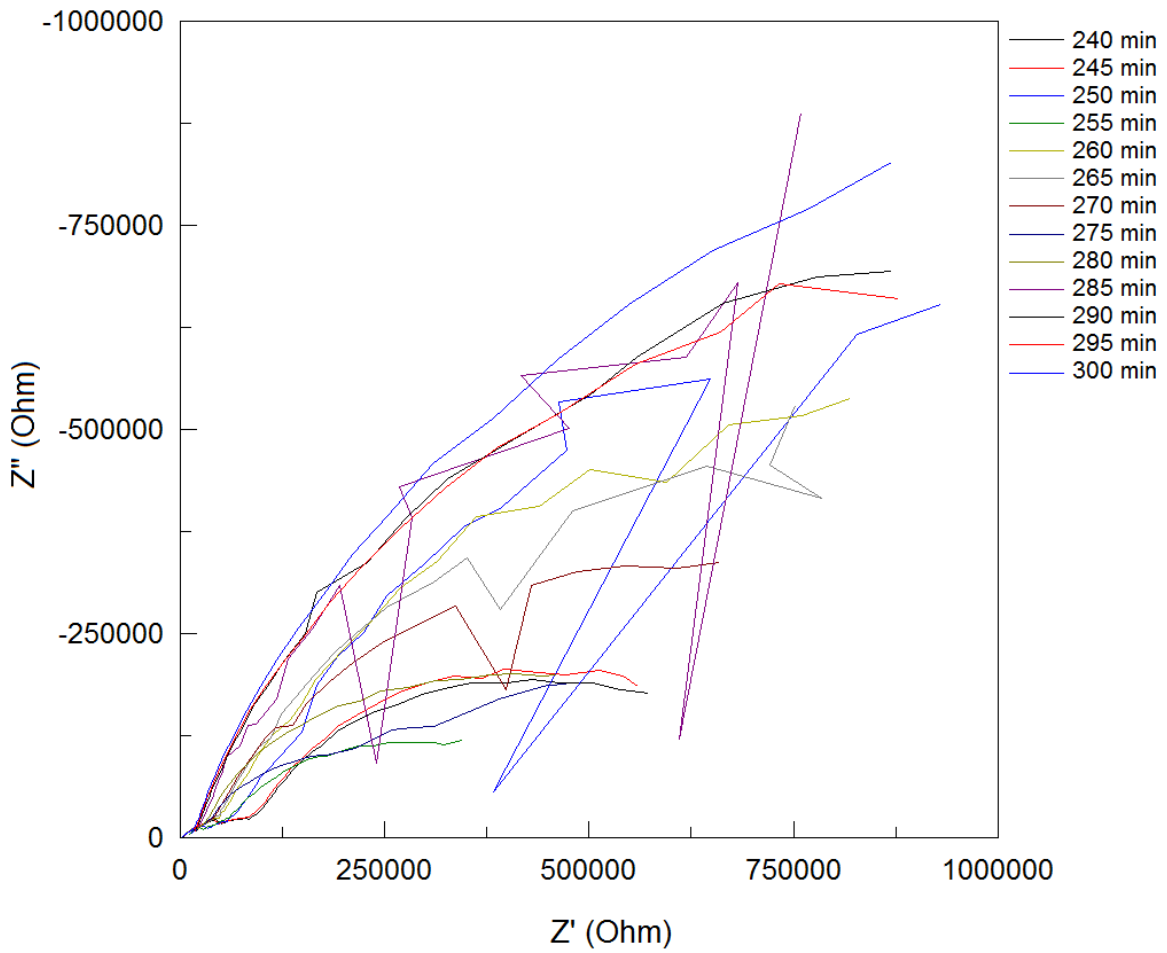


Figura 53. Diagrama de Nyquist para en electrodo BiO de 245 a 300 minutos del experimento.

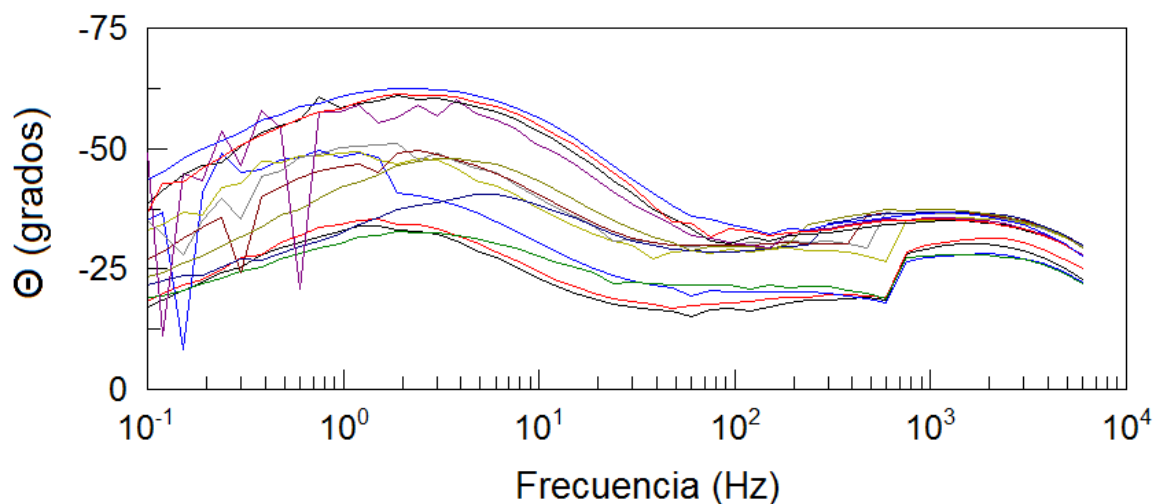


Figura 54. Diagrama de Bode para en electrodo BiO de 245 a 300 minutos del experimento.

La aparición de una segunda constante temporal es evidencia de un efecto sobre la superficie del electrodo, que explica la invariabilidad de los electrodos ante la solución electrolítica; la explicación propuesta sugiere la formación de una capa superficial sobre el electrodo, ya sea debido a la adsorción de iones del electrolito soporte o a una fuerte adsorción de especies como H^+ u OH^- . Se requiere estudiar muchos aspectos del sistema que intentamos medir, antes de poder afirmar con certeza el carácter del fenómeno que se observa en la familia de compuestos de estudio, sin embargo, se pudo demostrar la dificultad para determinar el valor del potencial de banda plana para la serie de compuestos $Sm_2In_{1-x}Bi_xTaO_7$ mediante la espectroscopia de impedancia.

Conclusiones

La modificación a la ruta de síntesis para la obtención de semiconductores de fórmula general $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, no resultó en una mejor calidad en la obtención de una sola fase policristalina en el sistema. Se encontró que para los compuestos de la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, que contienen bismuto, se presentan dos fases cristalinas en competencia, la fase de pirocloro y fase de fluorita. La fase de pirocloro se obtiene como fase mayoritaria y constituye la fase de interés, pero no se logró obtener una fase única. Para la muestra **Bi0** (preparada con una estequiometría $\text{Sm}_2\text{In}_1\text{TaO}_7$) se observó que presenta la mayor cantidad de fase pirocloro, indicando que la incorporación de bismuto a la red cristalina favorece la formación de la fase fluorita en competencia.

Finalmente, con respecto a la síntesis de los compuestos, **Sm3** presenta la mayor fracción de la fase fluorita de todos los compuestos de la serie, y también presenta la mayor cantidad de una tercera fase, wolframita. Este resultado parece señalar que en el sistema $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$, en el intervalo de composición que se ha estudiado, existe la fase fluorita. La estabilidad de estas fases minoritarias parece incrementar con temperatura y los tiempos de reacción.

En la caracterización de las propiedades dieléctricas, se consiguió una buena estimación de la permitividad eléctrica relativa (constante dieléctrica), que en este caso serían asignados a un compuesto cuya fase mayoritaria es la del pirocloro. Esta misma propiedad también se determinó para el resto de las composiciones, con excepción de la muestra **Bi10** (preparada con una estequiometría $\text{Sm}_2\text{In}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{TaO}_7$), en cuya determinación el error experimental resultó demasiado grande.

Los experimentos para la determinación del potencial de banda plana para óxido de zinc no condujeron a los resultados previamente reportados en la literatura. En los resultados obtenidos se observa el comportamiento que ha sido previamente reportado, con la diferencia de que el punto de extrapolación a la condición de banda plana se encuentra desplazado hacia un valor positivo. Se demostró que este resultado no se debe a la elección de un modelo físico erróneo con respecto al comportamiento observado. El error

en el valor de este potencial puede provenir del montaje experimental que se realizó; desafortunadamente, los experimentos no fueron reproducibles, bajo la condición de una comprobación estricta del buen funcionamiento del equipo experimental.

Para los compuestos de la serie $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ el potencial de banda plana no pudo ser determinado, en este caso debido a que los electrodos fabricados con estos compuestos no cumplen con la condición de invariabilidad en el sistema electroquímico al que se sometieron. Se logró demostrar la existencia de un proceso que afecta la interfase electrolito/semiconductor, cuyo efecto se muestra al observar una variación en el potencial de circuito abierto como función del tiempo; también se logró demostrar la aparición de una segunda constante temporal en los espectros de impedancia. Este resultado sugiere que el electrolito tiene un efecto sobre la superficie del electrodo, pero no se requiere de un estudio con mayor profundidad para determinar el carácter del fenómeno.

Apéndices

Apéndice A: Derivación de la ecuación de Mott-Schottky

Se define un potencial v como la diferencia de potencial entre el potencial del bulbo del semiconductor y el potencial a una posición x .

$$v = -\Delta\phi_x = -(\phi_b - \phi_x) \quad (30)$$

De esta manera se puede escribir a la ecuación de Poisson de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{d^2v}{dx^2} \quad (31)$$

La densidad de carga dentro del semiconductor tipo n, se define como función de la densidad de donadores de carga N_D , la densidad de huecos p , y la densidad de electrones n (ecuación 32).

$$\rho = e(N_D + p - n) \quad (32)$$

Como se trata de un semiconductor tipo n la densidad de huecos p es despreciable, por lo cual se puede descartar de la ecuación. Así, expresando la densidad de electrones de acuerdo a la distribución, la densidad de carga queda expresada como la ecuación 33.

$$\rho = eN_D \left(1 - \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) \right) \quad (33)$$

Sustituyendo esta expresión para la densidad de carga en la ecuación de Poisson, se obtiene:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left(1 - \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) \right) \quad (34)$$

Multiplicando por $2(dv/dx)$ ambas partes de la ecuación 34, y haciendo uso de la relación 33, se expresa a la ecuación 34 en la forma de la ecuación 36 para facilitar la integración.

$$2 \frac{dv}{dx} \frac{d^2v}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 \quad (35)$$

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left[v - \int \frac{dv}{dx} \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) dx \right] \quad (36)$$

Integrado se obtiene:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left[v + \frac{kT}{e} \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) \right] + cte \quad (37)$$

La constante que se obtiene refiere al potencial constante dentro del bulto del semiconductor, pero como en cualquier punto del bulto el potencial eléctrico es el mismo entonces $dv/dx=0$, por lo que la constante desaparece y la ecuación se expresa como:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 = \frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left[v - \frac{kT}{e} \left(1 - \exp\left(\frac{-ev}{kT}\right) \right) \right] \quad (38)$$

En la superficie se cumple la condición $v_s \gg kT/e$. Así, se simplifica la ecuación y se obtiene una relación para el campo eléctrico dentro del semiconductor (ecuación 39).

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x=0} = \left[\frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \left(v_s - \frac{kT}{e} \right) \right]^{1/2} = \bar{E}_S \quad (39)$$

Haciendo uso de la ley de Gauss (ecuación 40), se puede expresar la carga dentro del semiconductor como la ecuación 41.

$$\bar{E}_S = \frac{Q}{A\epsilon\epsilon_0} \quad (40)$$

$$Q = \left[2\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D \left(v_s - \frac{kT}{e} \right) \right]^2 \quad (41)$$

La capacitancia de la región de carga espacial en un semiconductor depende del potencial, se puede expresar como una capacitancia diferencial (ecuación 42). Usando la ecuación 41 y ecuación 42 se obtiene la ecuación 43, que finalmente se puede expresar como la ecuación 44 que es como normalmente se expresa a la relación de Mott-Shottky.

$$C = \frac{dQ}{dv_s} \quad (42)$$

$$C = \left[\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(v_S - \frac{kT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (43)$$

$$C^{-2} = \left[\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \right] \quad (44)$$

Apéndice B: Resultados del refinamiento por el método de Rietveld

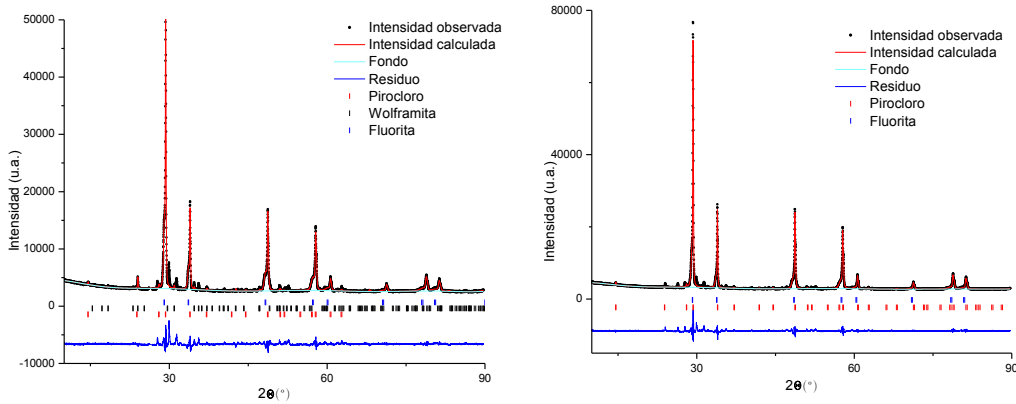


Figura 55. Izquierda: gráfico de refinamiento para la muestra Bi05. Derecha: gráfico de refinamiento para la muestra Bi10. Los cuadros negros denotan el patrón observado, la línea roja el patrón calculado, la línea azul punteada indica el fondo, y la línea azul sólida denota la diferencia entre el patrón calculado y el patrón observado; las en la base del patrón muestran las reflexiones de Bragg para cada fase refinada.

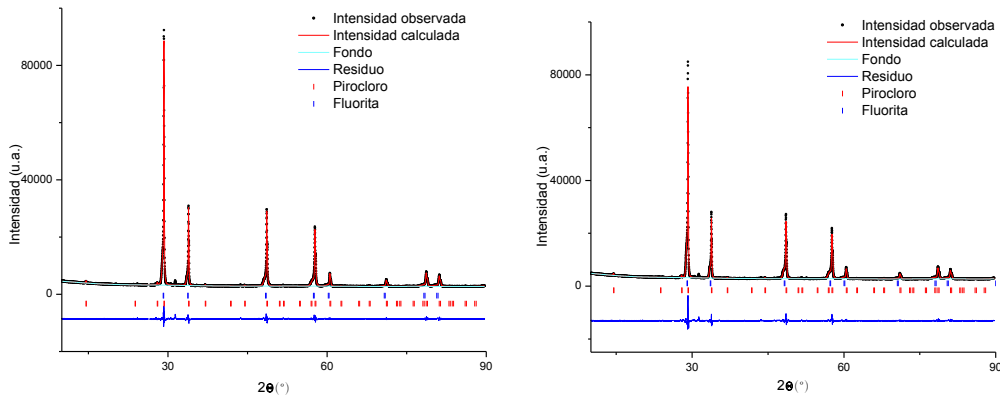


Figura 56. Izquierda: gráfico de refinamiento para la muestra Bi15 . Derecha: gráfico de refinamiento para la muestra Bi20.

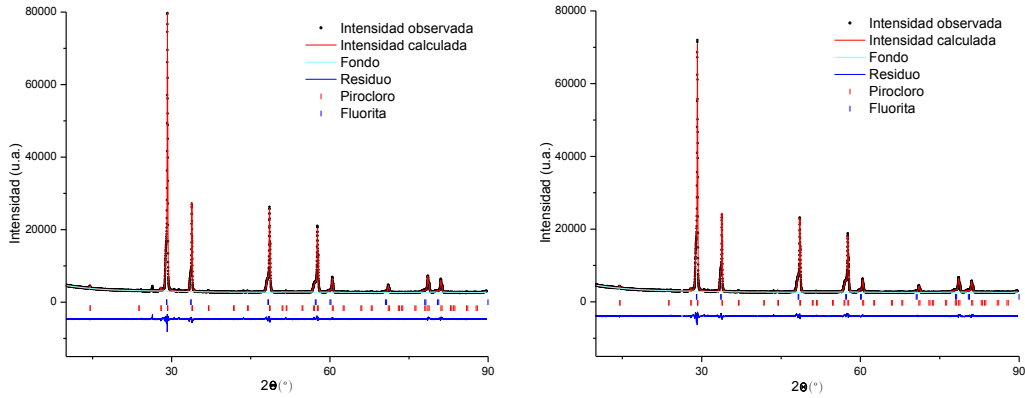


Figura 57. Izquierda: gráfico de refinamiento para la muestra Bi25. Derecha: gráfico de refinamiento para la muestra Bi30.

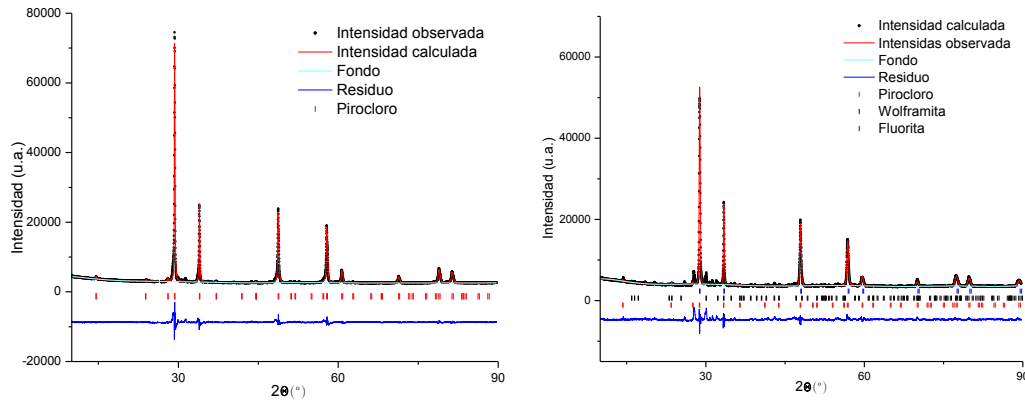


Figura 58. Izquierda: gráfico de refinamiento para la muestra Bi0. Derecha: gráfico de refinamiento para la muestra Sm3.

Apéndice C: Elemento de Fase Constante (CPE)

En los electrodos sólidos la capacitancia observada para la doble capa no es puramente capacitiva la mayoría de las veces, normalmente presentan una dispersión como función de la frecuencia. Esta dispersión se puede describir utilizando la ecuación 45 que expresa de forma general la constante dieléctrica compleja. Para esta ecuación ϵ_{∞} y ϵ_s son el valor de la constante dieléctrica cuando la frecuencia tiende al infinito y cuando la frecuencia tiende a 0; $G(\tau)$ es la función que describe la dispersión de la constante temporal, en el caso que no exista dispersión la ecuación 45 se transforma en la ecuación 46.

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (45)$$

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + j\omega\tau_0} \quad (46)$$

Cole-Cole⁸² describen la dispersión observada mediante la ecuación 43, donde Φ es un parámetro que describe la dispersión observada en el sistema. Este parámetro es adimensional y su valor se encuentra dentro de un intervalo $0 < \Phi < 1$; cuando el valor de $\Phi = 1$ se obtiene un comportamiento ideal en el cual no existe una dispersión de constantes temporales.

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau_0)^{\Phi}} \quad (47)$$

Análogamente se puede describir a la dispersión de impedancia como función de la frecuencia como se muestra en la ecuación 48.

$$\frac{Z(\omega) - Z_{\infty}}{Z_0 - Z_{\infty}} = \int_0^{\infty} \frac{\tau G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d \ln \tau \quad (48)$$

Cuando se presenta el caso en que existe una dispersión de constantes temporales, la capacitancia se define mediante la ecuación 49. Donde T es un parámetro relacionado con la capacitancia del electrodo.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^{\Phi}} \quad (49)$$

Como j es un número imaginario, la ecuación (49) puede expresarse también como la ecuación 50.

$$Z_{CPE} = \left[\frac{\cos\left(\frac{\Phi\pi}{2}\right)}{T\omega^{\Phi}} \right] - j \left[\frac{\sin\left(\frac{\Phi\pi}{2}\right)}{T\omega^{\Phi}} \right] \quad (50)$$

Apéndice D: Prueba de Kramers-Kronig para espectros de impedancia de la respuesta dieléctrica

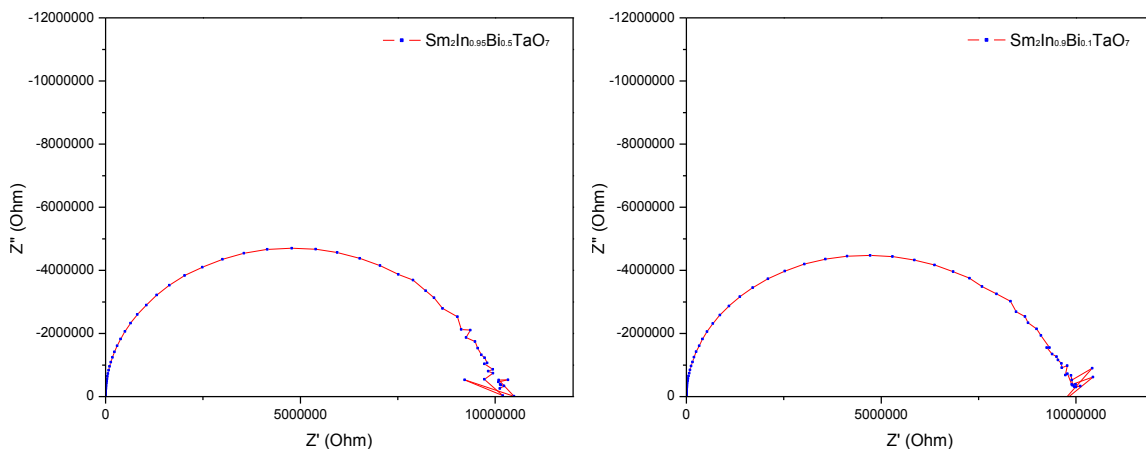


Figura 59. Izquierda: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para Bi05. Derecha: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para la muestra Bi10.

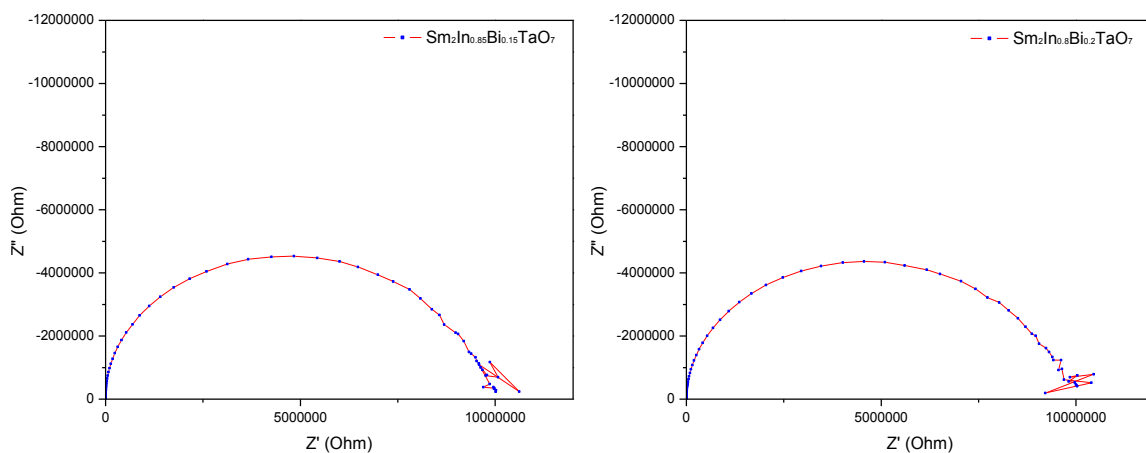


Figura 60. Izquierda: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para Bi15. Derecha: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para la muestra Bi20.

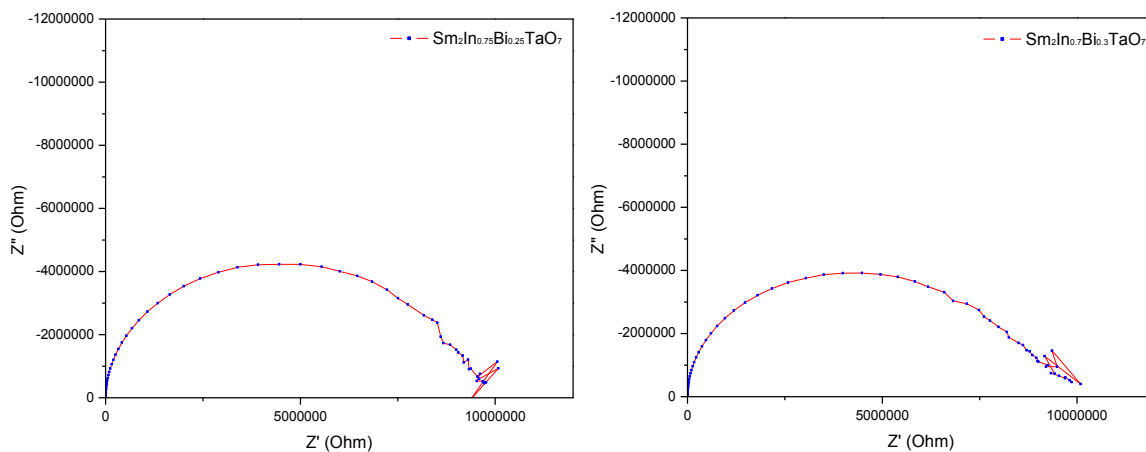


Figura 61. Izquierda: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para Bi25. Derecha: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para la muestra Bi30.

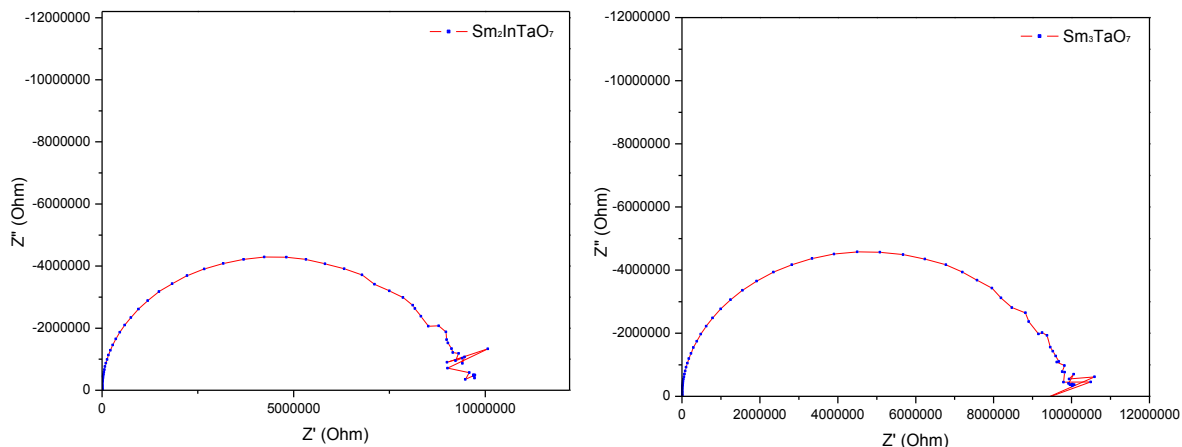


Figura 62. Izquierda: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para Bi0. Derecha: gráfico de Nyquist del espectro de impedancia observado para la muestra Sm3.

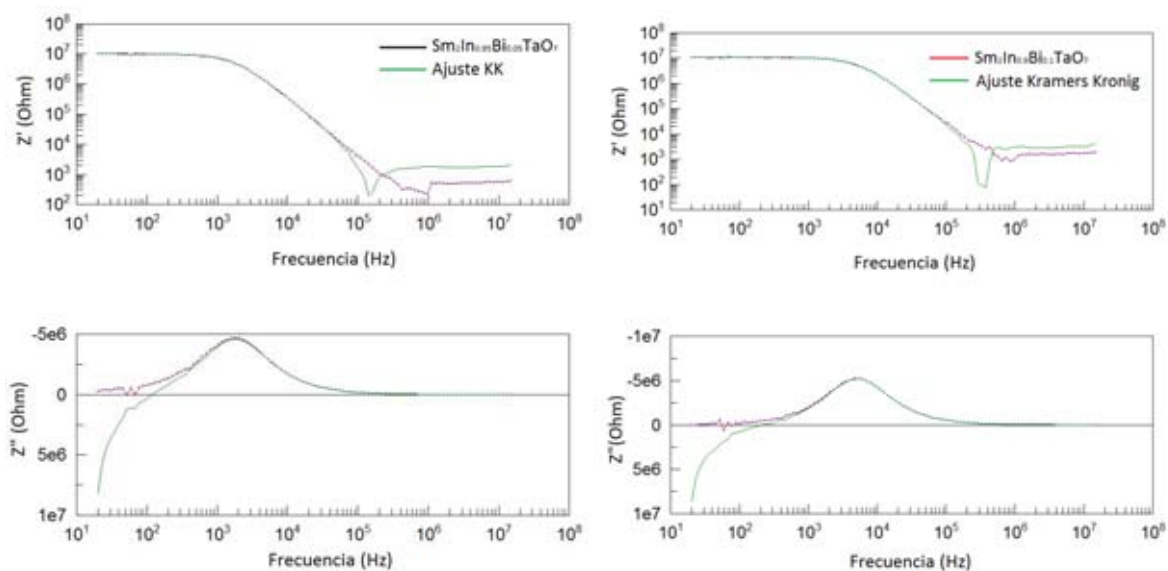


Figura 63. Izquierda: resultados del ajuste Kramers-Kronig la muestra Bi05. Derecha: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra Bi10. La línea roja muestra la impedancia observada como función de la frecuencia, y la línea verde muestra el resultado del ajuste Kramers-Kronig.

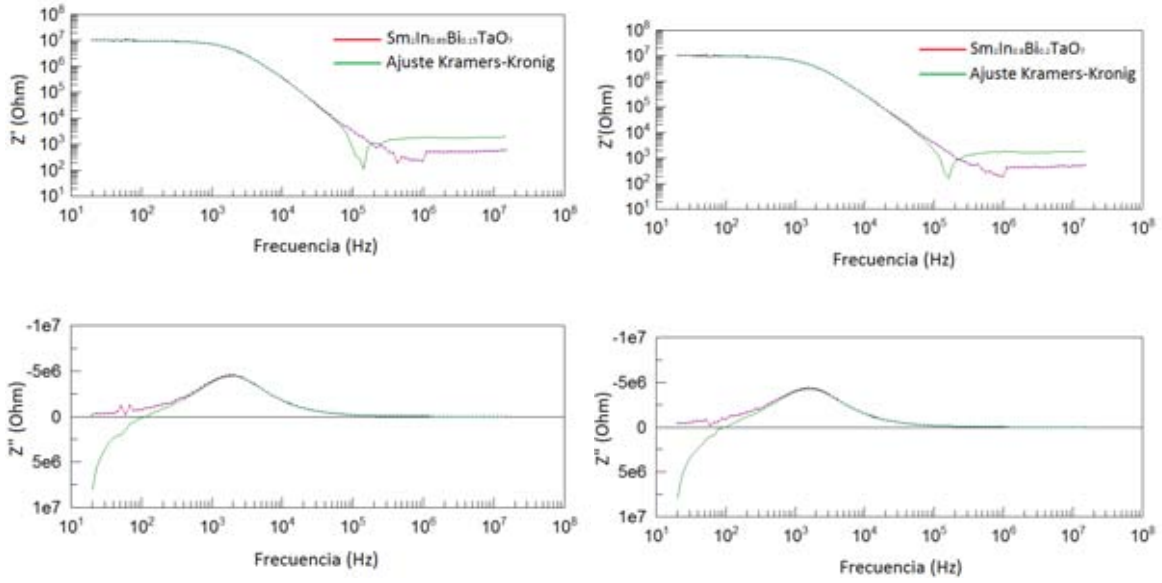


Figura 64. Izquierda: resultados del ajuste Kramers-Kronig para el la muestra Bi15. Derecha: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra Bi20.

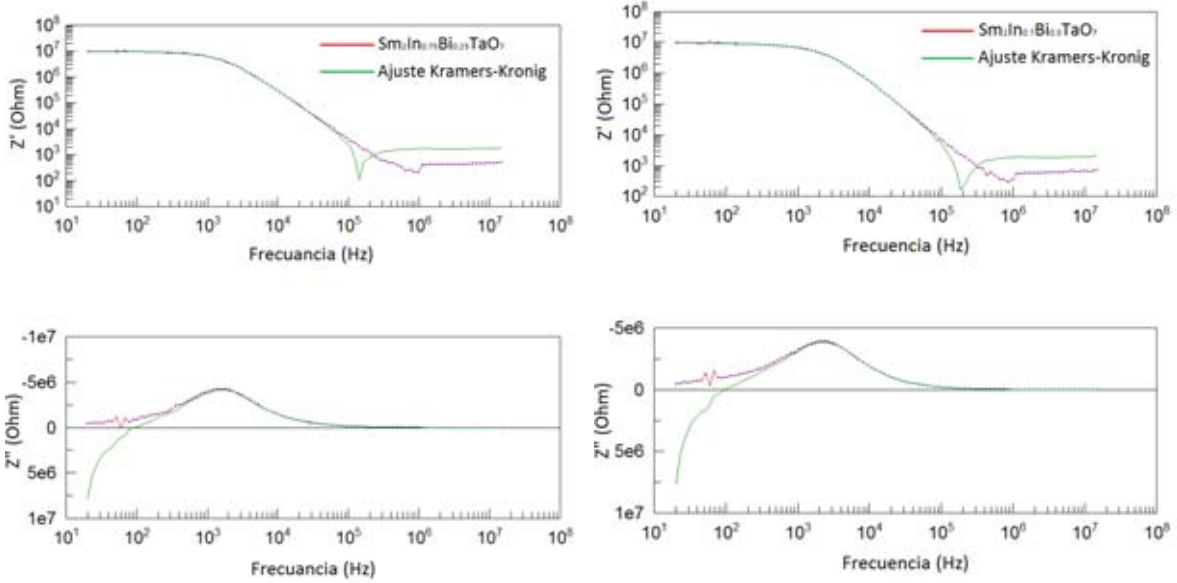


Figura 65. Izquierda: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra Bi25. Derecha: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra Bi30.

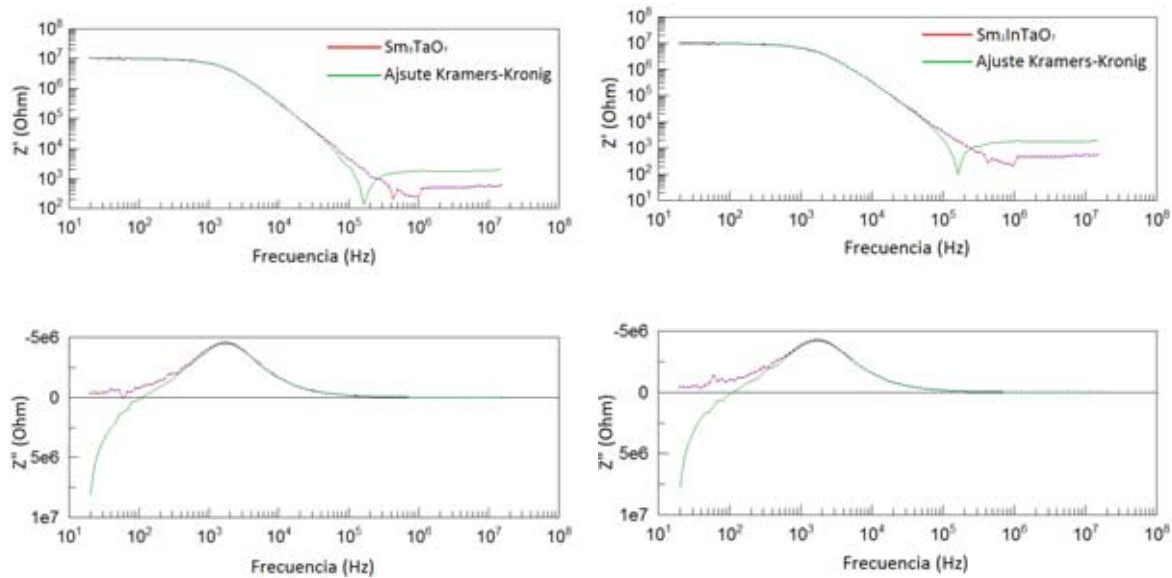


Figura 66. Izquierda: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra BiO. Derecha: resultados del ajuste Kramers-Kronig para la muestra Sm3.

Bibliografía

1. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–78 (2009).
2. Fujishima, a & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
3. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.* **110**, 6503–6570 (2010).
4. Guzmán, J. E. O. Obtención fotocatalítica de hidrógeno a base de catalizadores ni/halloysita. (Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013).
5. Reiss, H. & Heller, A. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate. *J. Phys. Chem.* **89**, 4207–4213 (1985).
6. Lohmann, F. Notizen: Fermi-Niveau und Flachbandpotential von Molekülkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **22**, (1967).
7. Gomer, R. & Tryson, G. An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation. *J. Chem. Phys.* **66**, 4413 (1977).
8. Ishii, T., Kato, H. & Kudo, A. H₂ evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO₃ photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **163**, 181–186 (2004).
9. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. & Arakawa, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature* **414**, 625–627 (2001).
10. Hosogi, Y., Tanabe, K., Kato, H., Kobayashi, H. & Kudo, A. Energy Structure and Photocatalytic Activity of Niobates and Tantalates Containing Sn(II) with a 5s² Electron Configuration. *Chem. Lett.* **33**, 28–29 (2004).
11. Kato, H., Asakura, K. & Kudo, A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J. Am. Chem. ...* 3082–3089 (2003).
12. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
13. Takahashi, H. & Kakihana, M. Synthesis of NiO-loaded KTiNbO₅ photocatalysts by a novel polymerizable complex method. *J. Alloy. ...* **285**, 77–81 (1999).
14. Crosnier-Lopez, M. P., Le Berre, F. & Fourquet, J. L. Synthesis and Crystal Structure of Two New Layered Perovskite Phases K₂La_{2/3}Ta₂O₇ and Li₂La_{2/3}Ta₂O₇. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **628**, 2049–2056 (2002).
15. Linsebigler, A. L. *et al.* Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
16. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications

- of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
17. Xu, H. *et al.* Recent advances in TiO₂-based photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12642 (2014).
 18. Maeda, K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal.* **3**, 1486–1503 (2013).
 19. White, J. L. *et al.* Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. *Chem. Rev.* (2015). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00370
 20. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2664–2672 (2007).
 21. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).
 22. Dell, R. & Rand, D. *Hydrogen Energy Challenges and Prospects*. (Royal Society of Chemistry, 2007). doi:10.1039/9781847558022
 23. Winter, C. J. Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1–52 (2009).
 24. Reguera, E. Materials for Hydrogen Storage in Nanocavities: Design criteria. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 9163–9167 (2009).
 25. Cook, T. R. *et al.* Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chem. Rev.* **110**, 6474–6502 (2010).
 26. Chakoumakos, B. C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal A₂B₂X₆Y. *J. Solid State Chem.* **53**, 120–129 (1984).
 27. Pakhare, D. *et al.* Kinetic and mechanistic study of dry (CO₂) reforming of methane over Rh-substituted La₂Zr₂O₇ pyrochlores. *J. Catal.* **316**, 78–92 (2014).
 28. Xu, Z.-C. *et al.* Experimental observations of ferroelectricity in double pyrochlore Dy₂Ru₂O₇. *Front. Phys.* **9**, 82–89 (2014).
 29. García, J. F. G. Estudio experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita Ln₃TzO₇. (Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014).
 30. Guzmán, J. E. O. Síntesis y caracterización eléctrica y estructural de sistema Dy_{3-x}Sc_xTaO₇ con estructura tipo weberita. (Tesis Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015).
 31. Zhao, J., Qin, N. & Bao, D. Blue and near-infrared up-conversion photoluminescence and dielectric relaxation of Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped (Bi, Y)₂Ti₂O₇ pyrochlore thin films. *J. Lumin.* **148**, 121–128 (2014).
 32. Ou, G., Liu, W., Yao, L., Wu, H. & Pan, W. High conductivity of La₂Zr₂O₇ nanofibers by phase control. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1855–1861 (2014).

33. Tang, X., Ye, H., Liu, H., Ma, C. & Zhao, Z. Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the NiO_x-loaded Sm₂InTaO₇ with 4f-d10-d0 configuration. *J. Solid State Chem.* **183**, 192–197 (2010).
34. Torres-Martínez, L. M., Ruíz-Gómez, M. A. & Moctezuma, E. Features of crystalline and electronic structures of Sm₂MTaO₇ (M=Y, In, Fe) and their hydrogen production via photocatalysis. *Ceram. Int.* **43**, 3981–3992 (2017).
35. de los Reyes, M. *et al.* The pyrochlore to defect fluorite phase transition in Y₂Sn_{2-x}Zr_xO₇. *RSC Adv.* **3**, 5090 (2013).
36. Cai, L. & Nino, J. C. Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **65**, 269–290 (2009).
37. Cai, L. & Nino, J. C. Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **65**, 269–290 (2009).
38. Galván, M. M. Obtención y caracterización de los sistemas sm₂in_{1-x}tlxtao₇ y sm₂in_{1-x}bixtao₇ para su utilización en la fotólisis de agua. (Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016).
39. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. *Am. J. Phys.* **35**, 547 (1967).
40. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. (Wiley, 2014).
41. Ohanian, H. C. *Physics for Engineers and Scientists*. (W. W. Norton & Company, 2007).
42. Velasco, J. G. *Fotoelectroquímica e semiconductores*. (Reverté, 2010).
43. Castellan, G. W. *Physical Chemistry*. (Addison-Wesley, 1983).
44. Rhoderick, E. H. & Williams, R. H. *Metal-Semiconductor Contacts*. (Clarendon Press, 1988).
45. Memming, R. & Bahnemann, D. *Semiconductor electrochemistry*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015). doi:10.1002/9783527688685
46. Beranek, R. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 1–20 (2011).
47. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. (John Wiley & Sons, Inc., 2008). doi:10.1002/9780470381588
48. Arriaga, L. G. & Fernã, A. M. Determination of at band potential and photocurrent response in (Cd , Zn) S used in photoelectrolysis process. **27**, 27–31 (2002).
49. Albery, W. J., O'Shea, G. J. & Smith, A. L. Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/electrolyte interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4083 (1996).
50. Cardon, F. & Gomes, W. P. On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **11**, L63–L67 (1978).
51. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. (Springer New York,

- 2014). doi:10.1007/978-1-4614-8933-7
52. Macdonald, J. R. Impedance spectroscopy. *Ann. Biomed. Eng.* **20**, 289–305 (1992).
 53. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*. (John Wiley & Sons, Inc., 2005). doi:10.1002/0471716243
 54. Macdonald, J. R. & Potter Jr, L. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics* **24**, 61–79 (1987).
 55. Mills, A., Hill, C. & Robertson, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **237**, 7–23 (2012).
 56. Ondersma, J. W. & Hamann, T. W. Conduction band energy determination by variable temperature spectroelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9476 (2012).
 57. Ge, H. *et al.* Influence of surface states on the evaluation of the flat band potential of TiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2401–6 (2014).
 58. Vanden Berghe, R. A. L. & Gomes, W. P. Electrochemical reactions at the illuminated CdSe anode. *Zeitschrift für Phys. Chem. Neue Folge* **92**, 91–100 (1974).
 59. Gelderman, K., Lee, L. & Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **84**, 685 (2007).
 60. Freund, T. & Roy Morrison, S. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. *Surf. Sci.* **9**, 119–132 (1968).
 61. Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. *General Structure Analysis System (GSAS)*. (Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004).
 62. Kukli, K. *et al.* Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* **260**, 135–142 (1995).
 63. Chun, W. & Ishikawa, A. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. *J. ...* **5**, 1798–1803 (2003).
 64. Cai, L. & Nino, J. C. Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **65**, 269–290 (2009).
 65. Zou, Z., Ye, J. & Arakawa, H. Structural properties of InNbO₄ and InTaO₄: correlation with photocatalytic and photophysical properties. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 271–277 (2000).
 66. West, A., Sinclair, D. & Hirose, N. Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy. *J. electroceramics* 65–71 (1997). doi:10.1023/A:1009950415758
 67. Boukamp, B. A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances. *Solid State Ionics* **169**, 65–73 (2004).
 68. Boukamp, B. a. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1885 (1995).

69. Díaz, A. A. C. Caracterización estructural del compuesto $Gd_{3-x}Ca_xY_aO_7$. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2014).
70. Patterson, J. & Bailey, B. *Solid-State Physics*. (Springer Berlin Heidelberg, 2010). doi:10.1007/978-3-642-02589-1
71. Chaneliere, C., Autran, J. L., Devine, R. A. B. & Balland, B. Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **22**, 269–322 (1998).
72. Bard, A. J. & Faulkner, L. J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2000).
73. Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.* **1**, 11 (1947).
74. Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode. *Pure Appl. Chem.* **50**, (1978).
75. Gomes, W. P. & Cardon, F. Surface States at the Single Crystal Zinc Oxide/Electrolyte Interface. I. Impedance Measurements. *Ber. Bunsen. phys. Chem.* **74**, 431–436 (1970).
76. Orazem, M. E. & Newman, J. in (eds. R. E. White, J. O. B. & Conway, and 8. E.) 61–112 (New York: Pleum Press, 1986). doi:10.1007/978-1-4613-1791-3_2
77. Blumenthal, R. N., Baukus, J. & Hirthe, W. M. Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Rutile, TiO_{2-x} . *J. Electrochem. Soc.* **114**, 172 (1967).
78. NOWOTNY, J., BAK, T., NOWOTNY, M. & SHEPPARD, L. Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry ☆. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2630–2643 (2007).
79. Harrison, S. E. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **93**, 52–62 (1954).
80. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
81. Pastor-Moreno, G. & Riley, D. J. Electrochemical studies of moderately boron doped polycrystalline diamond in non-aqueous solvent. *Electrochim. Acta* **47**, 2589–2595 (2002).
82. Cole, K. S. & Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).