



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**EVALUACIÓN DE LA FOTO-DISOCIACIÓN DE  
AGUA UTILIZANDO SEMICONDUCTORES  
BASADOS EN ÓXIDO DE BISMUTO**

**TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**DAYNAHI FRANCO PELÁEZ**

**TUTOR PRINCIPAL**

**DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

**CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2018**



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.



# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el uso de las instalaciones y equipo de trabajo.

En especial a la Dra. Sandra Rodil por su infinita paciencia y todo el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo, por todos sus conocimientos compartidos y toda su incondicional ayuda.

A todos los miembros del jurado por sus valiosos comentarios.

A todos los compañeros del grupo PLASNAMAT del IIM UNAM a Abril, Jonathan, Amín, Roberto y en especial a Osmar, por toda su ayuda y conocimiento compartido.

A Omar encargado del SEM, a Adriana de DRX y a los técnicos de cómputo por su gran ayuda.

# *Dedicatoria*

**A mi familia por estar siempre conmigo**

**A César por todo tu apoyo y confianza,**

**Gracias por todo.**

## Resumen

Los semiconductores basados en óxido de bismuto presentan una brecha óptica en el visible, estos materiales son buenos candidatos para aplicaciones foto-electroquímicas, y una de sus más importantes aplicaciones es su uso como foto-electrodo para la generación de hidrógeno a través de la disociación del agua. Presentamos la síntesis y caracterización de 2 materiales que son usados como fotoelectrodos para la fotodisociación del agua.

El cuprato de bismuto ha sido identificado como un material prometedor para su uso como fotocátodo para la disociación de agua, es decir, lleva a cabo la reacción de evolución del hidrógeno. El vanadato de bismuto ha sido identificado como fotoánodo llevando a cabo la reacción de evolución de oxígeno.

Reportamos a continuación la síntesis del cuprato de bismuto ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ) como películas delgadas depositadas por erosión catódica (magnetron sputtering), se usaron dos blancos uno de Cu y otro de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y el material fue depositado sobre sustratos de FTO (*fluorine doped tin oxide*), vidrio (*fused silica*). Se hicieron variaciones de potencia aplicadas al blanco de Cu para obtener las mejores condiciones de depósito, el cuprato de bismuto fue encontrado al hacer un tratamiento térmico a la muestra a 500 °C por 2 horas en aire estático coexistiendo con otras impurezas, el análisis de DRX confirmó la existencia de la fase tetragonal del cuprato de bismuto, las propiedades ópticas y electrónicas de la películas fueron evaluadas por espectroscopia UV-VIS y Mott-Schottky, encontrando una brecha óptica entre 1.3 - 2.5 eV y que las películas presentan una conductividad tipo p con un potencial de banda plana alrededor de 1.27 a 1.3 V vs RHE.

La medición de fotocorriente se realizó en un celda electroquímica con 3 electrodos y una lámpara, se analizaron 3 espesores (200, 250 y 320 nm) obteniendo mejor respuesta de fotocorriente para la muestra de espesor de 250 nm con  $J = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 0.6 V vs RHE.

Además, obtuvimos películas delgadas de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) depositadas también por erosión catódica con erosión de dos blancos, al blanco metálico de vanadio se le aplicó una potencia de 165 W y al blanco semiconductor de óxido de bismuto se le aplicó 30 W, los depósitos se hicieron sobre FTO (*fluorine doped tin oxide*) y vidrio (*fused silica*).

Para obtener la fase monoclinica, fue necesario calentar a las muestras a 400 °C en aire estático por 2 horas. DRX confirmó la formación de la fase monoclinica del  $\text{BiVO}_4$  y mostró además reflexiones de ciertas impurezas de vanadio. Las propiedades ópticas y electrónicas de las películas fueron obtenidas por espectrometría UV-VIS y por gráficas de Mott-Schottky, encontrando que la brecha óptica es de 2.5 eV y que las películas presentan una conductividad tipo n y un potencial de banda plana de 0.75 V vs RHE.

Se hizo la caracterización foto electroquímica para 3 espesores diferentes 170, 200 y 250 nm, y la mayor fotocorriente se encontró en la película de 170 nm con una  $J = 182 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 1.23 V vs RHE.

## Tabla de contenido

Resumen.....	i
Introducción .....	vi
Objetivos .....	viii
Objetivo General.....	viii
Objetivos particulares .....	viii
1. Antecedentes.....	9
1.1 Disociación del agua vista termodinámicamente .....	9
1.2 Propiedades para la producción foto-electroquímica de hidrógeno .....	9
1.3 Procesos fundamentales de un dispositivo foto-electroquímico .....	10
1.4. Materiales usados para la foto-disociación del agua .....	13
1.4.1. $Ti_2O$ .....	13
1.5 Cuprato de bismuto.....	14
1.5.1 Composición y estructura cristalina .....	14
1.5.2 Propiedades .....	16
1.6 Vanadato de bismuto .....	17
1.6.1 Composición y estructura cristalina .....	18
1.6.2 Propiedades .....	19
2. Técnicas de depósito y de caracterización .....	24
2.1. Depósito de las películas delgadas.....	24
2.2. Técnicas de caracterización .....	28
2.2.1. Espesor.....	28
2.2.1.1. Perfilometría de contacto .....	28
2.2.2. Estructura.....	29
2.2.2.1 Difracción de rayos X .....	29
2.2.3. Topografía .....	29
2.2.3.1. Microscopia electrónica de barrido.....	29
2.2.4. Composición.....	31
2.2.4.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	31
2.2.4.2. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por rayos X (XPS) .....	31
2.2.5. Propiedades ópticas .....	33
2.2.5.1. Espectroscopia UV-Vis .....	33
2.2.5.2. Limitaciones de la espectroscopia UV-VIS .....	34

2.3. Caracterización electroquímica.....	35
2.3.1. Medición del Potencial de Banda Plana.....	35
2.3.2. Potencial a circuito abierto (OCP) bajo iluminación .....	36
2.3.3. Mott-Schottky .....	37
2.3.4 Cronoamperometría.....	39
3. Metodología.....	40
3.1. Lavado de sustratos.....	40
3.2. Depósito de las películas delgadas.....	40
3.2.1. Depósito de películas de cuprato de bismuto.....	41
3.2.2 Depósito de películas de vanadato de bismuto .....	42
3.3 Caracterización física .....	43
3.4. Caracterización óptica .....	43
3.5. Caracterización electro y foto-electroquímica.....	43
3.5.1. Configuración de la celda electroquímica.....	43
3.5.2. Películas de cuprato de bismuto .....	45
3.5.3. Películas de vanadato de bismuto .....	46
3.6. Medición de oxígeno .....	48
4. Resultados .....	49
4.1. Cuprato de Bismuto.....	49
4.1.1. Búsqueda de la fase $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ como película delgada.....	49
4.1.2. Caracterización electroquímica.....	65
4.1.3. Análisis de composición estructural después del uso .....	73
4.1.4. Conclusiones .....	80
4.2. Vanadato de bismuto .....	80
Espesores.....	83
Morfología .....	84
Composición .....	86
Conclusiones.....	103
Conclusiones generales.....	104
6. Referencias .....	105
Apéndice.....	109
Búsqueda de zona uniforme para el depósito .....	109

## Introducción

En la economía mexicana el papel que juega el sector energético es evidente, la gran parte de la demanda energética ha sido abastecida por el petróleo, sin embargo, a largo plazo este tipo de suministro no será sostenible, sumando que su uso provoca graves problemas ambientales [1].

Existe una tasa de aumento de consumo de energía debido al aumento poblacional, tecnológico y económico no solo en México sino en el mundo, por lo que, es necesario un consumo eficiente y sustentable de energía. Algunas de las acciones para mitigar el cambio climático es fomentar el uso eficiente de energía, impulsar la investigación científica y desarrollo tecnológico donde se buscan alternativas energéticas limpias y amigables con el medio ambiente, lo cual es uno de los mayores retos para la humanidad [2]. La ley general de cambio climático específica que el 35 % de la energía eléctrica provenga de energías limpias para el año 2024 de esta manera se busca reducir la emisión de contaminantes [2].

Una de las alternativas prometedoras que da respuesta al reto energético es el uso de hidrógeno, sin embargo su generación, almacenamiento y uso presentan grandes desafíos [3]. La producción foto-electroquímica del hidrógeno con uso de luz solar es una de las alternativas tecnológicas más atractivas energéticamente puesto que puede transformar energía solar en energía química de manera limpia, amigable con el medio ambiente y a bajo costo, por lo que la generación de hidrógeno por medio de la disociación del agua aprovechando la radiación solar, puede dar respuesta al reto energético mencionado [4].

El primer reporte de la separación foto-electroquímica del agua es del año 1972, cuando Fujishima y Honda [5] describen una celda electroquímica usando n-TiO<sub>2</sub> (rutilo) como ánodo y platino como cátodo, irradiando la celda con luz UV ( $\lambda < 450 \text{ nm}$ ) usando una lámpara de Xe de 500 W. Observaron que se lleva a cabo la reacción de evolución del oxígeno en el ánodo, sin embargo, no se tuvo registro de producción de hidrógeno, desde entonces se han estudiado numerosos semiconductores que fungan como fotoelectrodos para la disociación del agua. El funcionamiento del sistema, es tal que, la energía luminosa se convierte en energía química:



Más de 100 materiales basados en óxidos metálicos con la capacidad de disociar el agua en hidrógeno y oxígeno han sido estudiados y reportados, sin embargo, muchos de estos lo hacen en el rango de la luz ultravioleta ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) ya que dichos materiales tienen una brecha prohibida mayor a 3 eV (413 nm). Sin embargo, alrededor del 44% de la radiación que llega a la superficie de la tierra proveniente del sol se encuentra en la región visible ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) y solo un ~ 4% es del UV, como se puede ver en la Figura 1, por el contrario si se usa la región visible, podría alcanzarse una eficiencia de conversión máxima del 32% [6, 7].

La eficiencia global solar para el hidrógeno (STH) es el parámetro de mayor relevancia para caracterizar un dispositivo foto-electroquímico, describe la eficiencia global del dispositivo foto-electroquímico para la disociación del agua mediante una radiación de una masa de aire de 1.5G atmosferas a un voltaje cero, el proceso de la disociación del agua es realizada únicamente por la radiación solar, mientras que la eficiencia cuántica relaciona la densidad de fotocorriente producida por la tasa de fotones incidentes.

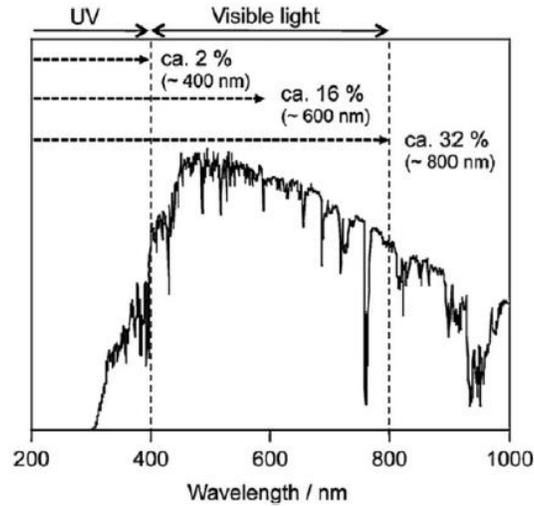


Figura 1. Espectro solar y eficiencias de conversión para la disociación del agua, suponiendo una eficiencia cuántica del 100% [8].

El trabajo a desarrollar es entonces motivado por la búsqueda de materiales semiconductores con la capacidad de convertir la energía solar en energía química con alto rendimiento, amable con el medio ambiente y rentable económicamente. Dentro del grupo de PlasNaMat del IIM-UNAM [9] se está proponiendo el uso de semiconductores basados en óxido de bismuto (óxidos ternarios de bismuto) y dentro de esta gama con brecha óptica en el visible se encuentran el vanadato de bismuto y el cuprato de bismuto que son materiales emergentes. Se plantea sintetizarlos y caracterizarlos utilizando los métodos de depósito de películas delgadas. Para ello se proponen los siguientes objetivos:

# Objetivos

## Objetivo General

Desarrollar películas delgadas de vanadato (fase monoclinica del  $\text{BiVO}_4$ ) y cuprato de bismuto (fase tetragonal del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ) por la técnica de erosión catódica y evaluar su capacidad de foto-disociar el agua por iluminación en el visible utilizando mediciones de fotocorriente.

## *Objetivos particulares*

- ✧ Encontrar las condiciones de depósito adecuadas para obtener películas delgadas basadas en óxido de bismuto, específicamente vanadato (fase monoclinica del  $\text{BiVO}_4$ ) y cuprato de bismuto (fase tetragonal del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ).
- ✧ Determinar si las brechas ópticas de las películas obtenidas son adecuadas para el proceso de foto-disociación de agua en el visible.
- ✧ Evaluar el comportamiento foto-electroquímico de las películas para conocer sus potenciales redox, ventana de potenciales de trabajo, tipo de portadores mayoritarios y posición de bandas.
- ✧ Determinar la densidad de fotocorriente obtenida durante el proceso de foto-disociación de agua para películas de cada material con diferentes espesores.
- ✧ Evaluar el efecto de tratamientos electroquímicos a las películas en la estructura, composición y respuesta de fotocorriente.
- ✧ Con la adquisición de un sensor de oxígeno nuevo para el laboratorio de PlasNaMat del IIM-UNAM [9], establecer un protocolo para la medición de oxígeno liberado durante la foto-disociación del agua utilizando las películas como foto-electrodos.

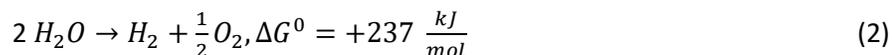
# Capítulo 1

## 1. Antecedentes

Los materiales semiconductores con brechas de energía en el intervalo de luz visible y ultravioleta cercano (1 - 3.5 eV) tienen la capacidad de generar portadores de corriente (electrón y hueco) debido a la absorción de la luz, si estos portadores se mantienen separados evitando la recombinación, establecen una diferencia de potencial, la cual puede ser utilizada para diferentes procesos tales como establecer una corriente eléctrica o inducir una reacción química. Este proceso se conoce como el efecto fotovoltaico. Tal efecto fotovoltaico es la base de la disociación del agua con ayuda de la luz solar.

### 1.1 Disociación del agua vista termodinámicamente

Basados en el cambio positivo de la energía libre de Gibbs de 237 KJ/mol, el proceso de la disociación del agua donde se obtiene hidrógeno y oxígeno es termodinámicamente una reacción endotérmica. El agua se puede electrolizar con la aplicación de un voltaje externo de 1.23 V bajo condiciones estándar, es decir, reactivos y productos se encuentran en su estado estándar; con las ecuaciones siguientes se observa que la electrolisis del agua se lleva a cabo con dos semi-reacciones: la reducción de protones en el cátodo y la oxidación del agua en el ánodo para una solución ácida.



El potencial de reducción del agua determina la brecha óptica mínima y la posición de las bandas del semiconductor para que pueda ser usado en la disociación fotocatalítica o foto-electroquímica del agua [10]. La disociación del agua fotocatalítica o foto-electroquímica se puede ver como la electrolisis del agua en la superficie de un material en polvo o como un fotoelectrodo. Esta reacción es catalizada por muchos semiconductores inorgánicos, como óxidos y óxidos de elementos de transición, nitruros, fosfuros y sulfuros. El material ideal sería aquel cuya brecha óptica y posición de las bandas permita la disociación del agua solo por efecto de la iluminación. Sin embargo, también es posible trabajar con materiales no ideales, a los que con la aplicación conjunta de luz y voltaje (< 1.23 V) se puede promover la disociación del agua.

### 1.2 Propiedades para la producción foto-electroquímica de hidrógeno

Los materiales empleados para la foto-disociación del agua en el visible necesitan de un conjunto de propiedades que deben cumplirse al mismo tiempo para que el proceso sea eficiente y sostenible y éstas son:

- ✧ El semiconductor debe generar suficiente energía potencial durante la irradiación para descomponer la molécula del agua (> 1.23 V).

- ☼ Tener una brecha óptica que se encuentre en el rango visible del espectro electromagnético (380 nm -760 nm).
- ☼ La energía del mínimo de la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción del agua (< 0 vs. RHE) para obtener hidrógeno, y el máximo de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de oxidación (> 1.23 vs. RHE) del agua para producir oxígeno, es decir, el material debe ser estable entre los potenciales redox del agua.
- ☼ El sistema debe ser estable a largo plazo cuando se encuentra inmerso en el electrolito, es decir debe ser resistente a la corrosión.
- ☼ La transferencia de carga que se da en la superficie del semiconductor hacia la solución debe ser facilitada para minimizar las pérdidas de energía debido al sobrepotencial cinético [11].

Por ahora no se ha encontrado un material que cumpla con todos los requisitos técnicos, ni con una eficiencia cuántica superior al 10%, que es límite mínimo necesario para el desarrollo de aplicaciones comerciales [12].

### 1.3 Procesos fundamentales de un dispositivo foto-electroquímico

El efecto fotovoltaico en un semiconductor es la base de la foto-disociación del agua, en la cual el potencial generado por el par electrón-hueco se utilizará para disociar la molécula de H<sub>2</sub>O en sus componentes principales, lo que nos permite obtener al hidrógeno. Sin embargo, no hay semiconductores que sean capaces de generar las reacciones de oxidación-reducción del agua por la simple iluminación. Entonces, se trabaja con semiceldas de tres electrodos donde el electrodo de trabajo es el semiconductor, evaluando solo una de las reacciones y apoyándola con la aplicación de un voltaje externo. Los procesos foto-electroquímicos que ocurren durante el proceso son: la captura de fotones, formación del par electrón-hueco y migración de uno de los portadores hacia la superficie para reaccionar con la molécula de agua e inducir la oxidación o reducción de la misma [13].

Al sumergir el fotoelectrodo en una solución electrolítica, el primer paso que ocurre es una transferencia de carga en la interfase sólido-líquido debido a la diferencia de afinidad electrónica o diferencias entre los potenciales electroquímicos de las fases, dando como resultado una zona de carga espacial entre la superficie del semiconductor y el electrolito [6, 14].

Cuando se ilumina el semiconductor (electrodo de trabajo) con luz de energía superior a la brecha prohibida, los fotones inducen una excitación electrónica en la que el electrón en banda de valencia es transferido a la banda de conducción [13]; formando así el par electrón-hueco (e<sup>-</sup>) – (h<sup>+</sup>). En los semiconductores del tipo n, semiconductores dopados con un exceso de cargas negativas, el nivel de energía de Fermi está cercano al borde de la banda de conducción (BC), para un tipo p, dopados con exceso de huecos, el nivel de energía de Fermi está por encima, pero cercano al borde de la banda de valencia (BV).

Para un semiconductor tipo-n, existe difusión de electrones hacia el sustrato creando una zona de carga espacial positiva: zona de agotamiento en la interfase con el electrolito (debido a la deficiencia de cargas mayoritarias), es decir las bandas de conducción y de valencia se doblan hacia arriba, lo que establece una barrera de potencial (foto-voltaje) que impide la transferencia de electrones hacia al electrolito, pero permite el flujo de huecos hacia la interfase semiconductor-electrolito. Por

otro lado, con semiconductores de tipo-p que tienen un nivel de Fermi inicial por debajo del nivel del electrolito, el doblamiento de bandas es hacia abajo, se establece una barrera de potencial que promueve el flujo de electrones hacia el electrolito e impide mayor flujo de huecos [10], todo esto se observa en la Figura 2.

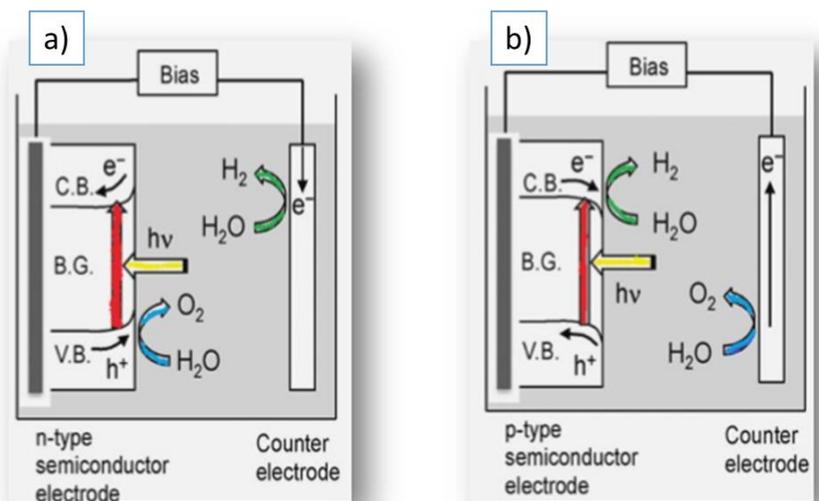


Figura 2. Estructura de bandas para dispositivos foto electroquímicos, a) uso de un fotoánodo (semiconductor tipo n) y b) uso de un fotocátodo (semiconductor tipo p) [15].

Para un semiconductor tipo-n con una brecha óptica concreta como se mencionará adelante, los huecos oxidan al agua en  $O_2$  y  $H^+$  mientras que los electrones son transferidos al electrodo auxiliar para reducir al  $H^+$  en hidrógeno ( $H_2$ ); se genera una fotocorriente anódica donde los huecos son transferidos al electrolito. En los semiconductores de tipo-p se genera una fotocorriente catódica con la transmisión de electrones hacia el electrolito (formación de hidrógeno) y los huecos fluyen hacia el electrodo auxiliar (formación de oxígeno) [8].

Durante estos procesos, ya sea oxidación o reducción del agua, se establece una corriente eléctrica, la cual puede medirse con apoyo del electrodo auxiliar. La evaluación del funcionamiento del material semiconductor puede realizarse haciendo mediciones de corriente vs. voltaje aplicado con y sin iluminación. El diagrama corriente-voltaje (I vs V) observado es diferente según el tipo de semiconductor (n o p) como se observa en las Figura 3 y la Figura 4. Sin embargo, para ambos semiconductores, no se observa una corriente en oscuridad, siempre y cuando el voltaje aplicado no exceda el potencial de oxidación del agua (+1.23 V). Para un semiconductor ideal se crea una fotocorriente cuando la energía que proviene de la iluminación es mayor a la brecha óptica del material en cuestión, para un tipo n la fotocorriente se da en potenciales positivos y para un tipo p en potenciales negativos.

El doblamiento de las bandas cambia de acuerdo al potencial aplicado, para un tipo n las bandas se doblan hacia arriba a potenciales positivos cuando son iluminadas con luz de suficiente energía logrando la transferencia del hueco (portadores minoritarios) hacia el electrolito y llevando a cabo la oxidación del agua, para un tipo p las bandas se doblan hacia abajo cuando se cumple la condición de iluminación a potenciales negativos y los electrones (portadores minoritarios) pueden llegar al electrolito llevando a cabo la reducción del agua, el doblamiento se da porque el borde de las bandas de conducción y de valencia tienen una energía que no cambia. Al no cambiar las energías

## 1. Antecedentes

del borde de las bandas llega un momento mientras se ilumina en el cual se obtiene la condición de banda plana para ambos tipos de semiconductores, y es a un potencial donde el valor de la fotocorriente es cero, apenas comenzaría una respuesta de fotocorriente.

El cambio de la flexión de las bandas se da cuando se aplican potenciales fuera de la región donde el semiconductor es estable. Para un tipo p si se aplican potenciales muy negativos con respecto al potencial de banda plana, logrando la movilidad del electrón al electrolito y dando como resultado la reducción del agua pero no como respuesta de la iluminación sino del voltaje aplicado, también se puede tener respuesta de fotocorriente por la corrosión del material. Para un tipo p, a potenciales más positivos de la condición de banda plana se logra la transferencia del hueco al electrolito dando la oxidación del agua ya como un resultado propio de la aplicación de un gran voltaje y también a la degradación del material.

Es importante conocer para un material en estudio la densidad de saturación de fotocorriente máxima y el potencial a la cual se da, esto como modo de comparación para con otros materiales.

el doblamiento de las bandas puede cambiar por el hecho de la aplicación de voltaje, esto causa la dependencia de la corriente por el voltaje aplicado, los bordes de las bandas son planas para el voltaje a la cual la corriente es cero [16].

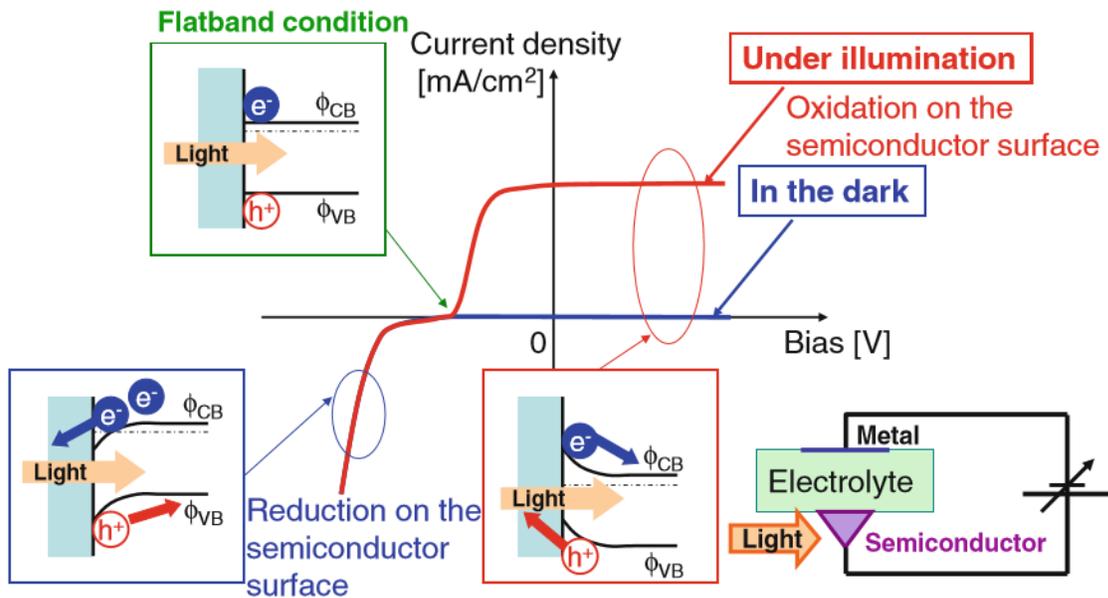


Figura 3. Esquema corriente vs voltaje de un semiconductor tipo n, se muestra también los procesos que ocurren con la aplicación del voltaje [16].

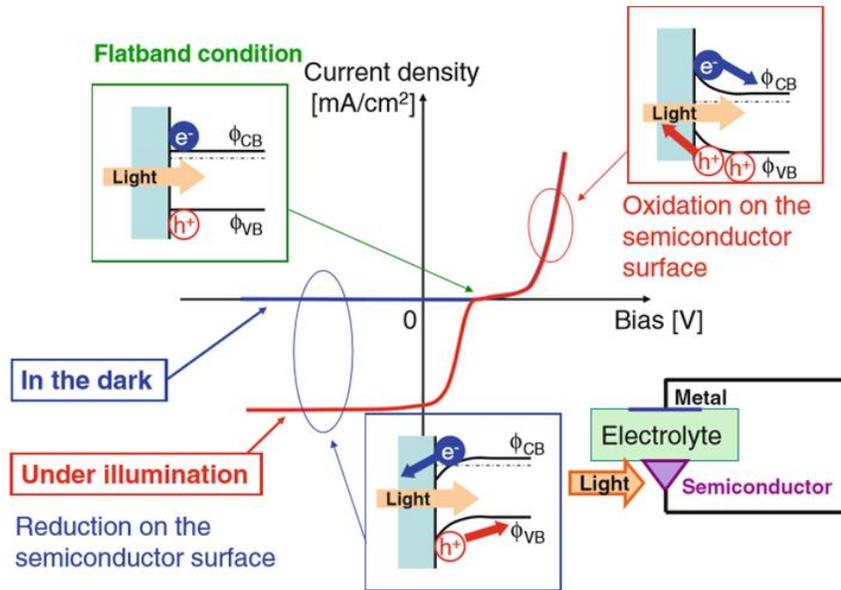


Figura 4. Esquema corriente vs voltaje de un semiconductor tipo P, se muestra también los procesos que ocurren con la aplicación del voltaje [16].

## 1.4. Materiales usados para la foto-disociación del agua

### 1.4.1. $Ti_2O$

El óxido de titanio  $Ti_2O$  es el material de referencia para la oxidación del agua de manera sostenible, es estable en un importante rango de pH y potenciales, a circunstancias favorables no requiere la adición de un potencial para disociar el agua, sin embargo, el inconveniente de este material es su brecha óptica, funciona en el ultravioleta limitando la cantidad de fotones del espectro solar. El  $Ti_2O$  fue el primer material usado para la disociación fotocatalítica del agua, ver Figura 5.

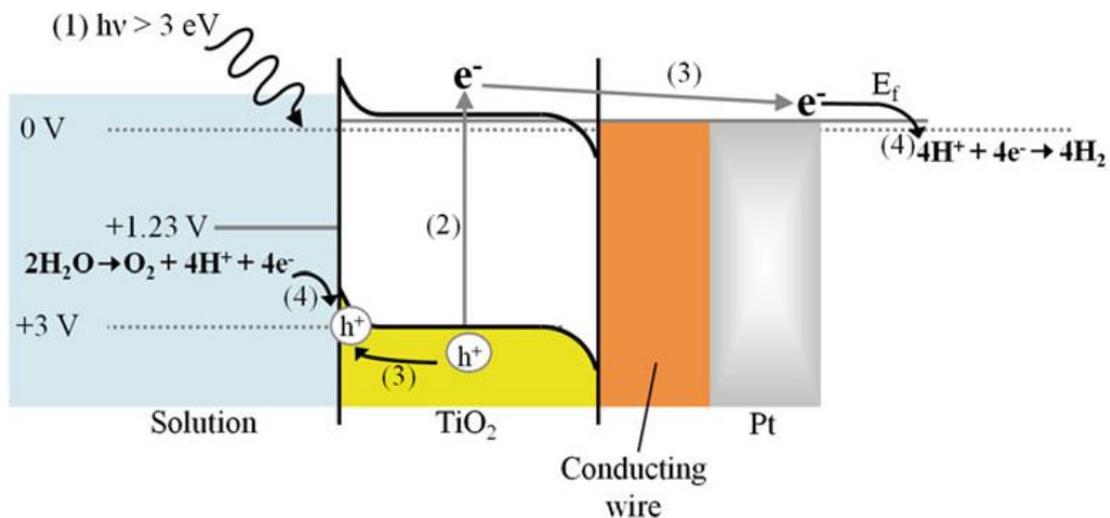


Figura 5. Esquema del principio de la disociación del agua usando al óxido de titanio como fotocatalizador [10].

Después de los estudios de Fujishima y Honda [5], los resultados de Wrighton en 1975 demostraron la formación foto electroquímica de hidrógeno y oxígeno en condiciones normales y que provenían del agua [17].

A finales de la década de los 70 los catalizadores de  $Ti_2O$  mejoraron significativamente, Nozik [18] en su artículo de 1977 propuso la idea de los diodos fotoquímicos, que consistían en la unión de 2 fotoelectrodos en una celda foto-electroquímica. Se produjeron dispositivos de unión tipo p-n (p-GaP/n-  $Ti_2O$ ) o de tipo Schottky (n-CdS/Pt o p-GaP/Pt) esperando que la eficiencia aumentara debido a que la zona de carga espacial en la interfase mejoraría la separación del par electrón-hueco.

Para el año de 1980, Sato y White [19] descubrieron una mejora en la producción de hidrógeno y oxígeno usando al  $Ti_2O$  como catalizador añadiendo Pt.

El grupo de Graetzel [20] publicó a finales de 1980 catalizadores compuestos de partículas de  $Ti_2O$  (anatasa) dopadas con 0.4 % de  $Nb_2O_5$  unidas con Pt y con partículas de  $RuO_2$  que bajo radiación ultravioleta, producían cantidades estequiométricas de hidrógeno y oxígeno. El fenómeno es tal que el  $Ti_2O$  generó el par electrón-hueco, el electrón migró hacia el sitio de reducción del hidrógeno en el Pt mientras el hueco se dirigió hacia el sitio de oxidación del agua en el  $RuO_2$ . Observaron que la actividad catalítica del sistema mencionado era influenciada por el dopaje de los catalizadores, la concentración del  $Ti_2O$ , el pH y la temperatura.

Sin embargo, estudios posteriores demostraron que no se tenía la relación estequiométrica ( $H_2/O$ ), lo mismo sucedía para materiales como el  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $Na_2Ti_2O_{13}$  y  $BaTi_4O_9$ . De aquí se propuso, en 1992, agregar de 0.1 a 2.2 M de  $Na_2CO_3$  a la solución, con la hipótesis de que el  $Na_2CO_3$  ayuda a la liberación del oxígeno y posteriormente se encontró que evita la recombinación de los portadores de carga. Recientemente se ha descubierto que la recombinación total del  $H_2$  y del  $O_2$  pueden evitarse con nanopartículas de oro [21], así entonces no se conocen completamente los mecanismos en la superficie del  $Ti_2O$  y siguen en estudio, lo que queda claro es que con luz ultravioleta hay generación del par electrón-hueco.

### 1.5 Cuprato de bismuto

El cuprato de bismuto ( $CuBi_2O_4$ ) es un semiconductor del tipo p, ha sido identificado también como un material prometedor para su uso como fotocátodo en la disociación foto-electroquímica del agua [22-24].

Existen pocos materiales de tipo p que producen la reacción de evolución del hidrógeno (REH), muchos semiconductores tipo p ( $Cu_2O$ , InP,  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ ,  $WSe_2$ ,  $CuRhO_2$ ,  $CuO$  y  $CuBi_2O_4$ ) han sido discutidos para su uso foto-electroquímico con luz solar, la mayoría de los fotocátodos son restringidos por su alto costo y/o rápida fotodescomposición en solución acuosa [25].

#### *1.5.1 Composición y estructura cristalina*

El cuprato de bismuto se encuentra de forma natural como kusachiita, fue encontrado en la calcita en Fuka, prefectura de Okayama [26]. Existe como cristales prismáticos de hasta 0.5 mm de largo y agregados globulares de hasta 2 mm (Figura 6), tiene una estructura tetragonal, pertenece al grupo espacial  $P4/ncc$  y presenta parámetros de red  $a = b = 8.500 - 8.511 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.814 - 5.823 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  [22, 26]. Presenta una dureza de Mohs de 4.5, una densidad medida de  $8.5 \text{ g/cm}^3$  y calculada de  $8.64 \text{ g/cm}^3$  y la fórmula empírica obtenida con base en  $O = 4$  es  $Cu_{0.960}Bi_{2.027}O_4$  la cual se

simplifica a la fórmula a  $CuBi_2O_4$ . El cuprato de bismuto ha sido sintetizado por Boivin (1973), Arpe y Müller-Buschbaum (1976), Kakhan (1979) y otros más, este compuesto presenta antiferromagnetismo tridimensional estudiado por Garcia-Muñoz (1990), Konstantinovic (1991) y Yamada (1991) [27] [26].

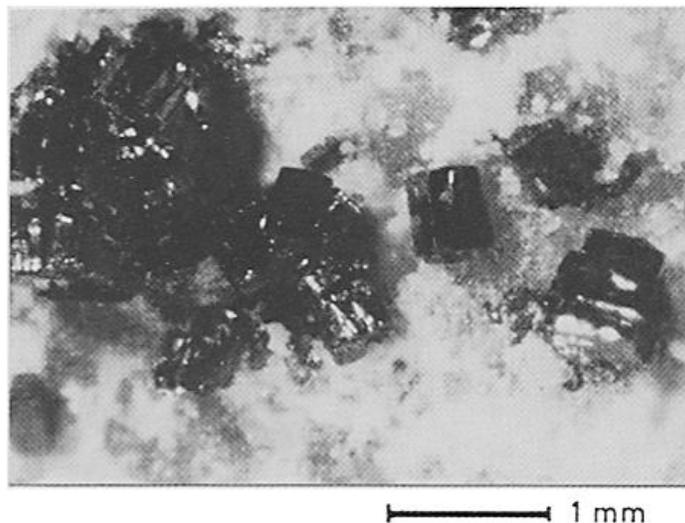


Figura 6. Imagen de la formación de los cristales de kusachiita en la calcita [26].

Henmi [26] observó en la síntesis del  $CuBi_2O_4$  que cuando se hacía una síntesis hidrotermal a  $500^\circ C$  a presión de 1 Kbar se tenía la formación de la kussachita con buena cristalización medida por DRX.

Estudios de Berglund et al. [22], encuentran parámetros de red muy similares a los hallados por Henmi [26] y una densidad en bulto de  $8.645 g/cm^3$  representado la estructura cristalina como se muestra en la Figura 7. Los átomos de bismuto, cobre y oxígeno se representan con esferas de color azul, naranja y rojo respectivamente, la estructura está formada por planos complejos de  $CuO_4$  que son apilados a lo largo del eje c de forma escalonada, entre los planos del  $CuO_4$  hay un conexión de los átomos de bismuto con seis átomos de oxígeno con tres distancia de enlaces distintas. Estudios de la teoría de funcionales de densidad (DFT) demuestran que los orbitales 2p del oxígeno y 3d del cobre son los que establecen las ubicaciones de la banda de valencia y de la banda de conducción, respectivamente. Las vacancias de los átomos de cobre introducen estados cerca del borde de la banda de valencia dando así la propiedad de ser un semiconductor tipo p.

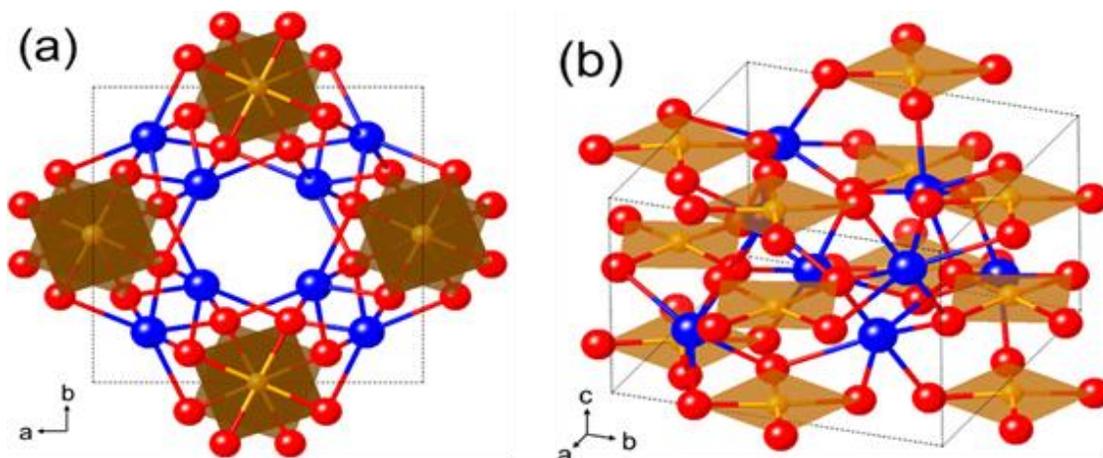


Figura 7. Estructura del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , a) visto desde el eje z, b) visto desde cualquier ángulo, los átomos de Bi, Cu y O son representados por esferas de color azul, naranja y rojo, respectivamente [22].

### 1.5.2 Propiedades

De acuerdo a sus propiedades electrónicas es un semiconductor tipo p con una brecha óptica de aproximadamente 1.5 a 1.8 eV (debido a vacancias de Cu en la red) [25], funciona como un fotocátodo, generando hidrógeno por transferencia de electrones en la interfase. Sin embargo, la mayoría de estos materiales de conductividad tipo p presentan una estructura inapropiada para la absorción de la luz, o son fácilmente corroídos en la solución electrolítica de prueba. El cuprato de bismuto tiene una brecha óptica que es favorable para la absorción de luz (1.5 a 1.8 eV), por esta razón la apuesta hacia su estudio. Existe poca información de las propiedades foto-físicas y foto-electroquímicas del cuprato de bismuto comparado con los más estudiados como son el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  [22].

La preparación del cuprato de bismuto ha tenido un enfoque más electroquímico, sintetizado por reacciones de estado sólido, procesos hidrotermales, electrodeposición, acompañado de un tratamiento térmico, tales depósitos se han hecho sobre el substrato conductor (FTO). Se ha reportado depósito de cuprato de bismuto sobre el FTO hechos por *drop casting*, para estudiar el efecto foto-electroquímico, encontrando una débil absorción óptica en el visible. Las películas con mayor rendimiento fueron de un espesor efectivo de aproximadamente 252 nm, dando una densidad de fotocorriente de  $-0.5 \text{ mA/cm}^2$  a 0.4 V vs RHE (electrodo reversible de hidrógeno). Otro factor importante es el pobre transporte de cargas, principalmente de los huecos hacia el electrodo auxiliar [22].

Una de las desventajas principales del cuprato es su alta foto-corrosión que da lugar a una disminución muy rápida de la fotocorriente. Algunas propuestas de mejora, plantean el uso de capas intermedias metálicas de Au y Pt, con lo que se han obtenido foto corrientes estables después de 50 s, e incluso de hasta 1 hora. Al incluir el Au, se mejora la calidad cristalina del material promoviendo la separación de cargas y reduciendo la resistencia, dando respuestas de foto corrientes de  $-0.23 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0.50 \text{ mA/cm}^2$  a 0.1 V vs RHE. La estructura modificada con Pt permite obtener fotocorrientes de hasta  $-1.2 \text{ mA/cm}^2$  a 0.1 V vs RHE [28].

Por otro lado, Park et al. [25], reportan una heterounión de  $\text{CuO/CuBi}_2\text{O}_4$  recubierto de Pt hecho también por *drop casting*, de esta manera buscan promover la reacción de evolución del hidrógeno

con luz visible en pH neutro, Figura 8, el aumento de la respuesta de fotocorriente (comparado con CuO/Pt y CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) es debido a la mejora de la separación de los pares electrón-hueco como se muestra en la imagen y mejora también la fotoestabilidad.

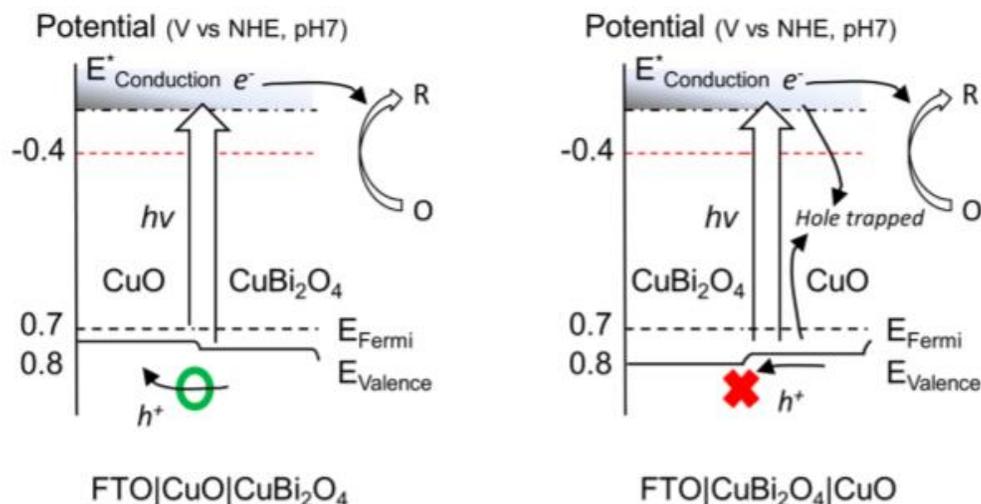


Figura 8. Diagrama de energías de la posición del borde de las bandas de las heterouniones [25].

En otros estudios [29], han formado el cuprato de bismuto con una morfología esférica y rugosa de un diámetro aproximadamente de 250 nm a través de un método químico (co-precipitación), mejorando las características estructurales del material, es decir, el crecimiento que presenta es en forma de nanovarillas que crecen en una dirección como si se tratase de un erizo, mejorando el transporte de carga y con ello la actividad foto electroquímica debido a las múltiples dispersiones de acuerdo a la arquitectura de la microesfera; el aumento de esta actividad aparte de la estructura 3D, es debido al uso de materiales tensoactivos suficientemente iónicos que mejoran la respuesta, aunque no se conocen completamente los efectos involucrados con su uso.

El obtención del p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por electrodeposición seguido de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas realizado por Hanh et al. [24] dio como resultado partículas con un diámetro de ~250 nm, con una brecha óptica de 1.8 eV, este valor es consistente con lo reportado en la literatura, las pruebas foto-electroquímicas fueron hechas en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con burbujeo de N<sub>2</sub> mostrando una pequeña fotocorriente de 44-55 μm/cm<sup>2</sup> a -0.2 V vs Ag/AgCl. Las temperaturas de recocido fueron 350 °C a 600 °C, los intervalos de temperatura fueron usados para ver la dependencia de estos en la estructura del cristal formado. Una temperatura de 350 °C presenta cristalización y presencia de óxido de bismuto, a 450 °C aparece la fase CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kusachiita y a 600 °C solo quedan picos de kusachiita con orientación preferencial (211) optando ésta para su estudio.

## 1.6 Vanadato de bismuto

La oxidación del agua es un proceso más exigente debido a que requiere un alto sobrepotencial con respecto a la reducción del agua, es necesario un fotoánodo muy eficiente [30]. Recientemente se ha incrementado el número de investigaciones hechas donde el vanadato de bismuto funge como fotoánodo para la oxidación del agua en celdas fotoelectroquímicas.

### 1.6.1 Composición y estructura cristalina

El  $\text{BiVO}_4$  se encuentra de forma natural en el mineral pucherita formando una estructura ortorrómbica. El vanadato de bismuto presenta 3 polimorfos [31, 32]: la estructura scheelita puede tener un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial  $I4_1/a$  con  $a = b = 5.1470 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7216 \text{ \AA}$  o también en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial  $I2/b$  con  $a = 5.1935 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0898 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6972 \text{ \AA}$  y  $\beta = 90.387^\circ$ , y por último, la estructura tipo zirconia tiene un sistema cristalino tetragonal con grupo espacial  $I4_1/a$  con  $a = b = 7.303 \text{ \AA}$  y  $c = 6.584 \text{ \AA}$ . Ocurre una transición irreversible de la estructura tetragonal (zirconia) a monoclinica (schhelita) para temperaturas de recocido, entre  $400^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , hay una transición reversible entre la estructura monoclinica (scheelita) y la tetragonal (scheelita) a una de  $255^\circ\text{C}$ .

En la estructura scheelita cada ion de V (rojo) está enlazado con cuatro átomos de O (gris) formando un tetraedro, y los iones de Bi (azul) están enlazados a ocho átomos de O de ocho unidades diferentes de  $\text{VO}_4$  como se ve en la

Figura 9 [31].

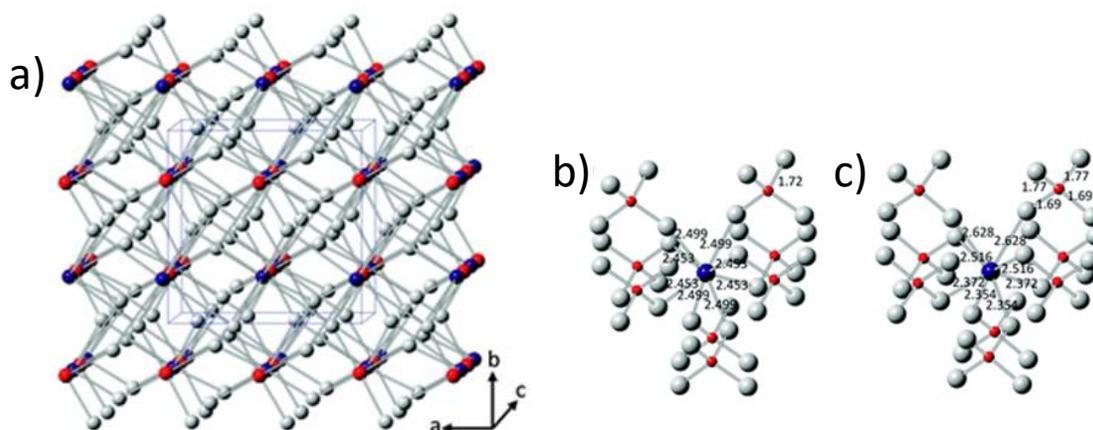


Figura 9. Estructuras cristalinas. a) tetragonal Scheelita, Bi y V alternados en la dirección [001], vista local de alrededores del V y del Bi b) scheelita tetragonal y c) scheelita monoclinica [31].

La diferencia entre las estructura scheelita, tetragonal y la monoclinica,

Figura 9 b) y c), es que en la monoclinica los iones de V y Bi se encuentran distorsionados, cambiando la simetría cuádrupolar del sistema tetragonal, en la tetragonal todas las longitudes de enlace V-O ( $1.72 \text{ \AA}$ ) son iguales, mientras que en el monoclinico hay dos longitudes de enlace V-O ( $1.77 \text{ \AA}$  y  $1.69 \text{ \AA}$ ). Analizando ahora las distancias de enlace entre Bi-O, se encuentra que en la tetragonal hay dos distancias ( $2.453 \text{ \AA}$  y  $2.499 \text{ \AA}$ ) y en la monoclinica hay 4 longitudes de enlace ( $2.354 \text{ \AA}$ ,  $2.372 \text{ \AA}$ ,  $2.516 \text{ \AA}$  y  $2.628 \text{ \AA}$ ).

Las propiedades del material están fuertemente ligadas a su estructura cristalina. Roth y Waring, sintetizaron por primera vez el vanadato de bismuto, por medio, de reacciones de estado sólido y de fusión [33]. Los primeros estudios del vanadato de bismuto estaban enfocados en sus propiedades ferroelásticas (transición ferroelástica-paraelástica a  $255^\circ\text{C}$ ) [32].

### 1.6.2 Propiedades

El primer reporte que se tiene del uso de  $\text{BiVO}_4$  para pruebas foto catalíticas llevando a cabo la reacción de evolución del  $\text{O}_2$  es del año de 1998 [34], donde sintetizaron el vanadato de bismuto en polvo, obteniendo las fases monoclinica y tetragonal, al cambiar la proporción de V y Bi en los materiales base ( $\text{KV}_3\text{O}_8$  y  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$  con  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ). Las propiedades ópticas de las fases halladas fueron (Figura 10): la tetragonal presenta una brecha óptica de 2.9 eV absorbiendo en el UV con una transición electrónica del orbital O 2p al orbital vacío V 3d, mientras que la fase monoclinica con una brecha óptica de 2.4 eV absorbe en el visible, y ahora la transición se da del orbital 6s del ion  $\text{Bi}^{3+}$  que se encuentra arriba del orbital O 2p hacia el orbital V 3d.

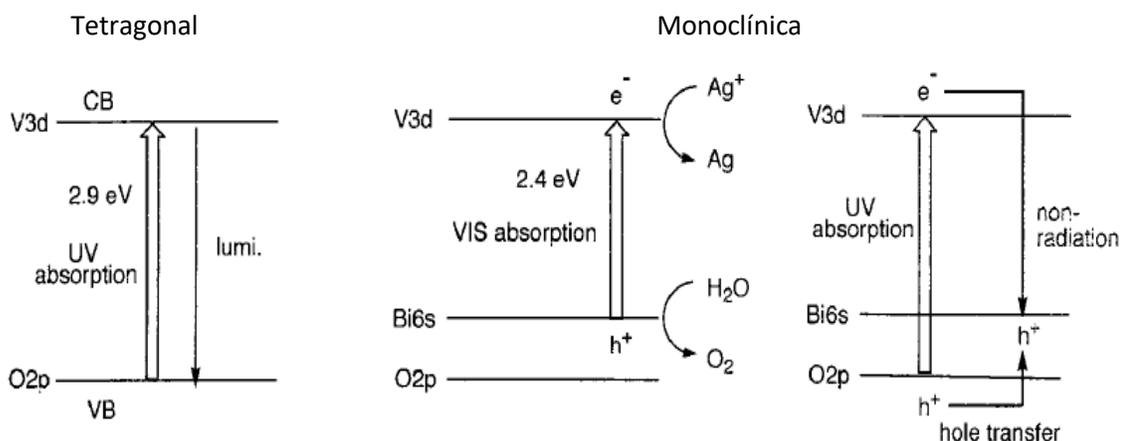


Figura 10. Diagramas de energía para la fase tetragonal y la fase monoclinica del vanadato de bismuto [34].

Al igual que Kudo [34], otros autores han reportado que la brecha óptica del vanadato de bismuto en fase monoclinica es de  $\sim 2.4$  eV, es capaz de absorber luz visible [30, 35-37]. El polimorfo más efectivo del vanadato de bismuto para pruebas foto electroquímicas es la estructura monoclinica.

Comparado con otros óxidos, el  $\text{m-BiVO}_4$  presenta posiciones de banda más estratégicas para la oxidación del agua, es decir, el máximo de la banda de valencia es positivo (alrededor de +2.3 -2.5 V vs. RHE) y el mínimo de la BC se encuentra cercano a 0 V vs. RHE., y requiere meno sobre-potencial para inicial la fotocorriente [31]. Teóricamente se ha calculado que la máxima fotocorriente que puede producir es de  $7.6 \text{ mA/cm}^2$  bajo una iluminación de ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) en una masa de aire de 1.5 G (que es una medida promedio anual del espectro para dispositivos solares funcionando bajo el espesor de una atmosfera a un ángulo de  $48.2^\circ$ ). La máxima eficiencia teórica de conversión solar a hidrógeno STH, sería de 9.2% [32]. Para películas de vanadato de bismuto sin dopar y sin usar un atrapador de huecos se registran densidades de fotocorrientes de hasta  $1.25 \text{ mA/cm}^2$  a un potencial de 1.23 V vs RHE iluminando por atrás [35], es decir aún lejos de los valores teóricos. Sin embargo, se ha demostrado que es un material estable en soluciones básicas y neutras [38].

Se han usado diferentes técnicas para la producción del  $\text{BiVO}_4$  [39], como solución química con recubrimiento rotatorio (*spin-coating*), rocío pirolítico, descomposición metal-orgánico, electrodeposición, depósito por vapor químico, depósito por vaporización física, evaporación, epitaxia por haces moleculares, sputtering reactivo, y depósito por láser pulsado (PLD).

## 1. Antecedentes

La síntesis del  $\text{BiVO}_4$  por PLD ha producido buenos resultados [35], sobre todo que han encontrado que al hacer modificaciones químicas a las películas se obtiene mejor respuesta de fotocorriente, PLD permite hacer depósitos multicapas de películas de diferentes materiales sin requerir varias etapas del proceso, con el simple hecho de bloquear la entrada de un material y abrir la entrada de otro. Se han reportado películas de  $\text{BiVO}_4$ , y dos tipos de heterouniones  $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$  y  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ , esta última heteroestructura logró un aumento de fotocorriente significativo indicando una mejora en las propiedades de transporte de carga, dado por los cambios de las interfaces. Obtuvieron películas totalmente cristalinas por medio de un tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , con espesores de  $175\text{ nm}$  a  $190\text{ nm}$ . Las mediciones foto-electroquímicas de las películas mencionadas se hicieron con iluminación frontal e iluminación por atrás, en una solución de fosfato con un  $\text{pH}=7$ ; usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como trampa de huecos, encontrando mejores respuestas con iluminación por atrás de las películas, donde el  $\text{BiVO}_4$ , las heterouniones  $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$  y  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  reportaban fotocorrientes de más de  $2\text{ mA/cm}^2$  a  $1.23\text{ V}$  vs RHE aproximadamente [35].

En otro trabajo de depósitos por PLD [36], se estudiaron cambios en la morfología superficial de las películas como influencia de la temperatura de crecimiento durante la síntesis del material (vanadato de bismuto sin dopar). El objetivo era buscar correlaciones entre el rendimiento de la celda y la morfología de la película, concluyendo que tal rendimiento es dominado por el área superficial de la película. En tal caso, los autores mencionan que se realizaron 3 crecimientos a diferentes temperaturas uno a  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , otro a  $330\text{ }^\circ\text{C}$  y la película amorfa hecha a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Mostrando que el área superficial disminuía mientras aumentaba la temperatura. Además, al incrementar la temperatura se formaban vacancias del Bi, dejando zonas que pueden actuar como centros de recombinación y/o favorecen el crecimiento de algún óxido de vanadio. Las películas depositadas a  $230\text{ }^\circ\text{C}$  produjeron las mejores fotocorrientes de  $3\text{ mA/cm}^2$  a  $1.23\text{ V}$  vs RHE, como se observa en la Figura 11.

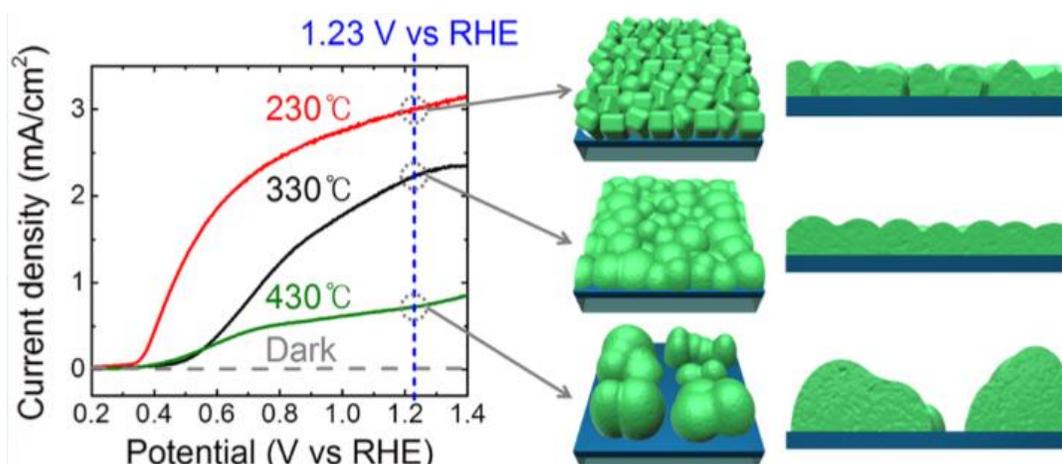


Figura 11. Morfología y fotocorriente del vanadato de bismuto hecho por PLD a diferentes temperaturas de síntesis [36].

Los vanadatos de bismutos presentan la desventaja de tener una pobre movilidad electrónica dando lugar a la recombinación del par electrón-hueco, esto es porque los tetraedros de  $\text{ViO}_4$  no están conectados unos con otros, haciendo difícil el libre flujo de electrones.

Por otro lado, uno de los métodos de síntesis de tipo físico como es el sputtering [30], da importantes ventajas sobre aquellas hechas con métodos químicos, por ejemplo, se logra obtener material con alto grado de pureza, debido a las condiciones de alto vacío y el ambiente reactivo libre de material orgánico. Sin embargo, la mayoría de los estudios que se han hecho con esta técnica mencionan un transporte pobre de electrones, esto es encontrado cuando se ilumina la parte posterior del material que resulta tener una mayor respuesta de foto corriente que cuando se ilumina por el frente. [30, 40, 41]. El grupo de Haibo [30] ha usado dos blancos uno de V y otro de Bi metálico con purezas de 99.99% con un precalentamiento de 450 °C. Debido a la diferente tasa de depósito del V y del Bi las ubicaron a diferentes distancias, la potencia aplicada a la fuente de DC para el Bi eran de 20 a 30 W y para el V de 150 a 350 W, en una atmosfera de Ar y de O<sub>2</sub> con una presión total de 1 Pa del cual, el O<sub>2</sub> participa con 0.20 Pa. Encontrando tasas de depósito de 12 nm/min. Además, [30] realizaron un tratamiento térmico de 500 °C por 2 horas, obteniendo así la fase monoclinica del vanadato de bismuto con una brecha óptica de 2.6 eV, el cual era modificado cuando el BiVO<sub>4</sub> era dopado con molibdeno, obteniéndose una brecha de 2.52 eV. Las pruebas foto-electroquímicas realizadas con el BiVO<sub>4</sub> con el tratamiento térmico de 500 °C, dieron mejores respuestas al tener un material cristalino, lo que ayuda a reducir la recombinación del par electrón-hueco. El dopado del material con un 10% de Mo, ayudó a disminuir la resistividad aumentando la fotocorriente. Compararon los valores de fotocorriente para películas de BiVO<sub>4</sub> con diferentes espesores, calentamientos y con o sin dopado con Mo, usando una solución de 0.1 M de fosfato de potasio con un pH= 7 como buffer y sulfato de sodio a 0.5 M, bajo una masa de aire de 1.5. Encontrando que la mayor fotocorriente es de 1.2 mA/cm<sup>2</sup> a un potencial de 1.23 V vs RHE y se obtiene de la película tratada térmicamente y dopada con Mo con un espesor óptimo de 150 nm. Por arriba de los 200 nm, la fotocorriente disminuye, Figura 12. Al iluminar por la parte posterior del depósito, encontraron una respuesta relativamente menor a la hecha de manera frontal. La eficiencia de separación de cargas que han obtenido es del 25 %.

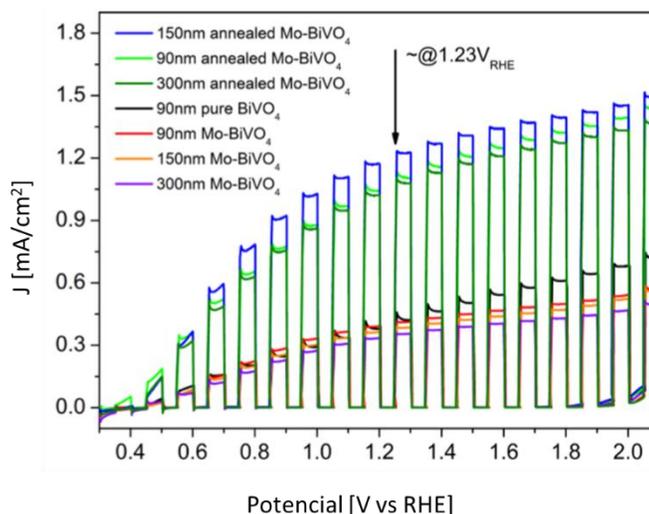


Figura 12. Valores de fotocorriente para el vanadato de bismuto con dopado y sin dopar [30].

La Figura 13 es un resumen [32] de las fotocorrientes a 1.23 V vs RHE en condiciones estándar, de fotoánodos obtenidos por diferentes técnicas entre los años 2011 al 2016.

# 1. Antecedentes

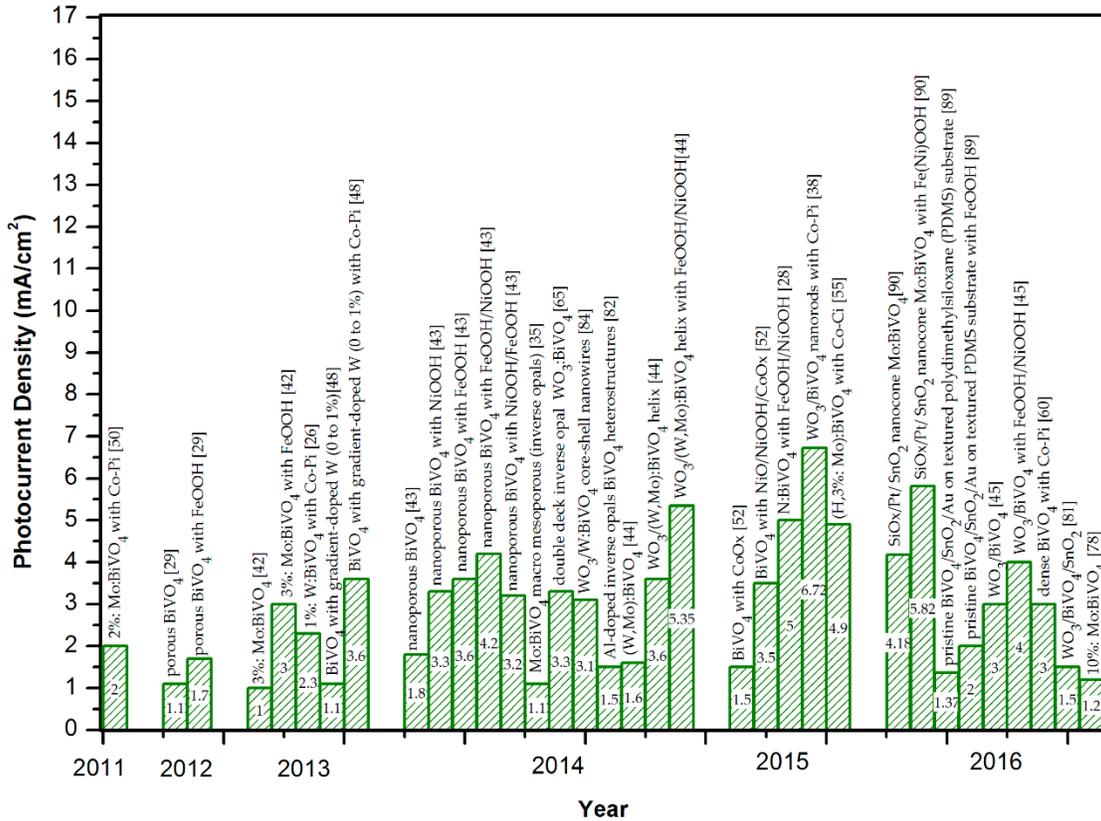


Figura 13. Mejores fotoánodos de vanadato de bismuto en los últimos años [32].

El fotoánodo con mejor respuesta de fotocorriente a la fecha es WO<sub>3</sub>N-Rs/BiVO<sub>4</sub>+CoPi [32, 42], donde mencionan nanoredes de WO<sub>3</sub> con depósito de BiVO<sub>4</sub>+CoPi formando clusters y llenando el espacio entre los nanoredes, dan una repuesta de fotocorriente de 6.56 mA/cm<sup>2</sup>, todo esto adaptado a un sistema fotovoltaico basado en GaAs/GaInP<sub>2</sub> y usando fosfato de potasio como buffer con pH de 7. También midieron con ayuda de un micro-cromatógrafo de gases la concentración de oxígeno y de hidrógeno formado mostrando una relación estequiometria, Figura 14. La eficiencia cuántica y la tasa de producción de O<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> (líneas punteadas) fueron calculadas teóricamente [42].

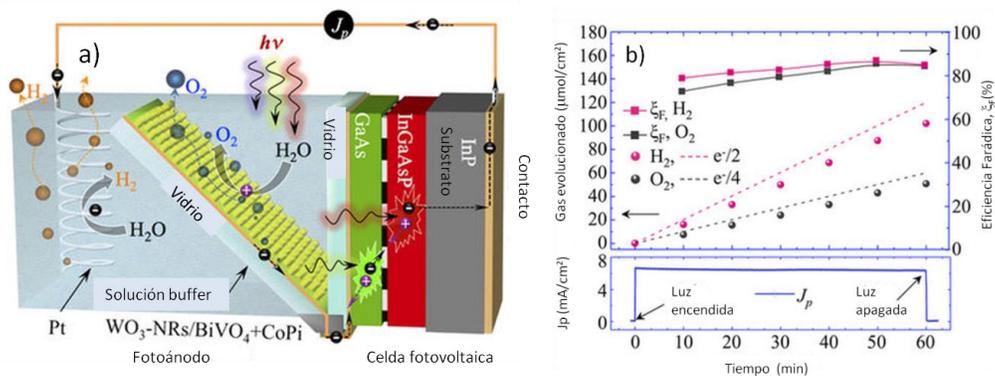


Figura 14. a) Esquema de la unión de un sistema foto-electroquímico con un sistema fotovoltaico, b) tasas de evolución del oxígeno e hidrógeno, eficiencia cuántica y densidad de fotocorriente en el tiempo. [42]

En términos de estabilidad, el uso de FeOOH ha ayudado a tener respuestas de fotocorriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  a un potencial muy bajo de  $0.5 \text{ V vs RHE}$ , y una fotocorriente de  $1.7 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.2 \text{ V vs RHE}$  que se mantuvo durante 6 horas [43].

Como se ha mencionado, el vanadato de bismuto sufre de una pobre movilidad electrónica, los investigadores han tomado medidas para mejorarlo, una de ellas ya mencionada, es el control de la morfología, la búsqueda de una estructura ordenada, la agregación de dopantes, la formación de heterouniones y modificación del sustrato. También han encontrado que el tamaño del cristalito tiene una fuerte relación con la cantidad de oxígeno producido, si se duplica el tamaño del cristalito de  $90 \text{ nm}$  a  $170 \text{ nm}$  la producción de oxígeno incrementa 5 veces; una mayor distorsión del tetraedro de la fase monoclinica y un recorte en el enlace V-O también mejora la movilidad de los electrones. Cabe señalar que las diferentes características del material son influenciados por su método de síntesis, mejorando la cristalización del vanadato de bismuto puede ayudar a disminuir la recombinación de los portadores de carga [32].

# Capítulo 2

## 2. Técnicas de depósito y de caracterización

### 2.1. Depósito de las películas delgadas

El depósito de las películas delgadas se llevó a cabo mediante la técnica de erosión catódica con uso de magnetrones (comúnmente conocida como magnetron sputtering) en el modo reactivo con un voltaje alterno de radiofrecuencia. A continuación se describe el funcionamiento de dicho sistema.

Básicamente, la técnica de erosión catódica requiere de un plasma, del plasma se utilizan los iones para generar la erosión de un blanco, el blanco contiene los elementos con los cuales se genera la película. Existen variantes de la erosión catódica que se clasifican dependiendo de la corriente aplicada (directa o alterna), el tipo de cátodo (diodo, tríodo, magnetrón) y los gases utilizados (noble o reactivo).

**Plasma:** un plasma es un gas ionizado, en el cual la densidad de iones es igual a la densidad de electrones y dichos portadores de carga presentan un comportamiento colectivo. En el laboratorio lo generamos aplicando campos eléctricos intensos en una cámara de vacío con presión del gas de interés. El campo eléctrico acelera a los electrones libres (debido al efecto de la radiación de fondo) presentes, generando colisiones con los átomos a los cuales pueden ionizar y excitar. La ionización da lugar a la formación de más electrones que continúan el mismo proceso y la excitación-desexcitación da lugar a la emisión de longitudes de onda características de los plasmas. En el sistema de erosión catódica, los iones generados se utilizarán como el proyectil para erosionar al blanco.

**Erosión catódica:** La técnica de erosión catódica (sputtering), es una técnica de depósito de un material sobre un substrato en el que se produce la vaporización (no térmica) de los átomos de un material mediante el bombardeo de éste por iones energéticos, los iones son acelerados debido a un campo eléctrico. La “evaporación” de los átomos o moléculas del blanco se obtiene debido al intercambio de momento provocado por el impacto de iones energéticos provenientes de un plasma, todo esto llevado a cabo en un ambiente de alto vacío [44]. La erosión catódica puede ocurrir con casi cualquier especie incidente, generalmente se usan los iones de un gas inerte como argón. La relación entre el número de átomos/moléculas emitidas del blanco y el número de iones incidentes lleva el nombre de rendimiento de erosión (sputter yield).

El proceso de remoción de un átomo es tal que la partícula incidente impacta en la superficie del sólido con suficiente energía para romper enlaces y desalojar a los átomos del blanco. Dependiendo de las energías, la erosión física se divide en: a) régimen de bajas energías, energía de iones incidentes de pocos eV hasta 40 eV, b) régimen de golpe, que se caracteriza por un rendimiento de erosión lineal a la energía de los iones y altos rendimientos cuando las masas entre la especie incidente y el blanco son similares, y finalmente el c) régimen de cascada de colisión donde los iones presentan energías de 1 keV a 50 keV, la cual es suficiente para romper enlaces y es el régimen donde se tiene mayor rendimiento [45]. A energías del ion incidente mayores, éste puede penetrar en el material quedando atrapado sin producir la erosión catódica [45].

En la Figura 15 se muestra el fenómeno de la cascada de colisiones que dan lugar a una erosión eficiente.

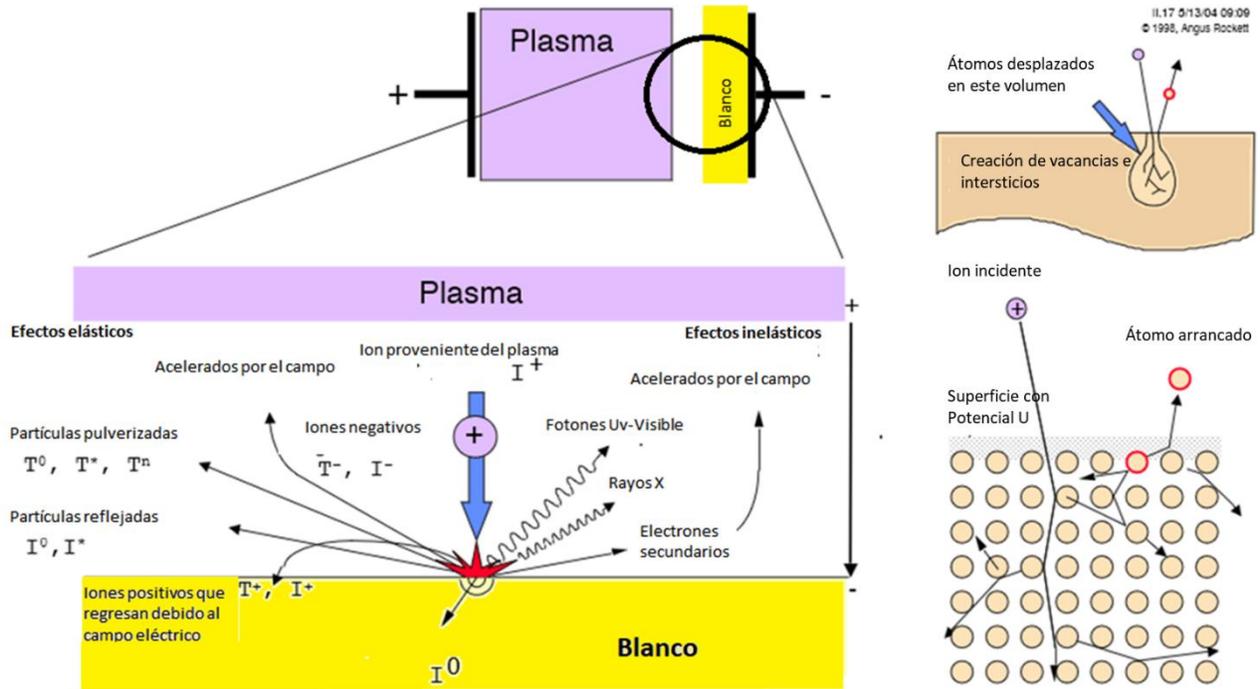


Figura 15. Régimen de preferencia para la erosión catódica, cascada de colisión [45].

**Depósito de películas con erosión catódica:** La técnica de la erosión catódica, se puede entender con el simple montaje del diodo plano, ver Figura 16 el cual consiste en un ánodo y un cátodo en un sistema de vacío [45]. El blanco o cátodo debe ser un material conductor que será erosionado y de ese material se obtendrá la película delgada. Para obtener los iones de argón incidentes, se genera un plasma de argón aplicando voltajes entre 0.5 kV y 5 kV a presiones de gas entre 100 mT a 1 Torr.

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

Con el voltaje aplicado se produce el plasma y los iones positivos ( $\text{Ar}^+$ ) se aceleran debido al potencial negativo aplicado al cátodo, bombardeándolo y llevando a cabo la transferencia de momento que da lugar a la erosión catódica. Los átomos/moléculas expulsados de la superficie del blanco, se condensan sobre el sustrato creando el depósito en capa delgada. Para hacer este proceso más efectivo, el sustrato se ubica frente al blanco a corta distancia (3 - 10 cm), y puede estar conectado a tierra o flotando [46].

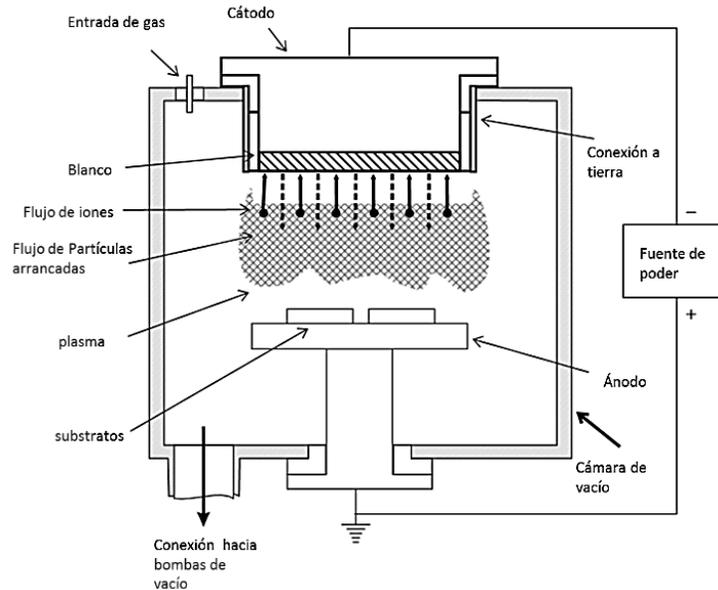


Figura 16. Sistema de diodo plano [46].

La erosión catódica con magnetrón es una variante del diodo descrito anteriormente en el que se colocan imanes detrás del blanco en una configuración de magnetrón (Figura 17). El campo magnético originado por los imanes permite cambiar la trayectoria de los electrones del plasma de acuerdo a la fuerza de Lorentz, de tal manera que los electrones son confinados en la región cercana a la superficie del blanco, dando así, un uso eficiente de los mismos y ayudando a sostener la ionización del gas en la cámara para la formación del plasma. La confinación del plasma alrededor del blanco también evita la pérdida de electrones en las paredes de la cámara, se puede generar el plasma a menores voltajes que en un arreglo de diodo y se puede trabajar a menores presiones [46].

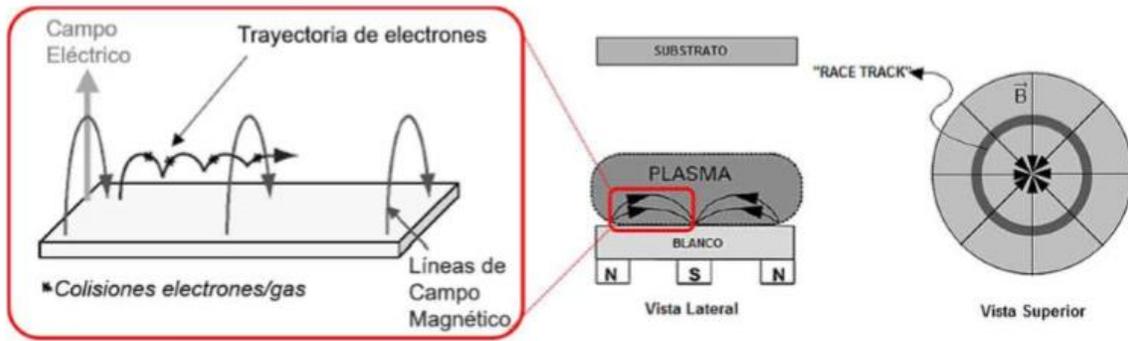


Figura 17. Representación del efecto de usar magnetrones en la erosión catódica [47].

En la descripción anterior del diodo se indicaba el uso de una fuente de corriente directa para generar el plasma, también es posible utilizar fuentes de corriente alterna o pulsadas. Y aunque existen diferencias importantes en la forma en que se establece el plasma, para fines prácticos el uso de corriente alterna o pulsada permite la erosión catódica de blancos no-conductores. La frecuencia alterna más utilizada es la de 13.56 MHz, que es una de las permitidas para uso en laboratorios. Para blancos no conductores, no es posible utilizar corriente directa, ya que se acumula la carga eléctrica en su superficie haciendo inefectivo el voltaje aplicado. Con el uso de la corriente alterna, la cual tiene ciclos de polaridad opuesta alternados, es posible eliminar dicha carga y así mantener el plasma. Además debido a la diferencia de movilidad entre los electrones e iones, el blanco desarrolla un auto-potencial negativo que asegura que siempre este expuesto al bombardeo iónico y por lo tanto el proceso de erosión continúa.

La tasa de depósito en corriente alternar es generalmente menor comparada con la corriente directa, aunque esto también está correlacionado con el hecho de que la corriente alterna se utiliza en ambientes reactivos, como por ejemplo para depositar óxidos o nitruros. Un sistema de erosión catódico reactivo se refiere entonces al uso de gases no-nobles durante el proceso, tales como el nitrógeno, oxígeno, hidrocarburos, etc.... El plasma reactivo amplía el espectro de materiales que pueden ser depositados, ya que permite la formación de nitruros, óxidos, carburos, oxinitruros, etc.... En el caso de blancos conductores en atmósferas reactivas, es muy común utilizar corriente alterna, ya que el blanco se envenena (forma una capa de óxido o de nitruro) y sus propiedades de conductividad cambian.

Con el uso de estas modificaciones, la erosión catódica (sputtering) se caracteriza por:

- Posibilidad de depositar cualquier tipo de material sólido conductor o no conductor.
- Lograr el depósito de aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Depositar películas de materiales con alto punto de fusión sin necesidad de alcanzar dichas temperaturas.
- Formación de compuestos a través del uso de gases reactivos adecuados.
- Mejor adhesión al substrato que en la técnica de evaporación.

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

En este trabajo de investigación, las películas delgadas se hicieron mediante la técnica de erosión catódica con uso de dos magnetrones acoplados. Uno de ellos con corriente directa (blanco metálico de cobre o vanadio) y el otro con corriente alterna (blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). El proceso se llevó a cabo en un ambiente reactivo de mezcla de argón con oxígeno. La Figura 18 representa un esquema de la configuración del sistema de depósito de películas delgadas usadas en este trabajo.

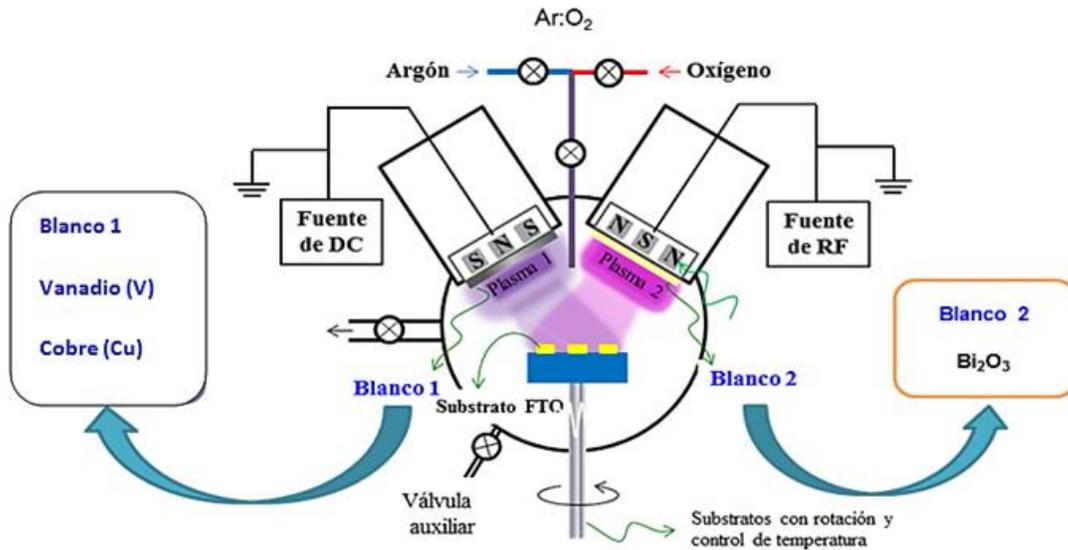


Figura 18. Sistema para la producción de las películas delgadas con la técnica de co-depósito por magnetron sputtering.

Dado que los cupratos de bismuto se realizaron por primera vez en el laboratorio, se buscó las condiciones de depósito para su obtención, los vanadatos de bismuto ya tienen condiciones de depósito que se muestran en la sección de depósito de películas delgadas de vanadato de bismuto.

## 2.2. Técnicas de caracterización

Una vez obtenidas las películas delgadas, se procede a hacer la caracterización del crecimiento y las propiedades físicas, química y electroquímicas. A continuación se describen las técnicas utilizadas de acuerdo a la propiedad medida del material.

### 2.2.1. Espesor

#### 2.2.1.1. Perfilometría de contacto

El perfilómetro de contacto mide la altura de un escalón determinado, tal escalón se realiza al cubrir cierta área del sustrato que sirve como punto de referencia, de tal manera que durante el proceso de depósito esa área quede libre de material, la máscara usada puede ser de vidrio, silicio y papel aluminio, que es pegado al sustrato con cinta de carbono o pintura de plata. Otra manera es, realizar una línea sobre el sustrato con un plumón indeleble y al finalizar el depósito atacar el área del plumón con alcohol o acetona para removerlo, el área que fue pintada quedará libre de depósito de material y se obtiene un buen escalón.

La técnica de contacto consiste en un análisis superficial con una punta que escanea hasta los 1000 nm lineales manteniendo constante la fuerza aplicada en la punta (0.1 a 50 miligramos fuerza). Se pueden medir alturas desde 5 hasta  $8 \times 10^5$  nm con resolución de 1 nm. Un punto importante es que las mediciones de espesor son menos precisas cuando la rugosidad de la superficie es comparable o superior al espesor de la película, y en general es recomendable hacer varias mediciones y reportar los valores promedio.

## 2.2.2. Estructura

### *2.2.2.1 Difracción de rayos X*

La difracción de rayos X es una de las técnicas no destructivas para análisis de materiales, incluyendo películas delgadas, que permiten obtener la estructura atómica. Los rayos X tienen longitud de onda aproximada a las distancias interatómicas de los materiales cristalinos, de ahí que se pueden usar para obtener información de las distancias interplanares, la fase cristalina, textura, esfuerzos residuales y tamaño de dominios cristalinos o cristalitas. Proporciona información de materiales cristalinos presentes en 5% en masa como mínimo [48].

El fenómeno de la difracción trata a los átomos como centros de dispersión, dando lugar a reflexiones con interferencias constructivas o destructivas. La condición para que se obtengan interferencias constructivas está definida por la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Esto se obtiene considerando que la interferencia constructiva de la radiación en los cristales ocurre cuando la diferencia del camino entre el haz incidente y el difractado por una familia de planos sea un número entero de longitudes de onda [49].

El sistema cuenta generalmente con una fuente de rayos X, un divisor, un portamuestras y un detector. La medición puede realizarse en varias configuraciones: Bragg Bentano, rasante o planar (In-plane). En el modo Bragg-Brentano, que es el más común, difractan los planos perpendiculares al plano de incidencia que cumplan la condición de Bragg, la cual se encuentra al barrer el ángulo entre la fuente y el detector. Otro modo es la técnica de haz rasante que es un escaneo asimétrico usado para películas delgadas policristalinas, el haz de rayos X incide a un ángulo pequeño  $\sim 5^\circ$  y el detector se mueve en el ángulo  $2\theta$  de interés [48], se usa cuando no se desea ver información del sustrato. Bragg Bentano y haz rasante muestran planos paralelos a la superficie que difractando. Finalmente en el modo planar se detectan los planos perpendiculares a la superficie de la muestra.

## 2.2.3. Topografía

### *2.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido*

La topografía de las películas puede ser revisada a escala nanométrica con un microscopio electrónico de barrido mediante la detección de electrones secundarios o retrodispersados que son creados al escanear la muestra con un haz de electrones enfocados con energías que van de los 100 eV a los 30 keV.

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), ver Figura 19, cuenta con una fuente de cañón de electrones, una serie de lentes que controlan el diámetro del haz y lo enfocan, unas bobinas que desvían el haz, aberturas donde pasará el haz, controles para la posición y orientación de la muestra, una zona donde interactúa la muestra con el haz y donde ocurren una serie de fenómenos que pueden ser detectados y procesados para la generación de imagen o espectro; todo en una cámara de vacío. Los fenómenos que se hacen mención son la producción de electrones retrodispersados que generalmente tienen la misma energía del haz incidente, unos pocos electrones Auger, rayos X característicos y electrones secundarios.

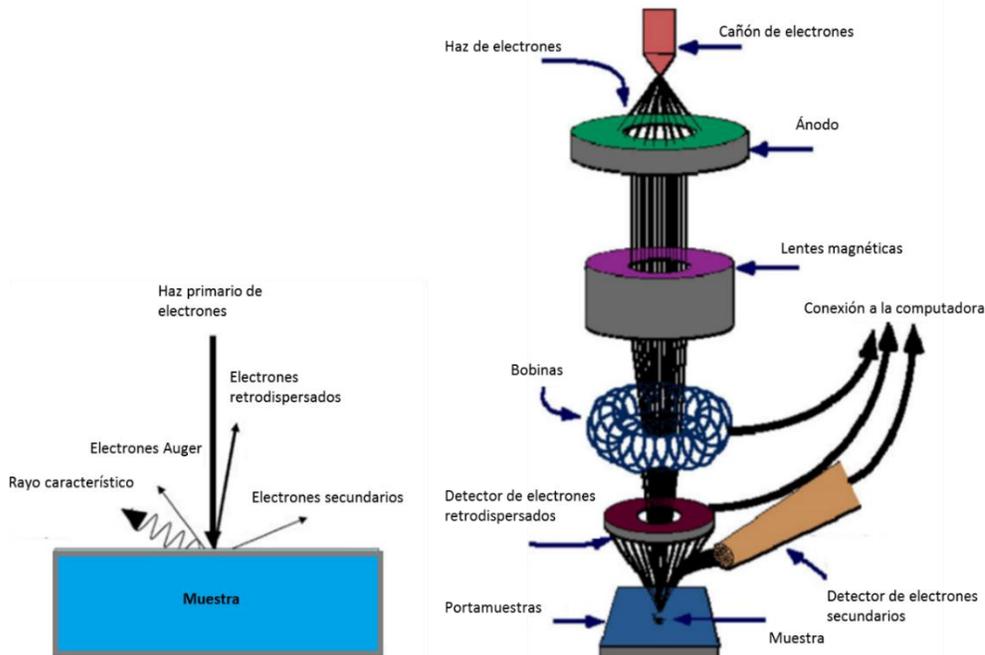


Figura 19. Fenómenos que ocurren al golpear la muestra con electrones y esquema interno de un microscopio electrónico de barrido [48].

La interacción de un electrón primario con un átomo puede ser inelástica o elástica. Los eventos inelásticos, ocurren cuando el haz de electrones interactúa con el campo eléctrico de los electrones en el sólido dando como resultado la transferencia de energía al átomo de la muestra y expulsión de un electrón de la muestra produciendo lo que llamamos un electrón secundario. Los electrones secundarios tienen energías menores a 50 eV. La mayoría de este tipo de electrones son emitidos a pocos nanómetros de profundidad de la superficie y son capturados por un detector y formando una imagen cuyo contraste depende de la cantidad de electrones detectados en cada zona de la muestra al hacer un barrido en X-Y. La imagen de electrones secundarios muestra la topografía superficial de la muestra en amplificaciones de hasta 1,000,000 X, no es necesario una preparación de la muestra y no es una prueba destructiva [50].

Los eventos elásticos, ocurren cuando el haz de electrones interactúa con el campo eléctrico del núcleo de la muestra, cambiando la dirección del haz de electrones sin una modificación considerable de su energía. Si un electrón del haz es dispersado elásticamente y sale de la muestra, el electrón será del tipo electrón retrodispersado con energías que van de los 50 eV a energías cercanas del haz incidente. En este caso puede formarse una imagen de electrones retrodispersados

cuyo contraste se debe a diferencias en las masas atómicas de las componentes superficiales de la muestra. Una zona del material compuesta de elementos de mayor número atómico da lugar a un mayor número de electrones retrodispersados y por lo tanto a una imagen más brillante. Las imágenes de electrones retrodispersados ayudan a detectar inhomogeneidades en la composición de la muestra mostrando zonas de mayor o menor brillo de acuerdo a las masas atómicas involucradas y cuya diferencia en masas sea superior a 3-5 unidades de masa atómica.

Los electrones secundarios provienen de una profundidad entre los 5 nm a los 50 nm y los electrones retrodispersados de profundidades 100 veces mayor.

## 2.2.4. Composición

### *2.2.4.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)*

La técnica de EDS se encuentra acoplada al MEB. Dentro del MEB hay acoplado un detector de rayos X, el cual cuantifica los fotones emitidos a una energía característica produciendo una gráfica de intensidad vs. Energía de fotones. Estos fotones son producidos debido a la des-excitación de electrones que fueron promovidos a niveles superiores como consecuencia del bombardeo con el haz de electrones incidentes. La energía de cada fotón de rayos X es característica del material del cual se produce, es decir, es característica del átomo del cual procede y la intensidad es proporcional a la cantidad presente de dicho elemento. EDS es una técnica que se puede usar para identificar la composición de los materiales analizados por el MEB con número atómico mayor que el del Boro y donde se pueden detectar la mayoría de elementos en concentraciones mayores al 0.1 % en peso.

EDS es una técnica que tiene gran profundidad, por lo que también se obtiene información del sustrato cuando se tiene la muestra en forma de película delgada. Aunque el haz de electrones tiene un tamaño de algunos cuantos nanómetros, el diámetro de la zona excitada es proporcional a la longitud de penetración, lo que puede llegar a micrómetros [48].

### *2.2.4.2. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por rayos X (XPS)*

Espectroscopia de fotoelectrones, identificada por sus siglas en inglés como XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica de caracterización elemental de materiales, que funciona bombardeando la muestra con rayos-X de suficiente energía para ionizar los átomos que la conforman y que mide la energía asociada de los electrones emitidos (fotoelectrones), la cual es característica del elemento. Es una técnica superficial debido a que el camino libre medio de los fotoelectrones que tienen energías cinéticas del orden de 300 eV a los 1500 eV (dependiendo de la energía del haz incidente), es del orden de 0.5 nm a 3 nm (3 a 8 capas atómicas), y en la práctica solo pueden detectarse fotoelectrones emitidos desde un máximo de 3 caminos libres medios (aproximadamente 10 nm) [48].

Con XPS se pueden conocer los elementos presentes en la superficie, el estado químico de estos elementos, la cantidad del elemento presente en cada estado químico, la uniformidad de la composición, y se puede detectar todos los elementos menos el hidrógeno [51].

Un espectrómetro consiste de una fuente de radiación primaria generalmente de Al K $\alpha$  o Mg K $\alpha$  y un analizador de energía de electrones, todo a un ultra alto vacío.

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

Con XPS es necesario la introducción de cierta nomenclatura ya que los fotoelectrones observados son descritos por sus números cuánticos de energía y momento angular:  $n$  es el número cuántico principal de energía (1, 2, 3,...) correspondiente a las capas (K, L, M,...), respectivamente;  $l$  es el número cuántico que describe el momento angular del electrón (0, 1, 2, 3) el cual se representa por las letras (s, p, d, f), respectivamente.

XPS es una técnica que se centra en el estudio de la fotoemisión, es decir, de la eyección de un electrón de una capa interna por un fotón de rayos X de cierta energía; la energía de los fotoelectrones que son emitidos son analizados por el espectrómetro de electrones y los datos se presentan como una gráfica de intensidades (cuentas/segundo) vs. Energía. El espectrómetro selecciona a los electrones de acuerdo a su energía cinética, la cual depende de la energía del fotón de rayos X que se emplea, es decir, no es una propiedad intrínseca del material. Sin embargo, conociendo la energía cinética y la energía de los fotones incidentes, puede calcularse la energía de enlace del electrón ( $E_B$ ), la cual sí identifica al elemento, la relación de los parámetros involucrados es:

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_K$  la energía cinética y  $W$  la función trabajo del espectrómetro, que son conocidas. Los fotoelectrones de interés son los que se emiten desde los niveles energéticos internos (no electrones de valencia) unidos al núcleo por atracción electrostática, que tienen la característica de ser niveles discretos y con energías características para el orbital en cada átomo, lo que permite la identificación atómica [52]. En la Figura 20, se muestra el proceso de la fotoemisión.

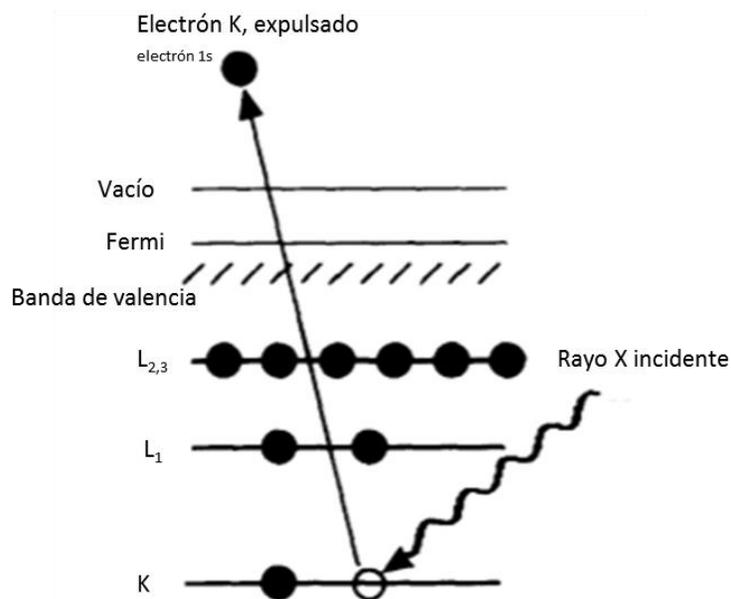


Figura 20. Proceso de fotoemisión, expulsión de un electrón de la capa K [51].

El espectro de fotoelectrones reproducirá con bastante precisión la estructura electrónica de un elemento, ya que todos los electrones con energía de enlace menor a la energía del fotón incidente se pueden observar en el espectro. Además los electrones que sufren pérdidas de energía, es decir,

experimentan dispersión inelástica en su trayectoria de salida, contribuyen al fondo del espectro [51]. La intensidad de los picos es proporcional a la cantidad de cada elemento, pero modulada por un factor de sensibilidad, el cual depende de muchos factores, incluyendo el tipo de orbital, el átomo, la matriz y condiciones de adquisición. Lo que hace necesario que para la estimación de la concentración elemental superficial, se analicen los espectros substrayendo la señal de fondo y corrigiendo con el factor de sensibilidad adecuado. Dicho factor se obtiene empíricamente usando muestras de referencias o se toma de cálculos teóricos atómicos y en este caso se utilizó la base de datos del equipo, la cual es semi-empírica.

Dada que la información obtenida proviene de las primeras capas superficiales, en general, es necesario hacer una limpieza de la superficie para remover contaminantes atmosféricos adsorbidos, lo que se hace utilizando un haz de argón dentro de la misma cámara de análisis. Los espectros se adquieren en dos modos: baja y alta resolución. Baja resolución (survey) se utiliza para identificar a todos los elementos presentes en la muestra en cantidades superiores al 0.1 at%. Una vez identificados, se obtiene un espectro de alta resolución de uno de los orbitales característicos para cada elemento, por ejemplo el orbital 4f para bismuto, el 2p para el cobre y vanadio. Este espectro permite identificar corrimientos químicos de la energía de cada fotoelectrón como consecuencia del ambiente químico en el que se encuentra el átomo analizado. Los corrimientos químicos se miden con respecto a la energía del átomo en sólidos elementales, por ejemplo el bismuto metálico presenta su orbital  $4f^{7/2}$  a energías entre 156.60 a 157.12 eV, mientras que en el estado oxidado  $\text{Bi}^{3+}$  la energía de enlace de los electrones  $4f^{7/2}$  se encuentra entre 158.60 a 159.80 eV [53]. De modo que haciendo un análisis de dichas energías, es posible determinar los estados de oxidación o diferencias en ambientes químicos del mismo elemento en una muestra sólida.

## 2.2.5. Propiedades ópticas

### *2.2.5.1. Espectroscopia UV-Vis*

La espectroscopia óptica nos permite medir la luz transmitida y reflejada de una muestra sólida en la región de 200 – 1200 nm, la cual corresponde a la región energética de transiciones electrónicas, lo que nos permite determinar la brecha óptica de los materiales semiconductores.

La relación entre la transmitancia (T), reflectancia (R) y el coeficiente de absorción ( $\alpha(\text{cm}^{-1})$ ) en una película de espesor  $d$  depositada sobre un sustrato transparente está dada por:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d}$$

donde se está considerando solo la reflectancia en la superficie de la película, aproximación bastante válida en las muestras analizadas que no son totalmente transparentes en la región analizada.

De esta ecuación puede obtenerse el coeficiente de absorción, cuando el espesor de la película se expresa en centímetros.

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = -\frac{\ln\left(\frac{T}{1-R}\right)}{d(\text{cm})}$$

El coeficiente de absorción representa la disminución de la intensidad de la luz al viajar a través del material, por lo que su inverso se conoce como la longitud de penetración de la luz dentro del material

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

$$W (cm) = \frac{1}{\alpha(cm^{-1})}$$

Para aplicaciones fotoelectrónicas, es importante trabajar con espesores de películas que aseguren la absorción total de la luz dentro del material, de aquí que para cada material estudiado se evaluará la dependencia de la respuesta fotoelectroquímica con el espesor del material.

Para materiales semiconductores, la espectroscopia UV-VIS permite determinar la brecha óptica del material. Para lo que se usa una aproximación suponiendo una variación de la densidad de estados con la energía de tipo parabólica [54] con lo que se obtiene la siguiente relación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^j$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente, A es un parámetro característico y  $E_g$  es el ancho de brecha de energía prohibida, j un índice que puede ser  $\frac{1}{2}$  o 2 característico del proceso de absorción óptica, directa o indirecta respectivamente. Cuando se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/j}$  versus la energía E y se toma la parte lineal de la curva extrapolando hasta el eje de las abscisas, se puede obtener el valor de la brecha óptica,  $E_g$  [11], como se ve en la Figura 21.

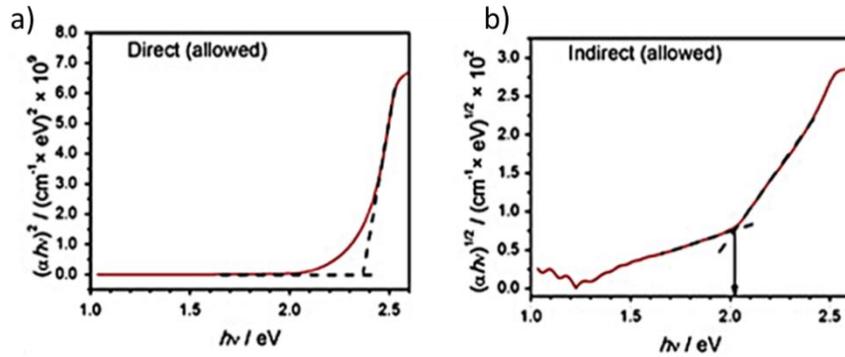


Figura 21. Ejemplo de transiciones directa a) y b) indirecta [11].

### 2.2.5.2. Limitaciones de la espectroscopia UV-VIS

Las limitaciones están en la forma del espectro y la capacidad del usuario para evaluar los datos. El principal error surge de la reflexión o dispersión que se lleva a cabo en la superficie e interfase de la muestra. Los diversos componentes de la luz al dividirse después de interactuar con la muestra son:

$$I_0 = A_{\%} + T + R_S + R_d + S$$

Donde  $A_{\%}$  es la absorbancia, T es la luz transmitida,  $R_S$  luz reflejada especularmente,  $R_d$  es la luz difusa y S luz refractada fuera del eje, Figura 22.

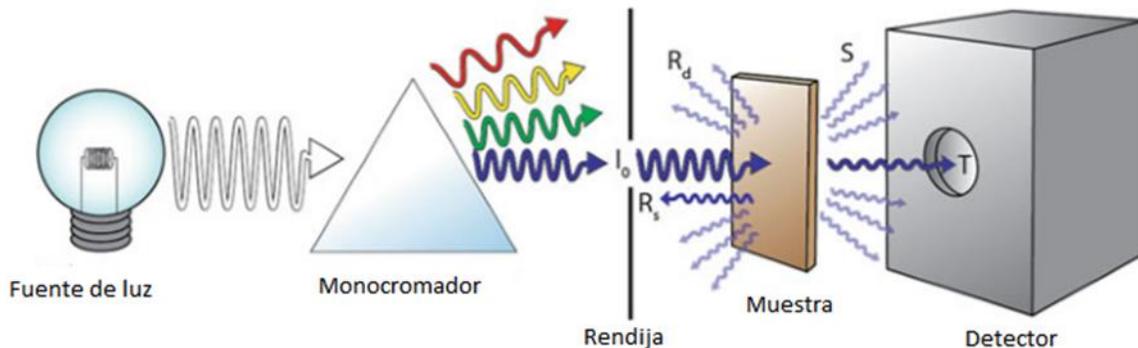


Figura 22. Configuración de la técnica de UV-VIS.

En un experimento de transmisión, la I medida se representa por la siguiente ecuación:

$$I = T = I_0 - (A_{\%} + R_s + R_d + S)$$

Cuando se mide la reflectancia y se usa una esfera integradora la I medida es:

$$I = R_d = I_0 - (A_{\%} + T + R_s + S)$$

$T$ ,  $R_s$ ,  $R_d$  y  $S$  pueden disminuir la cantidad de luz que llega al detector y generar valores de absorción más altos y por ende el análisis del espectro. Para minimizar la reflexión o refracción en un experimento tipo transmisión es necesario verificar que la muestra no está inclinada y que es normal a la trayectoria de la luz incidente y que se encuentra cercana al detector.

## 2.3. Caracterización electroquímica

En esta sección se explican las técnicas electroquímicas que se realizaron a las películas delgadas para conocer su funcionamiento en la foto-disociación del agua. Las mediciones se llevaron a cabo con un potencióstato y con una celda electroquímica de 3 electrodos, el electrodo de trabajo corresponde al semiconductor, el electrodo auxiliar usado es el platino y el electrodo de referencia el Calomel. La gran parte la información correspondiente a la caracterización electroquímica que se presenta se obtiene del libro [11], donde los autores tratan de unificar las técnicas y ciertos parámetros de tal manera que los resultados que se pueden publicar sean fáciles de comparar y también facilitar el camino a seguir en esta área.

### 2.3.1. Medición del Potencial de Banda Plana

Para iniciar las pruebas foto-electroquímicas es importante conocer el tipo de semiconductor usado como fotoelectrodo y el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ), al conocer el potencial de banda plana y conociendo también el ancho de la brecha óptica se puede determinar la posición de las bandas de valencia y de conducción del material, de esta manera es posible entender la estructura de bandas del material, lo que finalmente nos dará una idea de la capacidad del material para llevar a cabo la foto-disociación del agua.

Cuando se tiene un semiconductor inmerso en un electrolito, sus energías de Fermi se igualan para llegar a un equilibrio, tal equilibrio se da con la transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito, causando un doblamiento de bandas del semiconductor, un semiconductor está en

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

condición de potencial de banda plana cuando se aplica un potencial externo y las bandas del electrolito se vuelven planas [14].

Mott-Schottky y el potencial a circuito abierto son técnicas usadas para estimar el valor del  $E_{fb}$  y el tipo de semiconductor presente.

### 2.3.2. Potencial a circuito abierto (OCP) bajo iluminación

El valor del OCP bajo iluminación nos permite estimar el valor del potencial de banda plana siempre que: a) la energía de los fotones es mayor que la brecha ( $h\nu > E_g$ ), b) la intensidad es suficiente para desdoblarse las bandas y c) la velocidad de recombinación no es muy alta [11].

La iluminación a energías mayores a la brecha óptica genera la formación del par electrón-hueco que luego son separados por la influencia del campo eléctrico en la zona de carga espacial. Los portadores de carga minoritarios se mueven hacia la interfase del semiconductor-electrolito mientras que los portadores mayoritarios crean otro campo eléctrico que se opone al campo eléctrico de la zona de carga espacial, esto seguirá sucediendo mientras la iluminación sea lo suficientemente intensa hasta que los dos campos eléctricos se igualen en magnitud, una vez alcanzada la estabilización, el potencial que se mide entre el fotoelectrodo y el electrodo de referencia es un valor cercano al potencial de la banda plana respecto al electrodo de referencia [11].

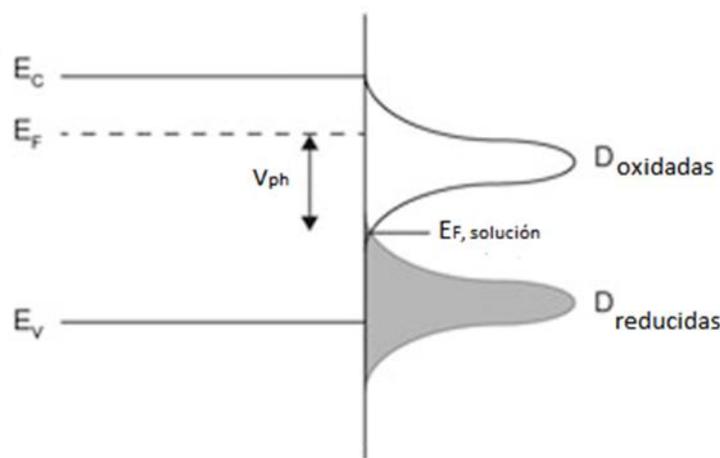


Figura 23. Diagrama de un semiconductor tipo n en una solución, donde es aplicada iluminación, se muestra también la densidad de estados de especies oxidadas y reducidas y el nivel de Fermi [11].

La iluminación provoca desplazamientos del nivel de Fermi hacia potenciales anódicos (potenciales positivos) para un semiconductor tipo p y hacia potenciales catódicos (hacia potenciales negativos) para uno de tipo n, como se observa en la Figura 23. La magnitud de la diferencia que se obtiene del potencial en obscuridad y con iluminación es llamada fotovoltaje que incluye el sobrepotencial cinético de la reacción.

El OCP iluminado es una técnica no destructiva, aunque es preferible minimizar el tiempo de exposición de alta iluminación ya que a periodos largos de iluminación se puede dar la fotocorrosión de la superficie del electrodo [55]. Si se tiene una respuesta de foto voltaje más rápida indica que se tiene un buen material.

Obtener el valor del  $E_{fb}$  con el método del OCP se torna complicado cuando el material en cuestión tiene una alta densidad de sitios defectuosos, en los cuales se puede llevar a cabo la recombinación. Al tenerse esta condición, no se crea suficiente campo eléctrico para compensar el otro campo eléctrico de los portadores minoritarios, significa entonces que se necesita una mayor intensidad de luz para obtener la banda plana, por otro lado es necesario verificar la intensidad de las lámparas a usar ya que de eso dependerá si se pueden obtener la banda plana, si no se tienen bandas completas el  $E_{fb}$  será de carácter catódico (hacia potenciales negativos) en el caso de un semiconductor tipo p y más anódica (hacia potenciales positivos) en uno tipo n, cuando idealmente debería ser lo contrario.

#### Método

Las mediciones se llevan a cabo con un potencióstato cuando se tiene una celda electroquímica de 3 electrodos. Si se usa el potencióstato, el WE (corresponde al semiconductor) verificar las conexiones de los CE (platino) y RE (calomel). Se debe registrar el valor del OCP con la luz apagada y excluyendo toda la luz que no sea direccionada hacia la configuración que se tiene, usando algún tipo de cobertura, luego iluminar al WE con suficiente intensidad y registrar el valor del OCP.

### 2.3.3. Mott-Schottky

#### Información que se obtiene

La técnica de Mott-Schottky (M-S) ayuda a determinar el potencial de banda plana  $E_{fb}$ , midiendo la capacitancia de la capa de carga espacial ( $C_{sc}$ ) del semiconductor como función del potencial aplicado ( $E$ ), que está dada por la siguiente relación [56].

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 A^2 e N_{dopant}} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

Donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del semiconductor,  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío,  $A$  es el área superficial,  $e$  es la carga del electrón,  $N_{dopant}$  es la densidad de portadores libres (donadores para semiconductores de tipo n y aceptores para un tipo p),  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $E$  el potencial aplicado.

Mott-Schottky es una técnica electroquímica de impedancia espectroscopia (IES) [57, 58], puede ser difícil de desarrollar e interpretar si el sistema no es ideal, sin embargo, es posible obtener el  $E_{fb}$  y el tipo de portadores de carga del foto electrodo.

Conocer el  $E_{fb}$ , la brecha óptica y la densidad de portadores de carga ayudan a determinar la estructura de bandas del semiconductor y así comprobar si se encuentran bien ubicados con respecto a los potenciales para la disociación del agua. La densidad de portadores de carga en un material permite analizar propiedades en bulto y en la superficie, como el ancho de la capa de agotamiento y la tasa de recombinación. También se tienen resultados sobre el tipo de semiconductor presente; cuando se tiene un gráfico de M-S, si se tiene una pendiente negativa, indicará un material tipo p y una pendiente positiva por lo contrario a un material tipo n.

#### Límites del experimento

Una de las grandes desventajas de la técnica de M-S es que depende de la condición física de la muestra. Una muestra ideal sería un material monocristalino de alta calidad cristalina con un dopaje

## 2. Técnicas de depósito y caracterización

moderado y crecido sobre un sustrato con buen contacto óhmico. Mediciones de una sola frecuencia de  $C_{sc}$  de una muestra ideal son muy fáciles. Sin embargo, mediciones para muestras no ideales requiere una completa evaluación sobre un rango de 10 frecuencias [59] sumándole, un análisis complicado del circuito.

Teóricamente, el  $E_{fb}$  no depende de la frecuencia utilizada para la medición, sin embargo el valor aparente de la  $C_{sc}$  se complica por las contribuciones de la capacitancia de estado superficial ( $C_{ss}$ ) y la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) en la interfase semiconductor-electrolito, dando lugar a una dependencia del  $E_{fb}$  con la frecuencia si las constantes de tiempo del RC son muy similares. La dispersión de frecuencia de la capacitancia indica que el modelo del circuito simple de una resistencia y capacitor en serie es inadecuado, y puede dar valores poco realistas para el  $E_{fb}$  y las concentraciones de los dopantes,  $N_{Dopant}$  y que no representarían las verdaderas propiedades del material.

Se elige una frecuencia lo suficientemente rápida para que la escala del tiempo sea lo suficientemente pequeña para permitir el llenado y vaciado eficaz de estados de superficie o para la acumulación de una capacitancia de doble capa.

Tal selección de frecuencias depende de la cristalinidad y otras propiedades únicas de la muestra, se usa el rango de frecuencias de 1-20 kHz para materiales altamente cristalinos. Se debe consultar en la literatura los rangos de frecuencias para cada material en cuestión.

Los gráficos del M-S frecuentemente exhiben una dependencia de la frecuencia, ver Figura 24. Gomes y Cardon [60], dividen la dependencia en frecuencia en 2 clases generales. En la primera clase, la gráfica del M-S a diferentes frecuencias presenta la misma pendiente pero presentan valores diferentes de  $E_{fb}$  para cada frecuencia. En la segunda clase el grafico del M-S tiene diferentes pendientes para cada frecuencia, pero convergen a una misma intercepción y dan un  $E_{fb}$  valido. El comportamiento de la segunda clase de datos es atribuido a la presencia de superficies irregulares y/o estados de superficie en el semiconductor. Se ha demostrado que el segundo tipo de grafico M-S proporciona un valor valido para el  $E_{fb}$ .

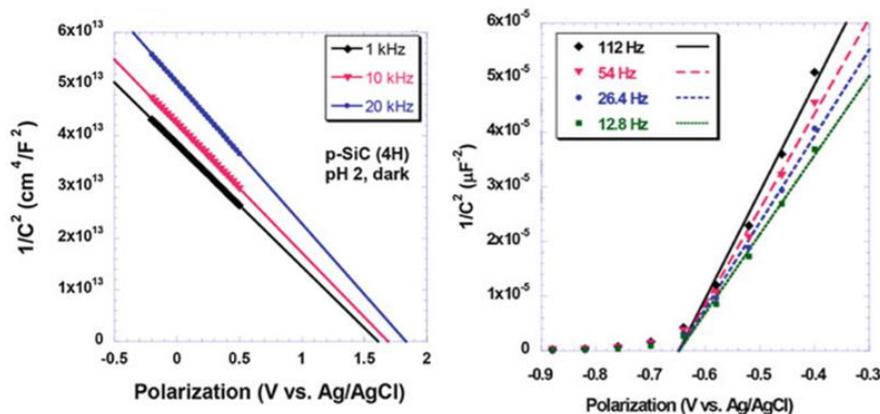


Figura 24. Ejemplos de los dos diferentes tipos de gráficos de Mott-Schottky, el de la izquierda muestra un comportamiento de misma pendiente a diferentes frecuencias y distinto valor de potencial de banda plana y el de la derecha las curvas tienen diferentes pendientes pero convergen a un mismo punto dando un mismo valor de potencial de banda plana [14].

#### *2.3.4 Cronoamperometría*

La cronoamperometría es una técnica que ayuda a medir la estabilidad en el tiempo, importante para los semiconductores con uso fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno, ya que los huecos y electrones generados para la oxidación y reducción del agua respectivamente pueden afectar al material base del semiconductor y dañarlo, provocando comportamientos no deseados.

Consiste en medir la densidad de fotocorriente en el tiempo bajo iluminación a un potencial de operación de acuerdo al tipo de semiconductor que se tenga bajo estudio. Es importante tener una lámpara con iluminación estable y cuidar del calentamiento de la solución por el tiempo prolongado de medición como también restaurar la superficie de los electrodos debido a la formación de burbujas de oxígeno o hidrógeno. Si el gráfico de densidad de fotocorriente vs tiempo indica una estabilidad durante una hora, se pueden realizar mediciones más largas como de 24 horas y eventualmente hasta 5000 horas. Si se observa una disminución de fotocorriente indica alguna corrosión en la superficie del semiconductor.

# Capítulo 3

## 3. Metodología

Se presenta a continuación el procedimiento experimental que se utilizó para este trabajo de investigación. Las películas delgadas tanto el cuprato de bismuto como el vanadato de bismuto fueron sintetizados por la técnica de erosión catódica con erosión de dos blancos (vanadio para los vanadatos y cobre para los cupratos) y el óxido de bismuto.

### 3.1. Lavado de substratos

El cuprato de bismuto como el vanadato de bismuto fueron depositados sobre dos distintos substratos: FTO con dimensiones de 1.5 cm X 3 cm X 1mm, sílice fundida (fused silica) de 1.5 cm X 2 cm X 1 mm y en pedazos de silicio.

Los pedazos de sílice (Kintec Company) fueron colocados en un vaso de precipitados y llevado a un baño ultrasónico por 20 minutos para cada solvente en el siguiente orden: Extran neutro, acetona, isopropanol, agua desionizada y finalmente secados con aire comprimido. El mismo proceso de lavado se siguió para los FTO's solo que cuidando que la cantidad de éstos fueran de 3 a 4 para evitar que en el proceso de lavado se rayen o queden pegados, limitando su calidad y su limpieza.

Una vez limpios los substratos, se usó el silicio y el FTO para formar el escalón, tal escalón fue hecho con un marcador indeleble en el caso del silicio y para el FTO se usó un pedazo de silicio pegado con pintura de plata y también papel aluminio envolviendo el FTO en una área destinada para el escalón (1cmx1.5); los substratos fueron pegados sobre el portasubstratos con cinta de carbono.

### 3.2. Depósito de las películas delgadas

El equipo que se usó para hacer la síntesis de las películas delgadas cuenta con dos magnetrones cada uno contiene un blanco haciendo posible el co-depósito. Dependiendo de la naturaleza del blanco, éste es conectado a cierta fuente de poder, las fuentes de poder son independientes una de la otra. El blanco metálico (Cu o V) se colocó en el magnetrón que se le suministra corriente directa y el óxido de bismuto, que no es conductor, fue colocado en el magnetrón que es alimentado por una corriente alterna, ver Figura 25.

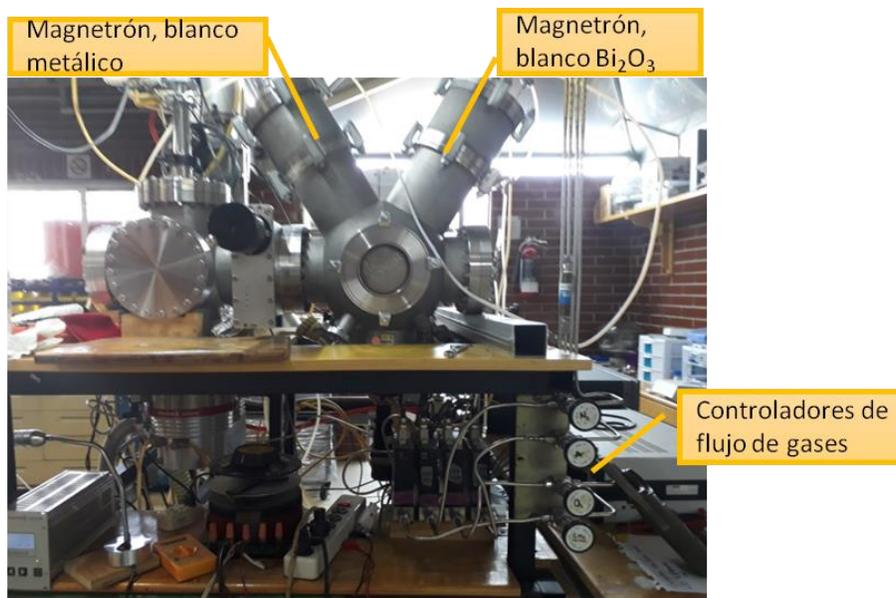


Figura 25. Imagen del sistema de depósito usado para la obtención de las películas delgadas.

### 3.2.1. Depósito de películas de cuprato de bismuto

El cuprato de bismuto se obtuvo como película delgada por erosión catódica usando blancos de Cu con pureza de 99.999 % y de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 99.9 %.

Los primeros experimentos realizados fueron un sondeo amplio de diferentes condiciones de depósito que nos acercaran a obtener el cuprato de bismuto. La potencia que se aplicó al blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se mantuvo fija en 30 Watts, ya que anteriormente se había determinado como una potencia que permitía obtener una buena tasa de depósito para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  utilizando el mismo equipo [61], mientras que la potencia para el blanco de cobre fue variada entre 3 y 60 W, buscando incorporar diferentes porcentajes de Cu. También se realizaron experimentos variando la temperatura de precalentamiento del sustrato, con el objetivo de promover un crecimiento cristalino. Los valores utilizados se resumen en Tabla 1.

Tabla 1. Distintas potencias aplicadas al blanco de cobre y temperaturas de precalentamiento.

Potencia [W]	Temperatura [°C]
3	140
5	280
10	140
10	220
15	140
15	220
20	140
60	115
60	200

## 4. Resultados y discusión

Para hacer los depósitos se hizo vacío en la cámara con apoyo de una bomba mecánica llegando a presiones de  $3 \times 10^{-3}$  Torr y luego se usó una bomba turbomolecular para llegar a presiones base de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Una vez alcanzada la presión base, se inició el precalentamiento del sustrato, permitiendo que alcanzara un equilibrio a la temperatura deseada, lo que tomaba alrededor de 30 minutos. Estos tiempos se determinaron en una calibración previa del calentador. Concluyendo la media hora de precalentamiento, se introdujeron los gases de trabajo a una razón de Ar: 28 sccm y O<sub>2</sub>:12 sccm donde sccm es “standard cubic centimeter per minute” una unidad de flujo volumétrico, obteniéndose así una atmósfera reactiva con un 30% en volumen de oxígeno. Estos flujos fueron seleccionados basados en el conocimiento previo sobre el depósito de óxidos de bismuto realizado por compañeros del laboratorio de PLASNAMAT [61]. La presión de trabajo se seleccionó como  $3 \times 10^{-3}$  Torr, siendo esta la mínima presión que permitía tener un plasma estable. El portasustrato se mantuvo en rotación durante el depósito con la finalidad de homogeneizar los depósitos.

### 3.2.2 Depósito de películas de vanadato de bismuto

Una vez obtenidas las películas del cuprato de bismuto, se procedió a cambiar el blanco de cobre por uno de vanadio, para así obtener películas de vanadato de bismuto. De trabajos previos realizados en el grupo, ya se habían determinado condiciones de depósito para obtener el BiVO<sub>4</sub> [40] por lo que en este trabajo se utilizaron dichas condiciones, variando el tiempo de depósito con el objetivo de producir películas con diferentes espesores entre 150 y 250 nm.

Las condiciones de depósito utilizadas fueron: Presión base de  $5 \times 10^{-6}$  Torr, gases de trabajo Ar: 18 sccm y O<sub>2</sub>: 2 sccm alcanzando una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  Torr, potencia aplicada al blanco de V 165 W y potencia aplicada al blanco de óxido de bismuto fija a 30 W. La pureza de los blancos fue de 99% para el V y de 99.9% para el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los depósitos fueron hechos sin precalentamiento del sustrato. Se hicieron depósitos sobre FTO y sílice fundida.

De los estudios previos [40], se había determinado que es necesario hacer un tratamiento térmico a las muestras después del depósito para obtener la fase monoclinica del vanadato de bismuto. El TT fue a 400 °C por 2 horas en aire estático para todos los depósitos sobre FTO y sílice, el tiempo de depósito para los vanadatos se varió entre 9 y 15 minutos; ver Tabla 2 para resumen de condiciones.

Tabla 2. Condiciones ya establecidas de depósito para películas delgadas del vanadato de bismuto

Condiciones de depósito del BiVO <sub>4</sub>	
Potencia blanco de V	165W
Potencia blanco de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 W
Presión base	$5 \times 10^{-6}$
Presión de trabajo	$5 \times 10^{-3}$
Flujo de gases	Ar: 18 y O <sub>2</sub> :2 [sccm]
Sin precalentamiento	-
Tiempo de depósito	5 a 45 minutos
Tratamiento térmico	400 °C

### 3.3 Caracterización física

**Espesor.** Para medir el espesor de las películas se cubrió una parte de los substratos de FTO utilizando una máscara adherida al substrato. El equipo usado para medir el espesor fue un perfilómetro mecánico de marca Veeco modelo Dektak 150, los valores reportados corresponden al promedio obtenido de mediciones a lo ancho de la muestra depositada sobre el FTO, correspondiente a 1.5 cms.

**Estructura cristalina.** Para comprobar la existencia de las fases buscadas se analizaron las muestras por difracción de rayos X con el difractómetro de marca Rigaku-Ultima IV, con radiación Cu- $\alpha$  y longitud de onda de 1.504 Å y a un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 0.5°/minuto, con la configuración de haz paralelo y modo Bragg-Bentano. Los difractogramas fueron analizados con el software PDXL2, se usaron los depósitos hechos sobre FTO y sílice.

**Morfología y composición.** Las imágenes de la morfología superficial de las películas depositadas sobre FTO fueron hechas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo (marca JEOL modelo 7600F). Se tomaron imágenes con aumentos de 25 000, 50 000, 100 000 y 200 000X. La composición fue obtenida utilizando el EDS acoplado al MEB de marca Oxford INCA-CAT.

**Composición.** La composición superficial de las muestras fue obtenida por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), utilizando un equipo de marca Physical Electronics modelo PHI VersaProbe II. Las mediciones se hicieron a ultra alto vacío con una fuente de rayos X de Al (1486 eV). Las muestras fueron ligeramente erosionadas utilizando una fuente de iones de Ar<sup>+</sup> de 0.5 kV por 2 min con la finalidad de remover especies adsorbidas. El análisis cuantitativo de resultados se hizo con ayuda del software MultiPack utilizando los parámetros de sensibilidad elemental específicos del sistema VersProbe.

### 3.4. Caracterización óptica

**UV-VIS.** Para evaluar la absorción de los materiales depositados se hicieron mediciones de transmitancia y fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro de marca Shimadzu UV-2600 usando el módulo de una esfera de integración en un intervalo de longitud de onda de 220 nm a 1400 nm con un paso de 0.5 nm, para esta parte de análisis óptico se usaron los depósitos hechos sobre el substrato de sílice fundida y se tomó la transmitancia del aire como línea base.

### 3.5. Caracterización electro y foto-electroquímica

Se realizaron varias técnicas de caracterización electroquímica y foto-electroquímica con el fin de evaluar el comportamiento foto-electroquímico de las muestras de vanadato de bismuto y cuprato de bismuto, las cuales fueron: OCP (open circuit potencial), voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica y análisis de Mott-Schottky. A continuación se explica el desarrollo seguido para la evaluación de las películas.

#### 3.5.1. Configuración de la celda electroquímica

Las mediciones se llevaron a cabo en una celda electroquímica de vidrio con ventana de cuarzo y tapa con 5 orificios, las mediciones realizadas en esta celda fueron controladas con el potencióstato CH Instruments (CHI604E), la celda usada fue diseñada de tal manera que la iluminación que llegara a la película pasara a través de una ventana de cuarzo, se cerró herméticamente para evitar la rápida incorporación del oxígeno del ambiente. La configuración de 3 electrodos consistía en un electrodo

#### 4. Resultados y discusión

de trabajo que fueron las películas de vanadato ó cuprato de bismuto, el platino (Pt) fue el electrodo auxiliar que es conocido por su buena reducción de protones, y el electrodo de referencia fue el calomel saturado.

Para la caracterización del foto-electrodo y una mejor comparación el voltaje fue corregido versus el potencial reversible de hidrogeno (RHE), esto es importante para los potenciales termodinámicos de la disociación del agua cuando es medido a cierto pH, la corrección que se usó en este trabajo es el siguiente:

$$E(vs\ RHE) = E(vs\ SCE) + E_{SCE} + 0.0591 \times pH$$

Con  $E_{SCE} = 0.241\ vs\ NHE$  a  $25\ ^\circ C$ ,  $E(vs\ SCE)$  es el potencial leído y el pH de la solución usada.

La Figura 26 muestra cómo fue el montaje de las películas con los 3 electrodos, el sensor de oxígeno y la entrada del nitrógeno, se muestra tanto la colocación de la película del vanadato de bismuto como el cuprato de bismuto y la imagen de en medio muestra cuando se le aplica la iluminación a las películas pasando por la ventana de cuarzo, la colocación de la lámpara respecto a los foto-electrodos es de alrededor de 5 a 5.5 cm.

La lámpara usada fue de una potencia de  $12\ mW/cm^2$ , para la conexión del electrodo de trabajo se pegó cinta de cobre en el espacio dejado para el escalón (aprox.  $1 \times 1.5\ cm^2$ ) y se usó cinta de teflón para cubrir y así evitar contacto con la solución, mientras tanto el área activa fue de  $(2 \times 1.5\ cm^2)$ , ver Figura 27. Antes y después de las mediciones foto-electroquímicas se burbujeó con nitrógeno cada solución correspondiente al tipo de película por alrededor de 40 min para aislar el oxígeno disuelto.

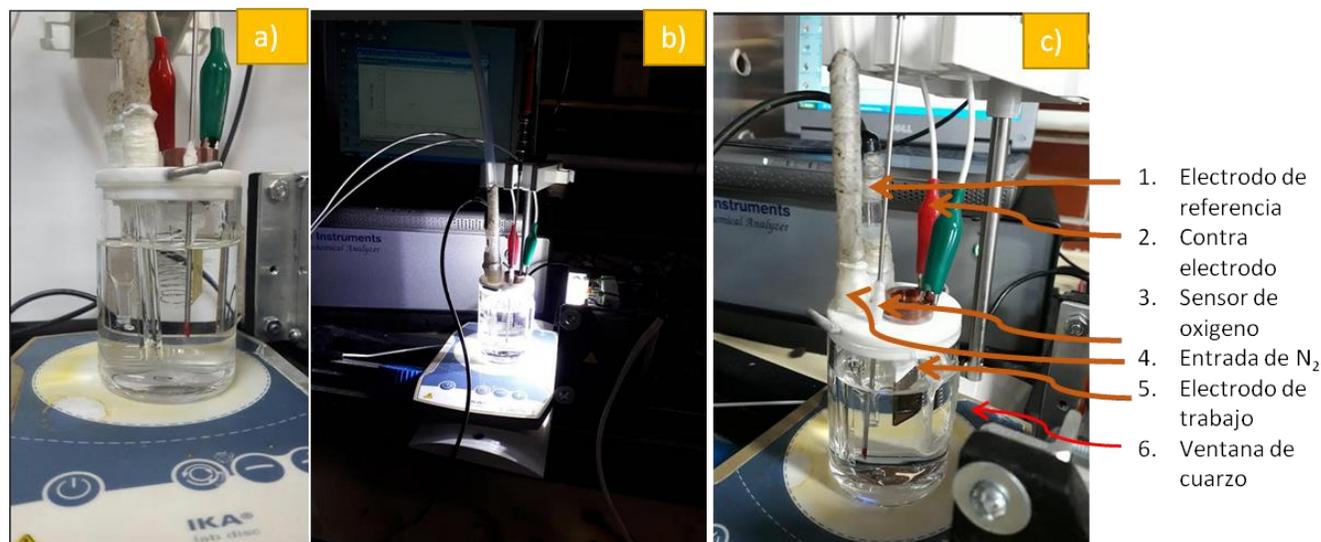


Figura 26. Montaje de las películas para su caracterización foto- electroquímica. A) película de vanadato de bismuto, película iluminada y c) película de cuprato de bismuto

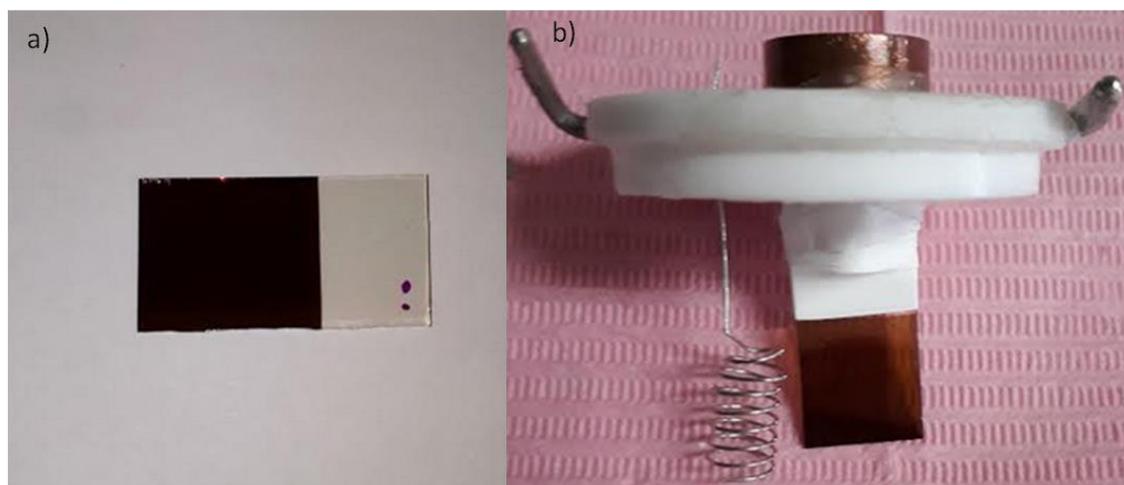


Figura 27. Fotografías de a) ejemplo (película de cuprato de bismuto) donde se observa el área de depósito y la zona que se usó como contacto mecánico y b) imagen final del montaje de la muestra aislado con teflón con un contacto de cobre y el electrodo de platino.

### 3.5.2. Películas de cuprato de bismuto

**Búsqueda de electrolito.** Para la evaluación de estas películas se comenzó con la búsqueda del electrolito de tal manera que las películas al estar inmersas en él no sufrieran procesos de corrosión o degradación esto visto desde un diagrama de Pourbaix, que indica los potenciales y el pH donde el cuprato de bismuto es estable. Preliminarmente se usó 0.5 M de sulfato de sodio, sin embargo, las películas no fueron estables en esta solución ya que hubo ciertas zonas donde el material empezó a disolverse. El sulfato de sodio se probó a diferentes concentraciones, y finalmente se usaron ~75 mL de sulfato de sodio a 0.5 M y se le añadió 0.1 M de KOH para obtener un pH de 11 (aproximadamente ~5 mL). Es importante mencionar que no se usó ninguna solución de efecto atrapador de huecos ni ningún catalizador en la superficie de los cupratos de bismuto, por lo que los resultados obtenidos son respuesta puramente de la disociación del agua.

Como se ha dicho la solución fue burbujeada con nitrógeno antes de las mediciones foto-electroquímicas para aislar el oxígeno disuelto, también se burbujeó después de cada medición antes de iniciar otra medición. El burbujeo se realizaba hasta obtener el mínimo valor de oxígeno disuelto, aproximadamente a 1% con respecto al 20% que mide el sensor de oxígeno en el aire, esto fue monitoreado todo el tiempo.

**OCP.** Para las mediciones del potencial a circuito abierto se usó sulfato de sodio a 0.5 M como electrolito ya con el previo burbujeo, se conectaron los electrodos de trabajo que corresponde a la película de cuprato de bismuto y de referencia el calomel. Se hicieron mediciones a una distancia de 5 cm de la lámpara, la iluminación se hizo en las dos configuraciones: por enfrente de la película ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{FTO}/\text{vidrio}$ ) y por atrás ( $\text{vidrio}/\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ). El OCP fue monitoreado durante 80 s; 20 segundos sin iluminación, 20 s con iluminación y 40 s sin iluminación.

**Voltamperometría lineal.** Es una técnica que nos permite conocer la densidad de foto-corriente producida a cierto voltaje, con y sin iluminación en las dos configuraciones. Se midió en la celda electroquímica con los tres electrodos con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.5 M como solución electrolítica y KOH para

alcanzar el pH básico, la voltamperometría lineal se desarrolla en una sola dirección, en este caso el recorrido se hizo de potenciales positivos a potenciales negativos. El intervalo de recorrido fue de (0.4 a 1.6 V vs RHE).

**Cronoamperometría.** La cronoamperometría se utilizó para evaluar la estabilidad del material ante los procesos de fotocorrosión. Para esto se aplicó un voltaje de 0.91 V vs RHE en 4 pasos con duración de 1000 s cada paso, se hizo con iluminación por enfrente y por atrás de la película, agregando agitación cada 10 minutos para renovar la superficie del electrodo auxiliar.

**Mott-Schottky.** Para la medición del potencial de banda plana se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancias para hacer un análisis de Mott-schottky utilizando una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.5 M (pH= 5.4) y una configuración de 3 electrodos, se usaron las películas depositadas sobre el FTO. Se escogió una región de voltaje donde no hubiera procesos que dañaran la película (0.2 a 1 V) y se midió a diferentes frecuencias, las cuales fueron: 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 Hz. Para calcular capacitancia (C), se usó un modelo de resistencia y capacitor en serie, con lo cual pudo obtenerse la gráfica de  $1/C^2$  vs el potencial. El potencial de banda plana se obtuvo de extrapolación de la región lineal hasta el cruce con el eje X, el potencial fue corregido a RHE.

### 3.5.2.1 Tratamiento electroquímico (TE)

**Voltamperometría cíclica.** El objetivo de realizar recorridos de voltamperometría cíclica (VC) es buscar “remover” o “anular” impurezas de los metales no completamente oxidados (Bi, Cu o V) que hubiesen quedado durante el depósito. Al realizar ciclos de oxidación-reducción, se esperaba purificar las superficies de las películas obtenidas y ver si era posible con esta técnica obtener la relación buscada de la composición del cuprato de bismuto,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con  $\text{Cu/Bi}=0.5$ . Se hicieron recorridos de voltaje vs la corriente de forma cíclica en un intervalo fijo de (0.3 a 1.7 V vs RHE). Se usó solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.5 M como ya se ha mencionado ajustado a un pH de 11 y la medición se llevó a cabo sin luz, se usó una velocidad de barrido de 0.01 V/s y se hicieron 10 ciclos. En los resultados se comparan las propiedades del cuprato antes y después de estos ciclos, que se denominó como el tratamiento electroquímico.

Es importante mencionar que la secuencia de análisis realizado para cada muestra (espesor) fue:

1. OCP iluminado
2. Medición de la fotocorriente para las películas prístinas de 3 formas (en oscuridad, con iluminación por enfrente y por atrás),
3. Tratamiento electroquímico
4. OCP iluminado
5. Medición de la fotocorriente para las películas tratadas electroquímicamente de 3 formas (en oscuridad, con iluminación por enfrente y por atrás).

### 3.5.3. Películas de vanadato de bismuto

**Electrolito.** La solución usada para las películas de los vanadatos de bismuto fue el sulfato de sodio a 0.5 M con un pH de 5.4, la solución fue burbujeada con  $\text{N}_2$  antes y después de cada medición, El vanadato de bismuto es estable en este pH.

**OCP.** Da información del potencial con respecto al tiempo y se usó principalmente para corroborar el tipo de semiconductor que se tenía, para esta medición se usó la celda electroquímica y se

conectó el electrodo de trabajo que fue la película de vanadato de bismuto depositada sobre el FTO y el electrodo de referencia fue el calomel saturado, se usó el electrolito sulfato de sodio a 0.5 M una vez ya burbujeado. Se hicieron mediciones a una distancia de 5 cm de la lámpara, la iluminación se hizo por enfrente de la película ( $\text{BiVO}_4/\text{FTO}/\text{vidrio}$ ) y también por atrás ( $\text{vidrio}/\text{FTO}/\text{BiVO}_4$ ), el OCP fue medido en 60 s, 20 s sin iluminación, 20 s con iluminación y 20 s sin iluminación.

**Voltamperometria lineal.** Se midió en la celda con los tres electrodos, el barrido de potenciales fue de negativos a positivos. Se hicieron mediciones de corriente cuando la iluminación estaba apagada al cual se le denomina en los resultados sin luz, mediciones con iluminación pero dirigida hacia enfrente de la película (con luz, enfrente) y mediciones con iluminación dirigida hacia la parte trasera de la película pasando por el vidrio (con luz, atrás). El intervalo de recorrido fue de (0.4 a 1.8 V vs RHE), la velocidad de barrido fue de 0.01 V/s. La densidad de fotocorriente que se reporta es a 1.23 V vs RHE.

**Cronoamperometría.** Se aplicó un voltaje de 2 V vs RHE, fueron 4 pasos en un tiempo de 4000 s, el proceso se hizo con iluminación por enfrente y por atrás de las películas, además se prendió la agitación cada 10 minutos para renovar la superficie del electrodo auxiliar, el potencial aplicado fue alto para ver la estabilidad del material en condiciones extremas.

**Mott-Schottky.** Para la medición del potencial de banda plana se hizo un análisis de Mott-schottky en la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.5 M, se escogió una región de voltaje donde no hubiera procesos que dañaran la película (0 a 1 V) y se midieron a diferentes frecuencias las cuales fueron: 100, 200, 300, 400 y 500 Hz, se usó un modelo en serie de una resistencia y de un capacitor, se graficó  $1/C^2$  vs V y se extrapoló la región lineal hasta el cruce con el eje X y de esta manera se obtuvo el valor del potencial de banda plana. El programa Gamry Echem Analyst fue usado para el análisis y proporcionó el grafico de  $1/C^2$  vs V para cada una de las frecuencias, el voltaje fue corregido al RHE.

#### 3.5.3.1 Tratamiento electroquímico (TE)

**Voltamperometria cíclica.** Se hicieron recorridos cíclicos de voltaje vs la corriente en un intervalo fijo de (0.26 a 2.16 V vs RHE), con el objetivo de remover impurezas y ver si era posible con esta técnica obtener la relación buscada de la composición del vanadato de bismuto,  $\text{BiVO}_4$  con  $V/\text{Bi} = 1$ , se usó la misma solución ya mencionada de sulfato de sodio a 0.5 M con pH de 5.4. La medición se llevó a cabo sin luz, se usó una velocidad de barrido de 0.01 V/s y se hicieron 10 ciclos.

Es importante mencionar que la secuencia de análisis realizada para cada muestra (espesor) fue:

1. OCP iluminado
2. Medición de la fotocorriente para las películas prístinas de 3 formas (en oscuridad, con iluminación por enfrente y por atrás),
3. Tratamiento electroquímico
4. OCP iluminado
5. Medición de la fotocorriente para las películas tratadas electroquímicamente de 3 formas (en oscuridad, con iluminación por enfrente y por atrás).

### 3.6. Medición de oxígeno

Uno de los objetivos de esta tesis era establecer un protocolo para medir la cantidad de oxígeno producido en el proceso de la fotodisociación del agua, utilizando un sensor de oxígeno. Para esto se utilizó un sensor de la marca Ocean Optics, neoFox el cual fue calibrado con una medición de oxígeno del 0 % en presencia de  $N_2$  y de 20.9 % en aire. El sensor fue usado para monitorear la cantidad de oxígeno disuelto en la solución al ser burbujeada con  $N_2$  y garantizar que el nivel del  $O_2$  sea menor al 1 %. Idealmente el sensor de oxígeno debería colocarse cerca del electrodo donde se produzca el oxígeno, es decir, donde se lleva a cabo la oxidación del agua. Sin embargo, en ambos casos (cuprato o vanadato) el sensor se colocó cerca del electrodo del trabajo, lo cual era adecuado para el vanadato, pero no para el cuprato. El sensor fue usado para medir el oxígeno durante las pruebas de voltamperometría lineal, también se hicieron mediciones del tiempo que tarda el oxígeno en reincorporarse en la solución para comprobar que el oxígeno medido realmente sea el producido durante la prueba fotoelectroquímica, por lo que se dejó el sensor en el montaje usado para las mediciones durante 5 horas.

# Capítulo 4

## 4. Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo del proyecto, comenzando con las películas delgadas de cuprato de bismuto, mostrando las condiciones finales determinadas para su síntesis, siguiendo con la caracterización física, caracterización electroquímica y foto-electroquímica. Posteriormente se presentan los mismos resultados para el vanadato de bismuto y finalmente los resultados de la medición del oxígeno disuelto en agua para ambos tipos de semiconductores.

### 4.1. Cuprato de Bismuto

#### *4.1.1. Búsqueda de la fase $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ como película delgada*

Como se mencionó en la sección 3.2.1 para el depósito de cuprato de bismuto, se analizaron distintas situaciones. El depósito se realizó sobre FTO y sílice fundida, tales substratos tuvieron un precalentamiento de 30 min antes de introducir los gases de trabajo y regular la presión de trabajo a  $3 \times 10^{-3}$  Torr, el ambiente reactivo se obtuvo con Ar: 28 sccm y  $\text{O}_2$ :12 sccm, la potencia del blanco de óxido de bismuto se mantuvo fija a 30 W y la presión base en la cámara fue de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Las condiciones que se modificaron fueron la potencia aplicada al blanco de cobre que se varió de 3 a 60 W y la temperatura de precalentamiento que iba de los 0 a los 280 °C, en la Figura 28 se presentan imágenes de las películas delgadas con las variantes de temperatura y potencias características ya mencionadas, todas depositadas por un tiempo de 30 minutos.

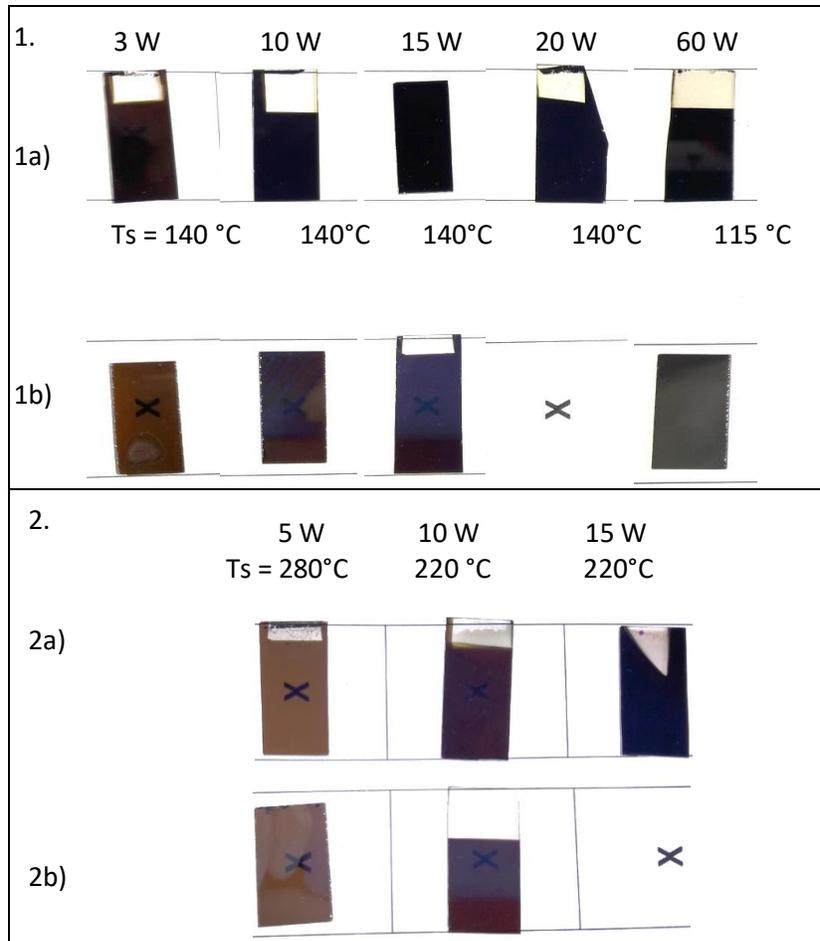


Figura 28. Se muestran películas a distintas condiciones de depósito. 1. Películas delgadas depositadas variando la potencia aplicada al blanco de cobre con un a) precalentamiento de 140 °C y con b) recocido a 500 °C. 2. Películas depositadas a bajas de potencias aplicadas al blanco de Cu, a) con precalentamiento mostrado en la imagen y 2b) recocido a 500 °C.

En la Figura 28 se presentan dos escenarios o casos, donde cada uno muestra a su vez, las muestras sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento térmico (b). En el caso 1 se observan las imágenes del barrido de potencias (3 - 60 W), donde puede apreciarse un cambio de color. Para bajas potencias de 3 y 10 W las películas tenían cierta transparencia y un color café claro y a altas potencias se tuvo una apariencia metálica cobriza y después del recocido se aclaraban ligeramente. En el caso 2, se observan las imágenes de las películas depositadas a bajas potencias (5, 10, 15 W) pero a temperatura de precalentamiento mayor que en el caso 1. Los cambios en la transparencia son consecuencia de varios factores, tales como el espesor, la composición y estructura.

Se observó que para potencias entre 15 y 60 Watt las muestras salidas del depósito resultaban de un color cobrizo oscuro incluso después de un tratamiento térmico, se hicieron estudios de transmitancia a estas películas que indicaron una brecha óptica menor a la brecha del cuprato de bismuto (1.5-1.8 eV), que más puede estar relacionado con el óxido cúprico, CuO (CuO: 1.35-1.8 eV, mientras que el óxido cuproso tiene brechas mayores, Cu<sub>2</sub>O: 2.3-2.5 eV) (ver Figura 29), por lo que se optó por trabajar a potencias menores aplicadas al blanco de Cu.

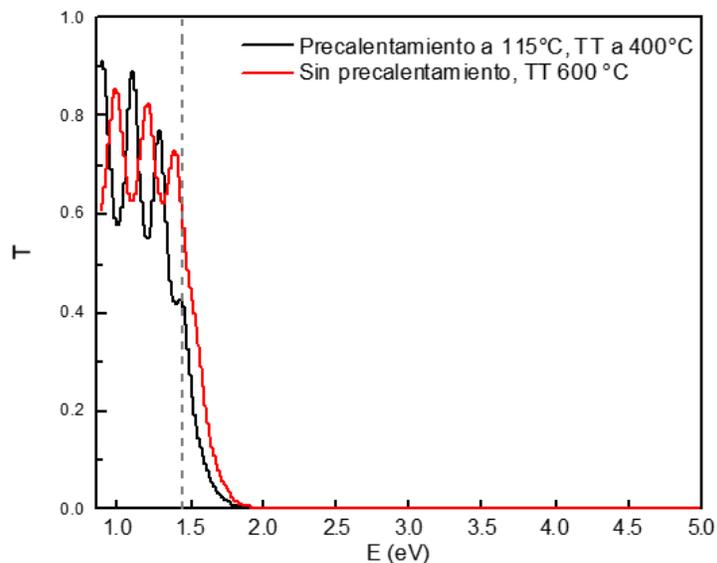


Figura 29. Transmitancia sobre sílice de películas depositadas con 60 W.

Las películas crecidas aplicando 3, 10 y 15 W al blanco de cobre y con precalentamiento a 115 °C fueron evaluadas por DRX después del depósito, y se observó que eran amorfas. En la Figura 30 se muestra el patrón de difracción de la película salida del depósito aplicando 3 W al blanco de Cu. Se comprueba aquí la necesidad de hacer tratamiento térmico para lograr la cristalización de las películas.

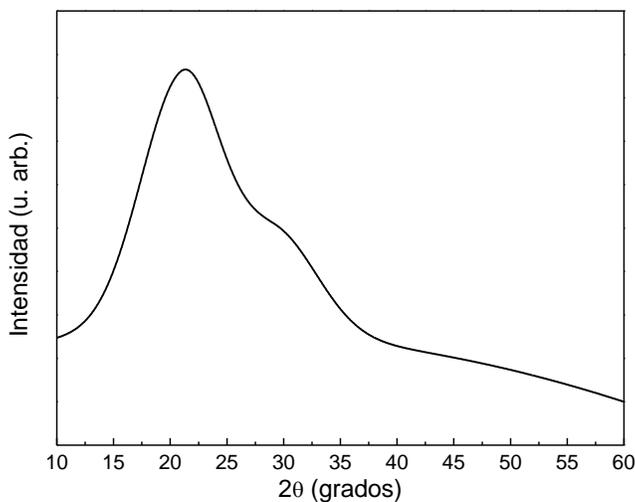


Figura 30. Patrón de DRX de la película depositada aplicando 3 W al blanco de Cu, con precalentamiento de 150 °C y tiempo de depósito de 30 minutos sobre sílice fundida.

Se hicieron tratamientos térmicos a 400, 500 y 600 °C para las películas depositadas a 3, 10 y 15 W, observándose que a 500 °C ya se obtenían muestras parcialmente cristalinas. En la Figura 31 se muestran los patrones de DRX y se observa un patrón que puede ser asignado a  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ).

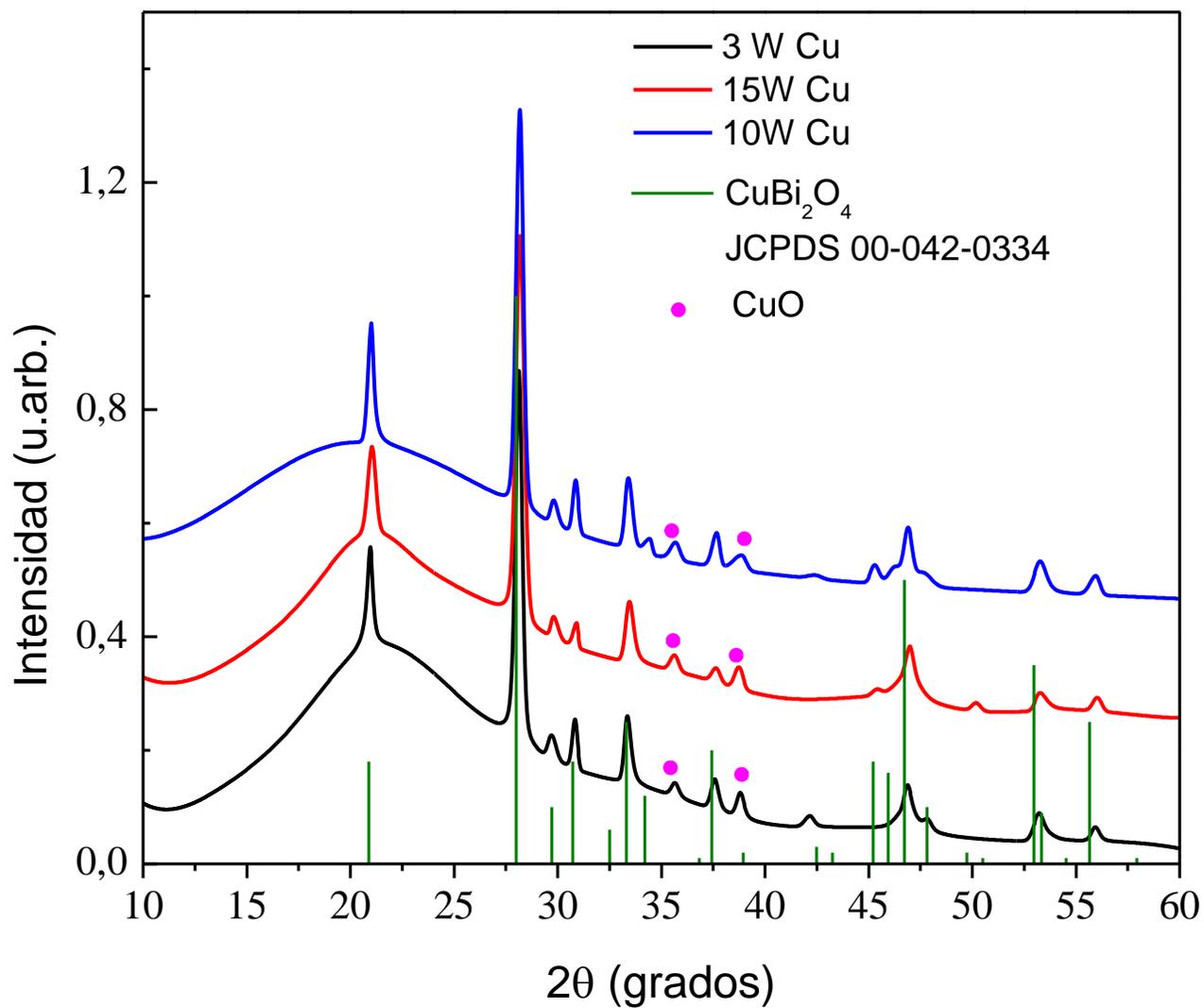


Figura 31. Patrones de DRX de las películas depositadas aplicando 3, 10 y 15 W al blanco de Cu, con precalentamiento de 150 °C y tiempo de 30 min, sobre sílice fundida, y tratadas térmicamente a 500 °C.

En un experimento complementario, se evaluó el efecto de la temperatura del sustrato en la estructura obtenida de películas depositadas con una potencia de 10 W aplicados blanco de Cu. Se hicieron depósitos a 140, 220° C y 280° C. Sin embargo, al evaluarse con difracción de rayos-X, se observó que aún depositadas a mayor temperatura, seguían siendo amorfas, Figura 32, donde se muestran los patrones de DRX de la película depositada sobre FTO, antes y después del TT, aplicando 10 W al blanco de Cu y precalentando los sustratos a 220 °C.

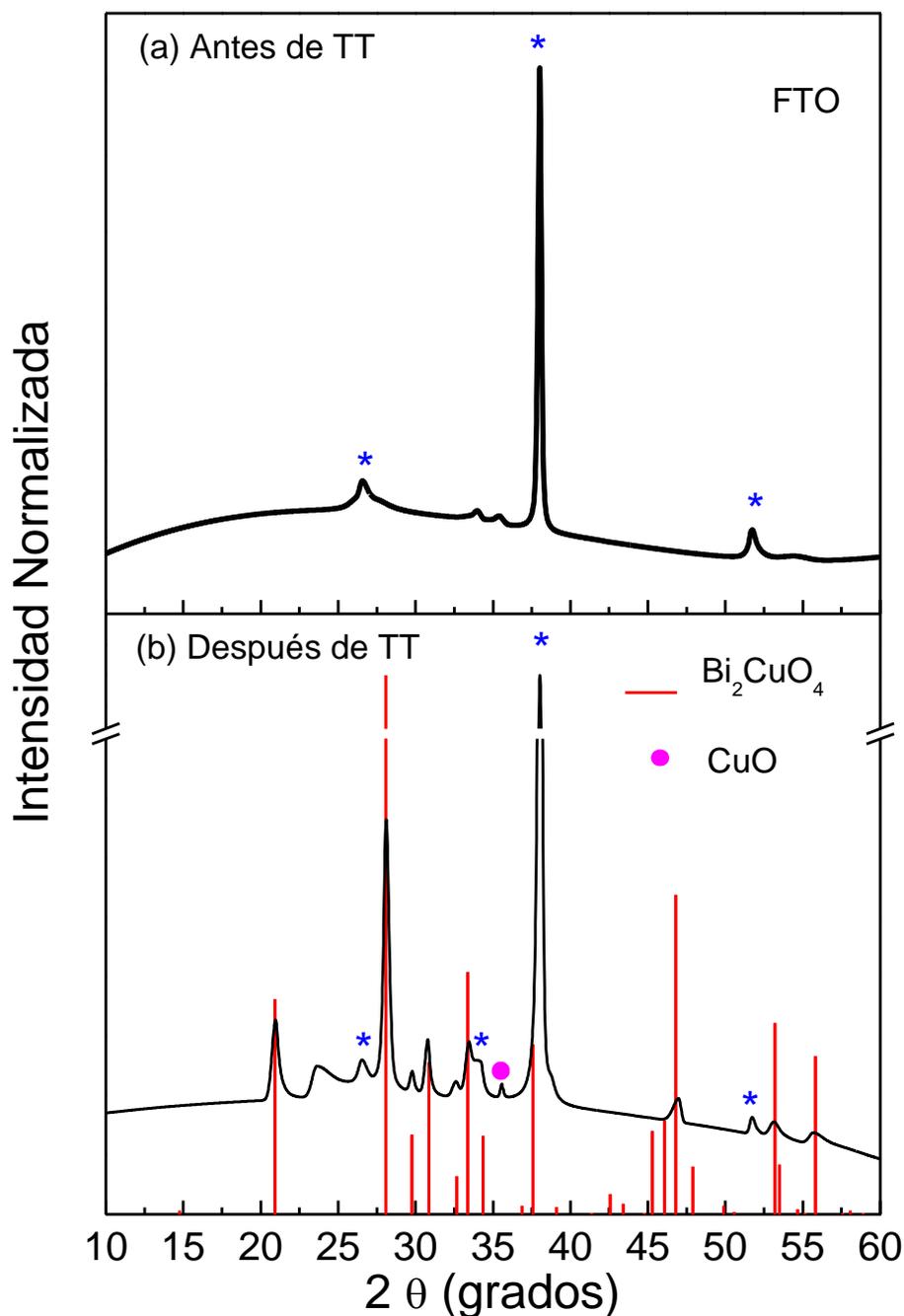


Figura 32. Difractogramas de las películas crecidas aplicando 10 W con precalentamiento a 220 °C, (a) antes y (b) después de TT.

#### 4. Resultados y discusión

La cristalización, es decir, la formación de la fase del cuprato de bismuto no se obtuvo desde del depósito, aun cuando los depósitos se realizaban con un precalentamiento de 280 °C, debido a las limitaciones técnicas del equipo no se logró hacer precalentamientos por arriba de los 280 °C en la cámara de depósito, se decidió que todas las muestras serían sometidas a tratamientos térmicos de 500 °C. Los tratamientos térmico a 500 °C se realizaron por 2 horas en aire estático en un horno tubular (MTI Corporation modelo GSL 1600X) con una rampa de temperatura de 10 °C/min y se dejó enfriar lentamente en el mismo horno.

##### Estructura cristalina

Con este sondeo previo de condiciones, se optó por seleccionar las siguientes condiciones de depósito para el cuprato de bismuto, aunque es claro que no habíamos alcanzado las condiciones óptimas para obtener la fase pura.

Tabla 3. Condiciones finales para el cuprato de bismuto como película delgada

Condiciones de depósito del $\text{CuBi}_2\text{O}_4$	
Potencia blanco de Cu	10W
Potencia blanco de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	30 W
Presión base	$5 \times 10^{-6}$ Torr
Presión de trabajo	$3 \times 10^{-3}$ Torr
Flujo de gases	Ar: 28 y $\text{O}_2$ :12 [sccm]
Precalentamiento	220 °C
Tiempo de depósito	5 a 45 minutos
Tratamiento térmico	500 °C

La Figura 33, muestra los patrones de difracción obtenidos para las películas depositadas a 10 W sobre sustratos de FTO y sílice fundida después del recocido a 500 °C. Por un lado, nos asegura la reproducción del resultado usando 10 W de potencia y que ambos sustratos muestran la misma estructura.

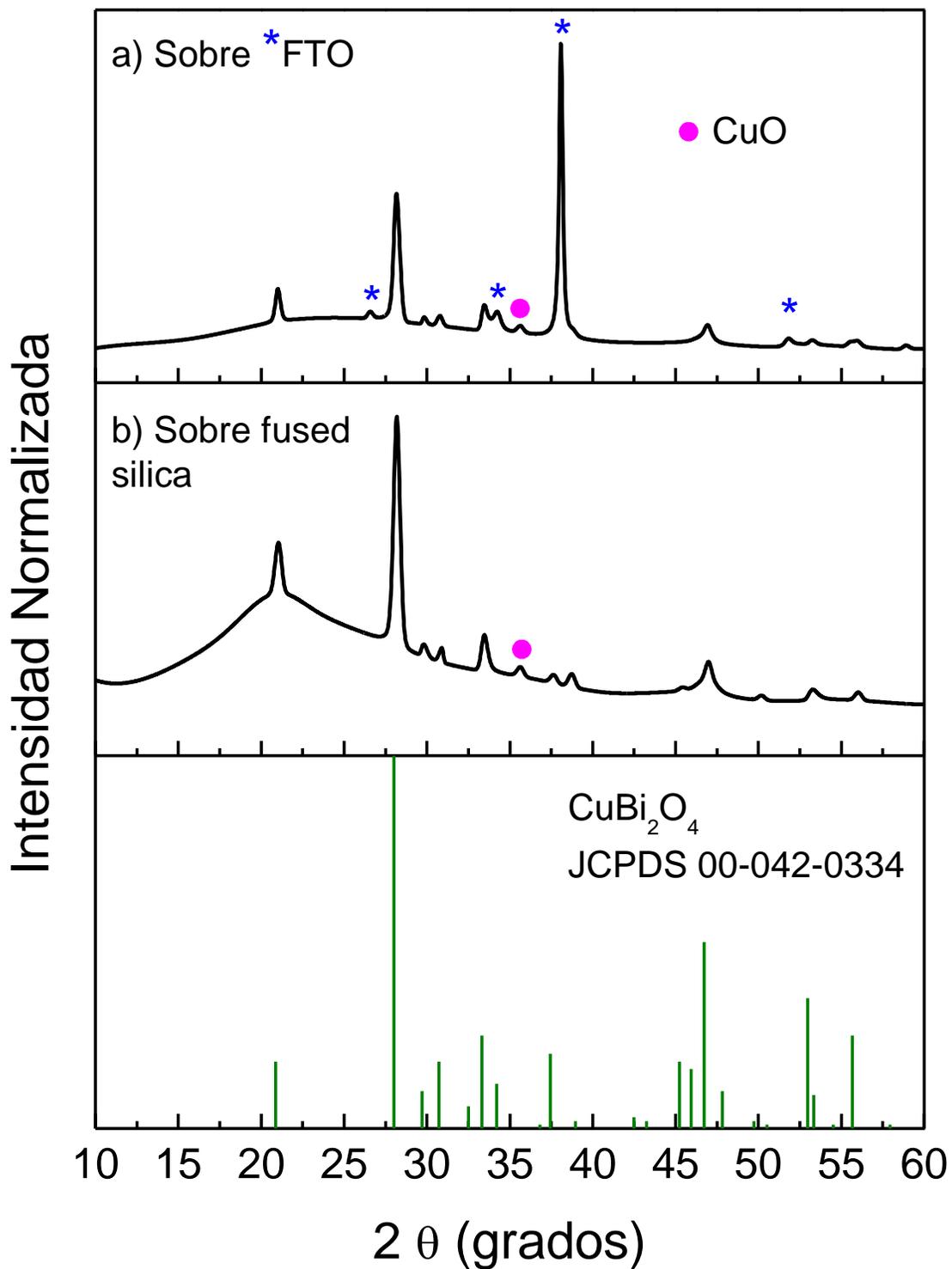


Figura 33. Patrones de DRX de películas crecidas aplicando 10 W al blanco de Cu y con precalentamiento de 140 °C, sobre (a) FTO y (b) sílice, después de TT.

Después de la reproducibilidad en ambos sustratos y con las condiciones finales de depósito se procedió a variar el tiempo con el fin de obtener diferentes espesores de película, con una

#### 4. Resultados y discusión

temperatura de precalentamiento de 220 °C. El cambio en las películas como función del tiempo de depósito puede apreciarse en la Figura 34.

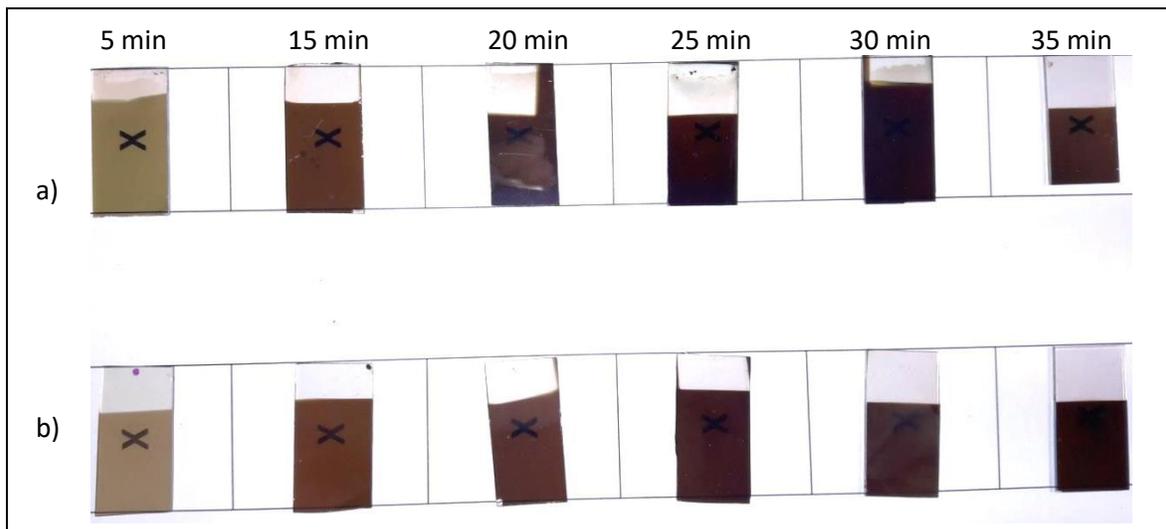


Figura 34. Fotografía de las películas correspondientes al cuprato de bismuto con diferentes tiempos de depósito. Películas antes del recocido a) y después del recocido b).

Los difractogramas de las películas para los diferentes espesores se observan en Figura 35.

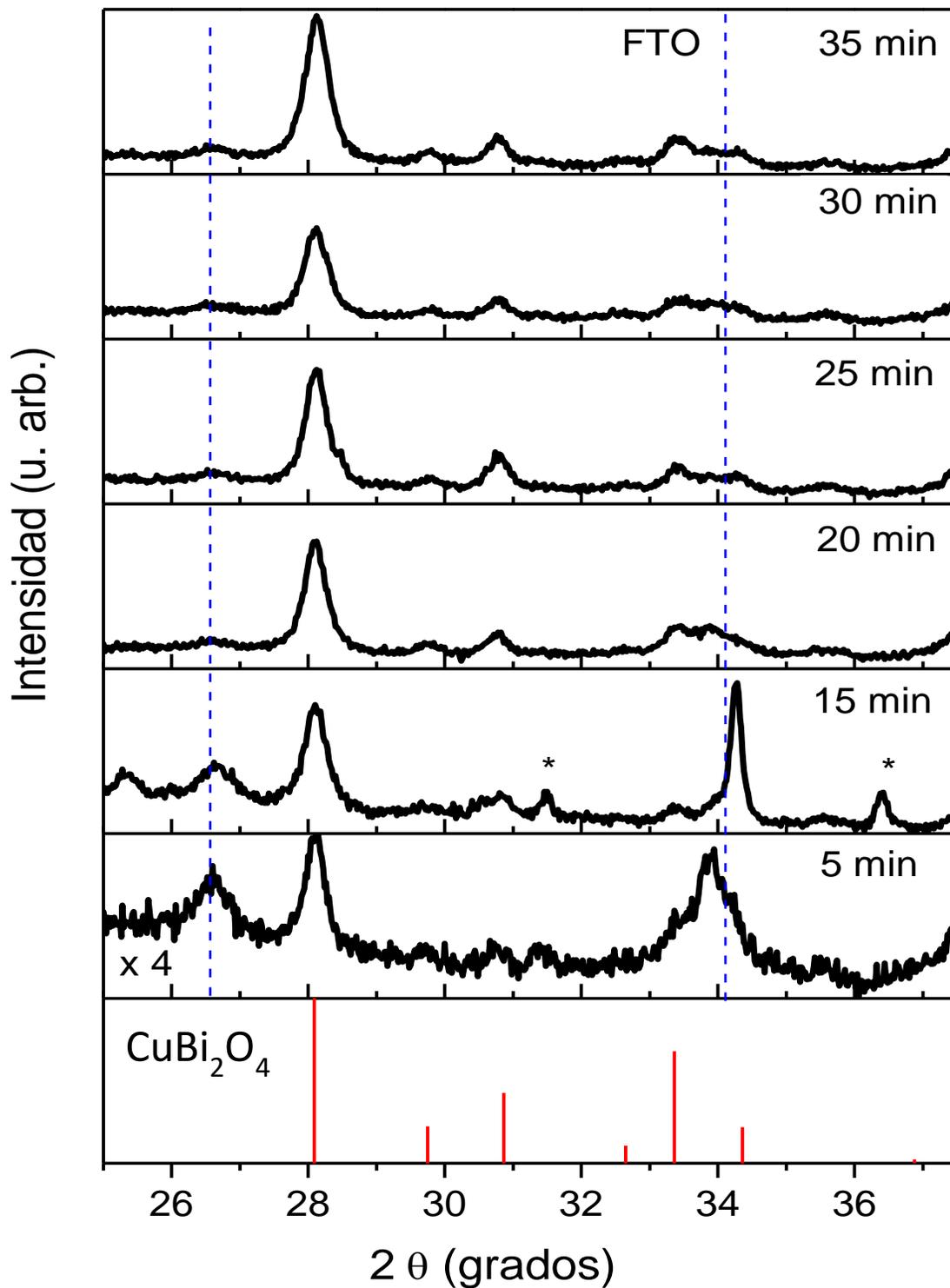


Figura 35. DRX de las películas con las condiciones establecidas variando tiempo de depósito. Se puede observar que a todos los espesores preferentemente se tiene el cuprato de bismuto y no hay prueba suficiente de poder de caracterizar a un solo pico que no encaja.

### Espesores

Finalmente se seleccionaron las condiciones de la Tabla 4 a diferentes tiempos de depósito, para evaluar el efecto del espesor de las películas de cuprato de bismuto en la respuesta foto-electroquímica. Para cada tiempo, durante el depósito se colocaban tres sustratos: 2 FTOs y 1 sílice fundida, y para tener suficientes muestras se realizaron hasta 5 repeticiones de cada tiempo.

Los espesores de las películas fueron medidos sobre el FTO con ayuda de un perfilómetro de contacto. De entre los varios depósitos para cada tiempo se seleccionaron las películas con espesores más similares, con los valores reportados en la Tabla 4. En el apéndice se muestra la distribución de los sustratos en el portasustratos y la variación de espesor de acuerdo a suposición.

Tabla 4. Espesor de las películas sobre FTO utilizando 10 W de potencia aplicada al blanco de Cu y diferentes tiempos.

Nombre	Tiempo (min)	Espesor [nm]
<b>Muestra 1</b>	30	200
<b>Muestra 2 y 3</b>	25 y 41.33	250
<b>Muestra 4</b>	46	320

Para la evaluación foto-electroquímica nos centraremos en las 4 muestras de la tabla 4. Los espesores elegidos se nombraron: muestra 1 de 200 nm, muestra 2 de 250 nm al igual que la muestra 3 de 250 y finalmente la muestra 4 de 320 nm. Es importante mencionar, que los datos obtenidos de DRX indican que no se ha obtenido la fase pura del cuprato de bismuto, sin embargo, hay una componente cristalina que se identifica claramente con la fase kusachiita del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y por cuestiones de tiempo, no fue posible continuar la optimización.

Cabe mencionar que la temperatura de calcinación de alrededor de 500 °C para la obtención del cuprato de bismuto concuerda con el diagrama de fase del Cu-Bi [62].

### Topografía

La topografía superficial de las películas del cuprato de bismuto fue hecho por microscopia electrónica de barrido para aquellas películas crecidas sobre el FTO, que finalmente son las que se usaran para la parte electroquímica.

Se analizaron tres zonas del sustrato para ver si la topografía era homogénea para ambos tipos de películas, sin y con tratamiento térmico. Las imágenes se pueden apreciar en la siguiente Figura 36 fueron hechas por electrones secundarios.

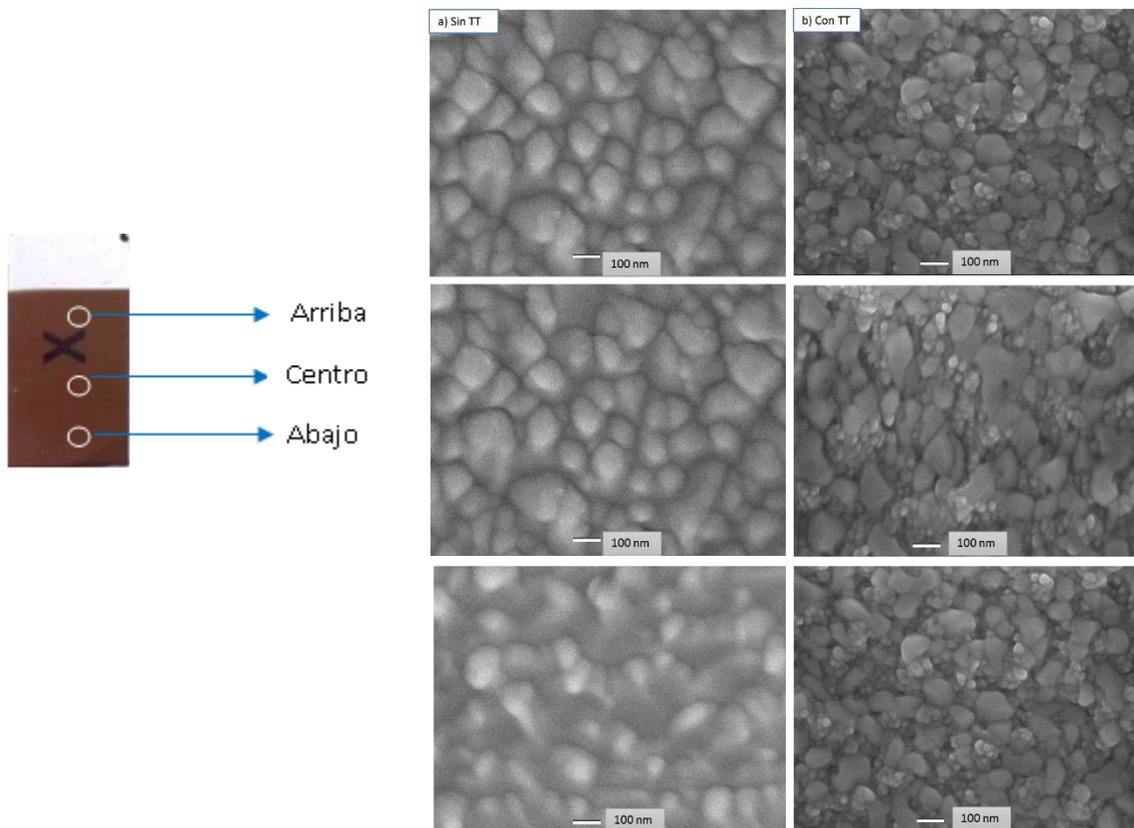


Figura 36. Imágenes de la morfología a 100 000 X de distintas zonas de la película, a) sin tratamiento térmico, es decir, solo con precalentamiento de la cámara de depósito y b) con tratamiento térmico a 500° C.

Se puede observar que hay un cambio en la topografía al realizar el tratamiento térmico, observándose una morfología granular más uniforme en las muestras sin tratamiento. Los granos en la muestra sin tratamiento son uniformes en tamaño, mientras que después del recocido se aprecian dos tamaños. Con el fin de determinar si había cambios significativos en la composición entre los granos de diferente tamaño, se analizaron las muestras con electrones retrodispersados y mapeos químicos. Sin embargo, en ningún caso se logró observar diferencias importantes, quizás debido a la profundidad de análisis.

#### Composición

La composición se determinó para las muestras depositadas a 30 min correspondiente, suponiendo que para los otros espesores la composición no variaba. Se compara a continuación la composición de las películas salidas de la cámara de depósito con el precalentamiento a 220°C y las películas que fueron recocidas. La composición se obtuvo con ayuda de EDS y XPS.

#### 4. Resultados y discusión

EDS

Para cada muestra se realizaron mediciones de EDS en diferentes zonas

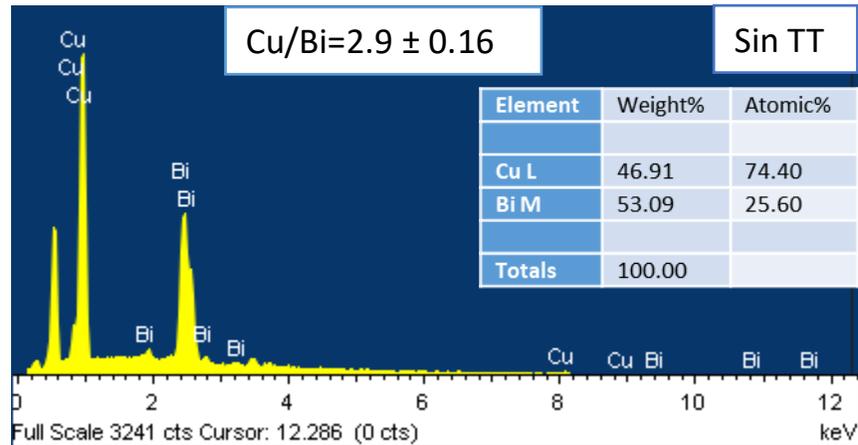


Figura 37. Espectro adquirido por EDS para la cuantificación elemental de la película amorfa.

El espectro mostrado en la Figura 37 es uno de tantos realizados a lo largo de la película con las condiciones elegidas, y el valor escrito es el promedio de los datos obtenidos al analizar la composición en distintas zonas de la película.

De acuerdo a la fórmula ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ) la relación de Cu/Bi debería ser igual a 0.5. El depósito en estado amorfo indica un exceso de cobre con respecto al bismuto porque la lectura que nos da EDS es de  $2.9 \pm 0.16$ .

Analizando entonces a la película después del tratamiento térmico, Figura 38, se obtiene que la relación de Cu/Bi es de 2.8, muy ligeramente menor a la amorfa, e indicando nuevamente un exceso de Cu.

Lo que si se observa en el análisis de EDS es que los únicos elementos presentes lo largo de la muestra son Bi, Cu y O.

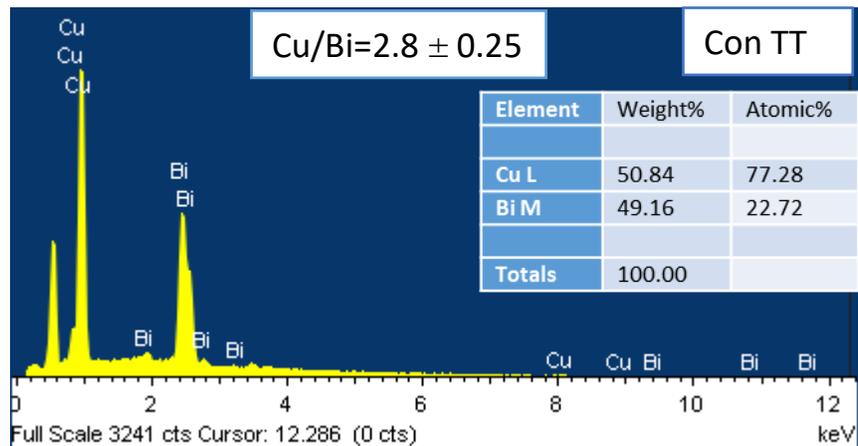


Figura 38. Espectro adquirido por EDS para la cuantificación elemental de la película cristalina.

XPS

En el análisis con XPS que es una técnica superficial, se obtiene información que sirve como comparativo con los valores de composición obtenidos por EDS, el análisis también se hizo en la película deposita sobre el FTO, antes y después del tratamiento térmico, Figura 39.

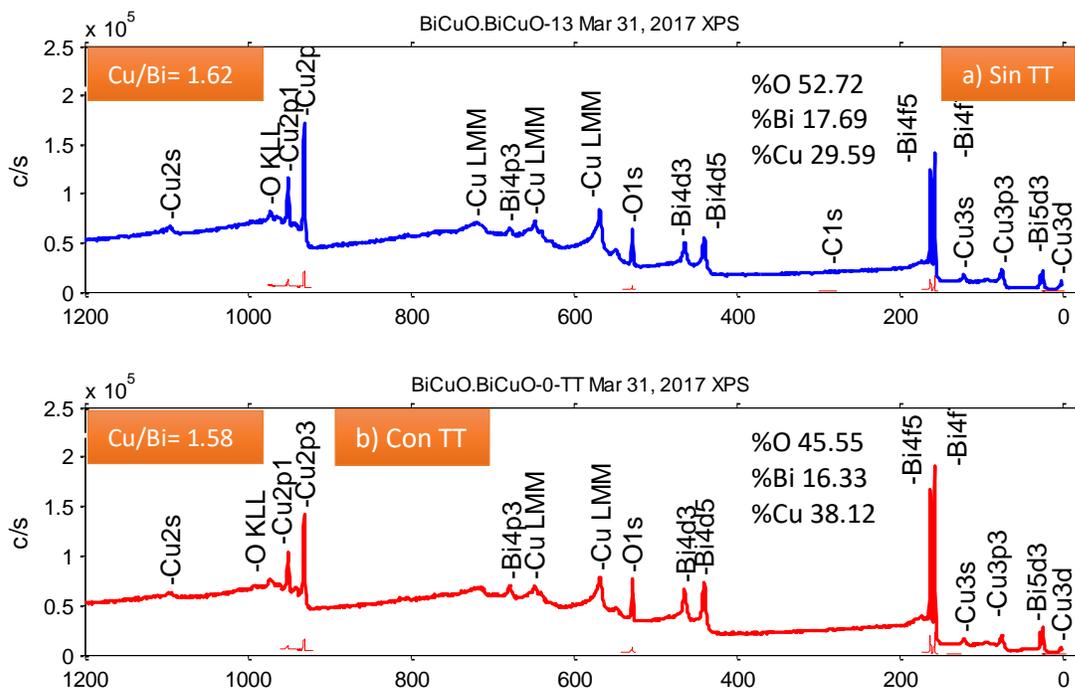


Figura 39. Se muestra la composición de las películas con la técnica de XPS, a) amorfa y b) cristalina. Misma tendencia que la mostrada en EDS.

Los espectros de baja resolución muestran que los únicos elementos presentes en la superficie son Bi, Cu y O, con muy poco carbono adsorbido (después de una limpieza ligera con iones de Ar).

Los espectros de alta resolución del Bi 4f y el Cu 2p se muestran en la Figura 40. Para el bismuto se observa un solo estado de oxidación que de acuerdo a las energías de enlace asociadas corresponde a Bi<sup>3+</sup> es decir en un ambiente similar al Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, el análisis para el cobre, es más complejo ya que no tiene el mismo comportamiento que otros metales al oxidarse. Como se puede ver en la Figura 41, en el caso del Cu las energías de enlace son muy para diferentes estados de oxidación. Sin embargo, el espectro de Cu<sup>2+</sup> (CuO) presentaría satélites en medio de los orbitales 2p del Cu, los cuales no se observan, sugiriendo que el Cu se encuentra incorporado en las películas como Cu<sup>1+</sup> y/o en estado metálico.

#### 4. Resultados y discusión

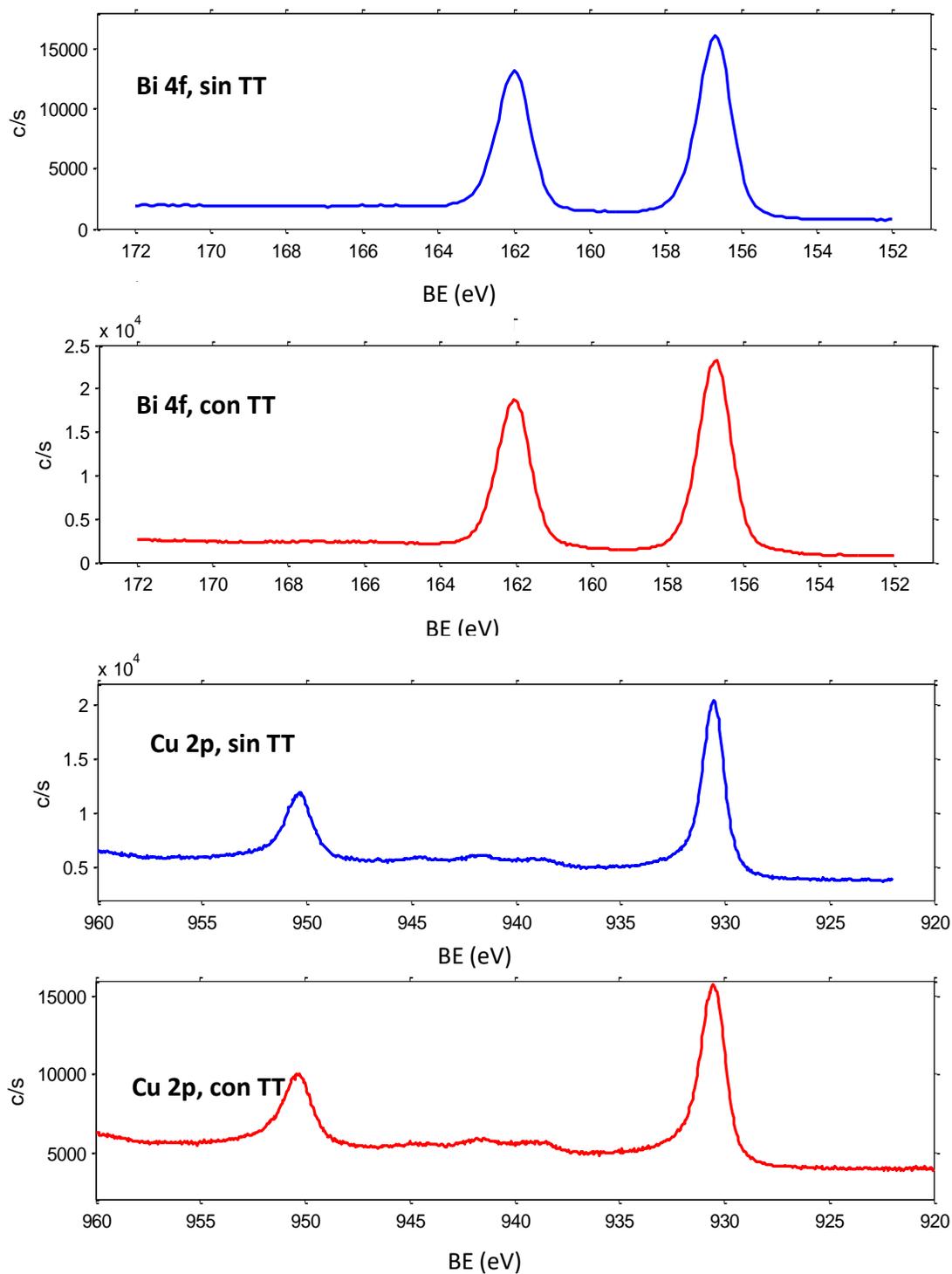


Figura 40. Espectro de XPS del Bi 4f y Cu 2p donde se muestran que se encuentran oxidados y no en forma metálica tanto salidas del depósito como después del tratamiento térmico.

Los valores de composición que nos da XPS corroboran el exceso de cobre mostrado por EDS, tanto para la muestra amorfa como la tratada térmica. Tanto EDS como XPS indican el exceso de Cu en relación con el Bi, sin embargo DRX no indica presencia de Cu metálico sino una pequeña señal que está asociada a los óxidos de cobre, pero no se puede especificar cuál de ellos ( $\text{Cu}_2\text{O}$  o  $\text{CuO}$ ). En conjunto, consideramos que el exceso de cobre puede encontrarse en una fase amorfa  $\text{CuO}_x$  coexistiendo con la fase cristalina del cuprato de bismuto.

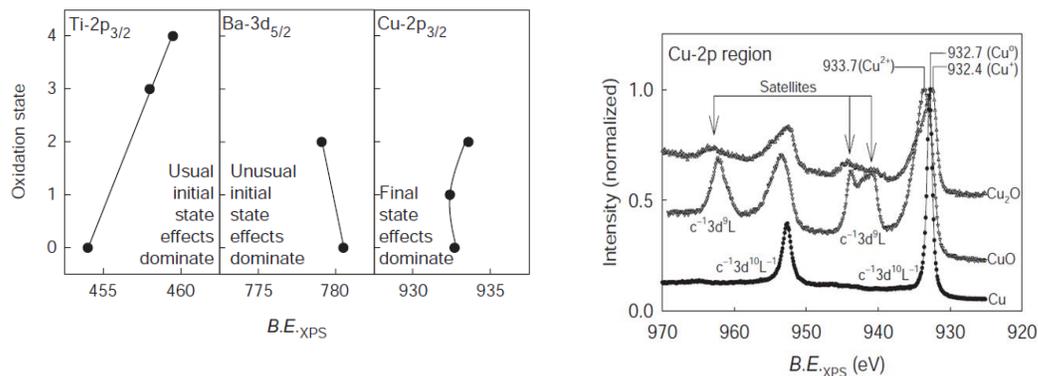


Figura 41. Comportamiento inusual en el corrimiento de los picos para el Cu comparado con otros elementos.

### Brecha Óptica por UV-VIS

Para el cálculo de la brecha óptica de las películas, se hicieron mediciones de transmitancia y reflectancia a los depósitos hechos sobre la sílice fundida, depósitos que ya fueron sometidos al tratamiento térmico. Se tomó como referencia al aire como medio que transmite 100 % la luz. A continuación se presenta las gráficas (Figura 42) de las transmitancias y reflectancias de las películas.

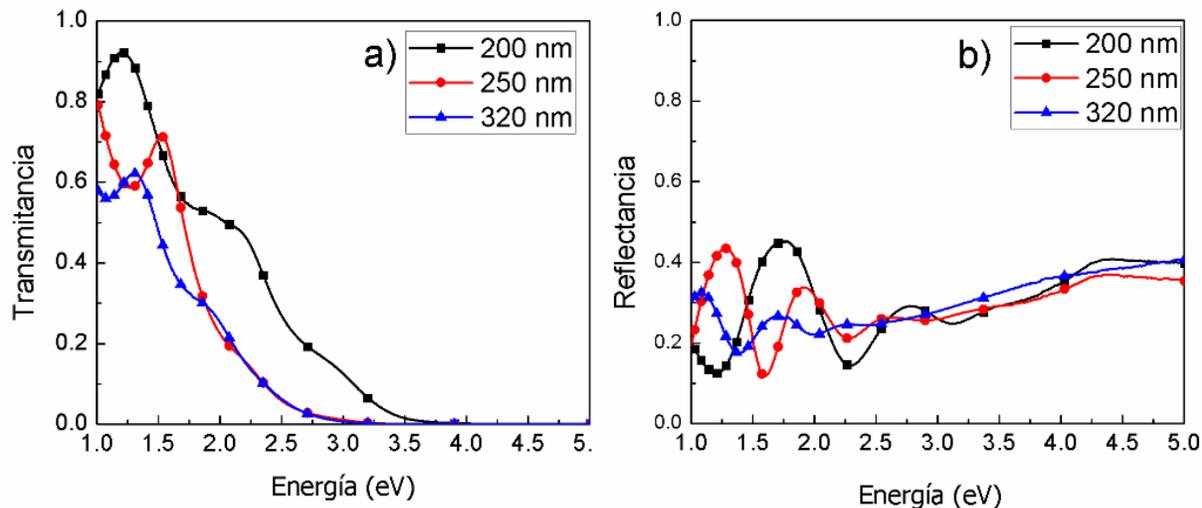


Figura 42. Espectros de transmitancia de los cupratos de bismuto, FTO y fused silica.

El coeficiente de absorción de las películas se estimó utilizando la ecuación descrita en la sección 2.2.5 que considera tanto a la T y R. La Figura 43 presenta la estimación de la brecha utilizando un modelo de brecha indirecta para los tres espesores elegidos (200, 250 y 320 nm). Como puede observarse, al estimar el valor de la brecha óptica utilizando la extrapolación lineal y su cruce en el

#### 4. Resultados y discusión

eje horizontal para  $y=0$ , para algunas películas hay cierta incertidumbre sobre el valor más adecuado a seleccionar. En congruencia con lo discutido anteriormente sobre la coexistencia de un óxido de cobre amorfo  $\text{CuO}_x$  y el cuprato de bismuto, se esperaría que la brecha se encuentre entre los extremos de ambos materiales 1.3 - 2.5 eV, que es justo lo que se observa.

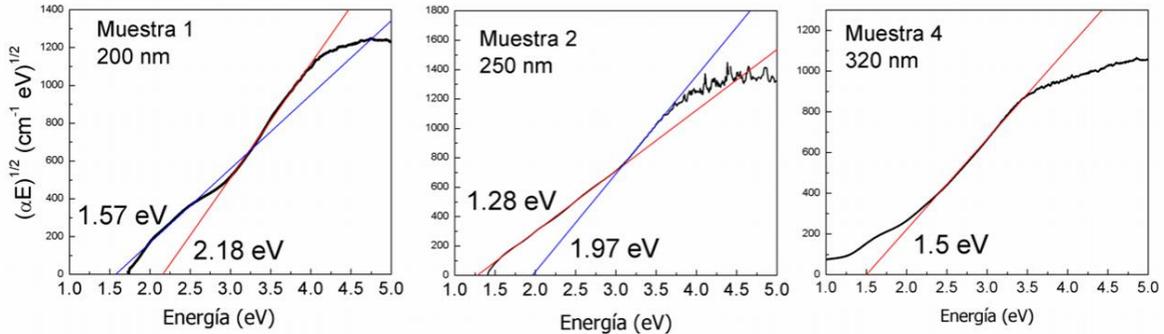


Figura 43. Se muestra los valores de la transición indirecta en las películas de 200, 250 y 320 nm.

Las diferencias en el comportamiento de los coeficientes de absorción y brechas estimadas reafirman que la cantidad de cobre y la composición del óxido amorfo en cada una de las muestras podría ser diferente, por lo que el valor de la brecha óptica se ve afectado.

Por otro lado, se utilizó el modelo de la brecha indirecta, que es más adecuado para materiales con muchos defectos y/o amorfos. Sin embargo, esto ratifica lo que se ha venido platicando que tenemos más de una fase presente en las películas. Y por lo tanto, no se obtiene que el valor de brecha sea independiente del espesor y lo que sí se observa es que en la región de 1.5-5 eV, la Muestra 2 es la que presenta la mayor absorción de luz, a pesar de no ser la más gruesa como se ve en la Figura 44.

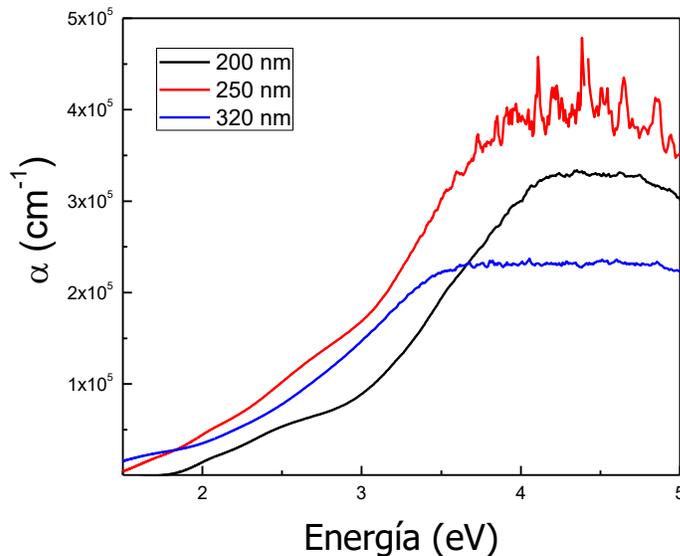


Figura 44. Gráfico del coeficiente de absorción, donde efectivamente la muestra correspondiente a 250 nm presenta una mayor absorción comparada con la película de 200 y 320 nm.

#### 4.1.2. Caracterización electroquímica

Una vez caracterizado el material por sus propiedades físicas, las películas con espesores uniformes que finalmente fueron 4, espesores de 200, 250, 250 y 320 nm con un  $\pm 10\%$  de su espesor, fueron caracterizadas electroquímicamente.

##### Potencial de banda plana por OCP y Mott-Schottky

Como se mencionó el OCP fue usado como técnica que brinda información respecto del fotovoltaje, del potencial de banda plana de las películas, la rapidez de la recombinación de portadores y por último para conocer el tipo de portadores mayoritarios del material.

El OCP para todas las muestras fue realizado en la solución de sulfato de sodio llevado a un pH de 11 antes de la medición de fotocorriente, el electrodo de referencia usado fue el calomel, se muestran resultados respecto al electrodo reversible de hidrogeno (RHE). Figura 46

La Figura 46 muestra la variación del OCP debido a la iluminación por delante y por atrás para la muestra 3, pero las gráficas y valores fueron muy similares para todas las muestras. El OCP en la oscuridad refleja la situación de equilibrio cuando el nivel de Fermi de los portadores mayoritarios del semiconductor se iguala al potencial redox del electrolito, y este valor puede ser influenciado por los estados de defectos superficiales. El valor del OCP en la oscuridad estaba alrededor de  $0.96 \pm 0.02$  V vs. RHE por atrás y  $0.97 \pm 0.02$  V vs. RHE por enfrente (promedio de todas las muestras). En principio, no debería obtenerse ningún cambio, porque las muestras no estaban iluminadas, sin embargo, esta variación puede ser consecuencia de haber utilizado la misma muestra de forma secuencial y que la primera medición (Frente) modificará los estados de superficie. Al iluminar la muestra, deberán aplanarse las bandas hasta alcanzar el potencial de banda plana, que se obtiene como  $1.04 \pm 0.03$  V vs. RHE por atrás y  $1.06 \pm 0.02$  V vs. RHE. Es decir siempre los OCPs fueron ligeramente mayores con iluminación por el frente, lo que puede reflejar la diferencia en camino recorrido por los portadores mayoritarios dependiendo de la orientación de la iluminación. El valor de OCP iluminado se comparará con lo obtenido por la técnica de Mott-Schottky, ya que el valor obtenido por el OCP iluminado solo corresponderá al potencial de banda plana en caso de que la tasa de recombinación intrínseca sea lenta comparada con la generación de nuevos portadores debido a la luz, hecho que no hay forma de corroborar a-priori [22].

#### 4. Resultados y discusión

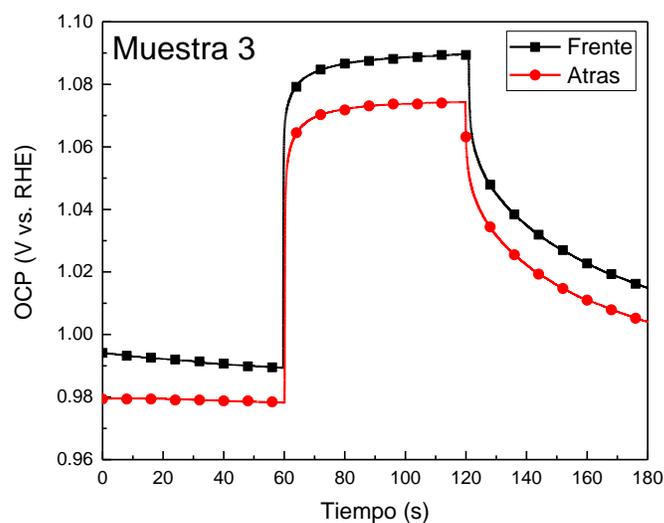


Figura 45. a) OCP con iluminación por enfrente y por atrás en solución de 0.5 M de sulfato de sodio con un pH de 11, burbujeado con  $N_2$ .

La Figura 46 presenta los resultados de la medición de Mott-Schottky.

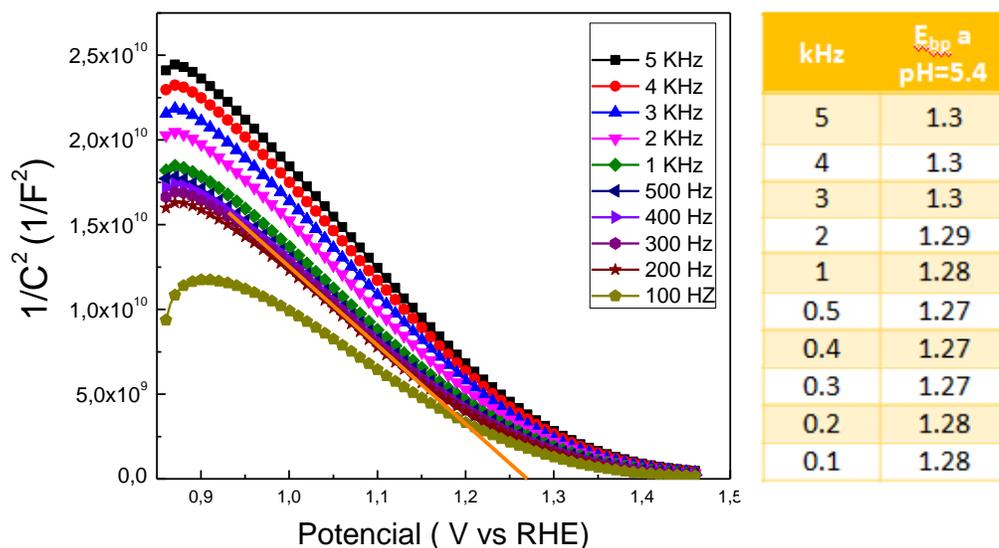


Figura 46. Gráfico de M-S para diferentes frecuencias, en solución de 0.5 M de sulfato de sodio con un pH de 5.4, burbujeado con  $N_2$ .

Del gráfico de Mott-Schottky se observa que el criterio de la independencia de la frecuencia aplicada se cumple, ya que los valores obtenidos son muy similares para las diferentes frecuencias. El valor del potencial de banda plana se encuentra entre 1.27 a 1.3 V vs RHE, los cuales son muy similares a los encontrados por el grupo de Breglund para el  $CuBi_2O_4$  [22] y cercano al valor obtenido para el OCP iluminado en las diferentes muestras ( $1.06 \pm 0.02$  V vs. RHE).

Sin embargo, los valores de  $E_{fb}$  no son totalmente idénticos sugiriendo que o bien la lámpara no tenía suficiente intensidad para aplanar las bandas, o que en efecto la concentración de defectos en las muestras es alta, dando lugar a una tasa de recombinación muy rápida.

Otra información que se obtiene de ambas técnicas es que las películas obtenidas son semiconductores tipo P. De acuerdo al potencial de banda plana determinado por M-S y a la brecha óptica del material (1.5 eV), se puede estimar [25] que la posición del mínimo de la banda de conducción se encuentra entre +0.23 y +0.20 V vs. RHE, y el máximo de la banda de valencia alrededor de 1.57 V vs. RHE a un pH de 11.

#### Tratamiento electroquímico con voltamperometrías cíclicas

Las voltamperometrías cíclicas se presentan en la Figura 47. Para todas las muestras se aplicaron 10 barridos en un intervalo de (0.3 a 1.7 V vs RHE) observando que para la muestra 2 de 250 nm hay una mayor amplitud de los picos en 0.5 y ~0.9 V vs RHE correspondientes a potenciales de reducción y oxidación del Cu. Esto sugiere que el exceso de Cu en la superficie de esta muestra era mayor que en las otras. Para poder tener una mejor apreciación sobre las especies químicas y el proceso de la voltamperometría cíclica, usamos un diagrama de Pourbaix [63] que involucra al cobre y al bismuto donde la concentración del cobre es mayor a la del bismuto siguiendo el conocimiento obtenido por las técnicas de composición. De acuerdo al diagrama de la Figura 48, se muestra una flecha en verde como representación del intervalo de barrido y mostrando distintos óxidos de cobre y bismuto como especies que se liberan del material. Apoyándonos del diagrama de Pourbaix podemos decir que al pH y voltajes utilizados los cambios asociados son principalmente debidos a oxidación-reducción del Cu.

#### 4. Resultados y discusión

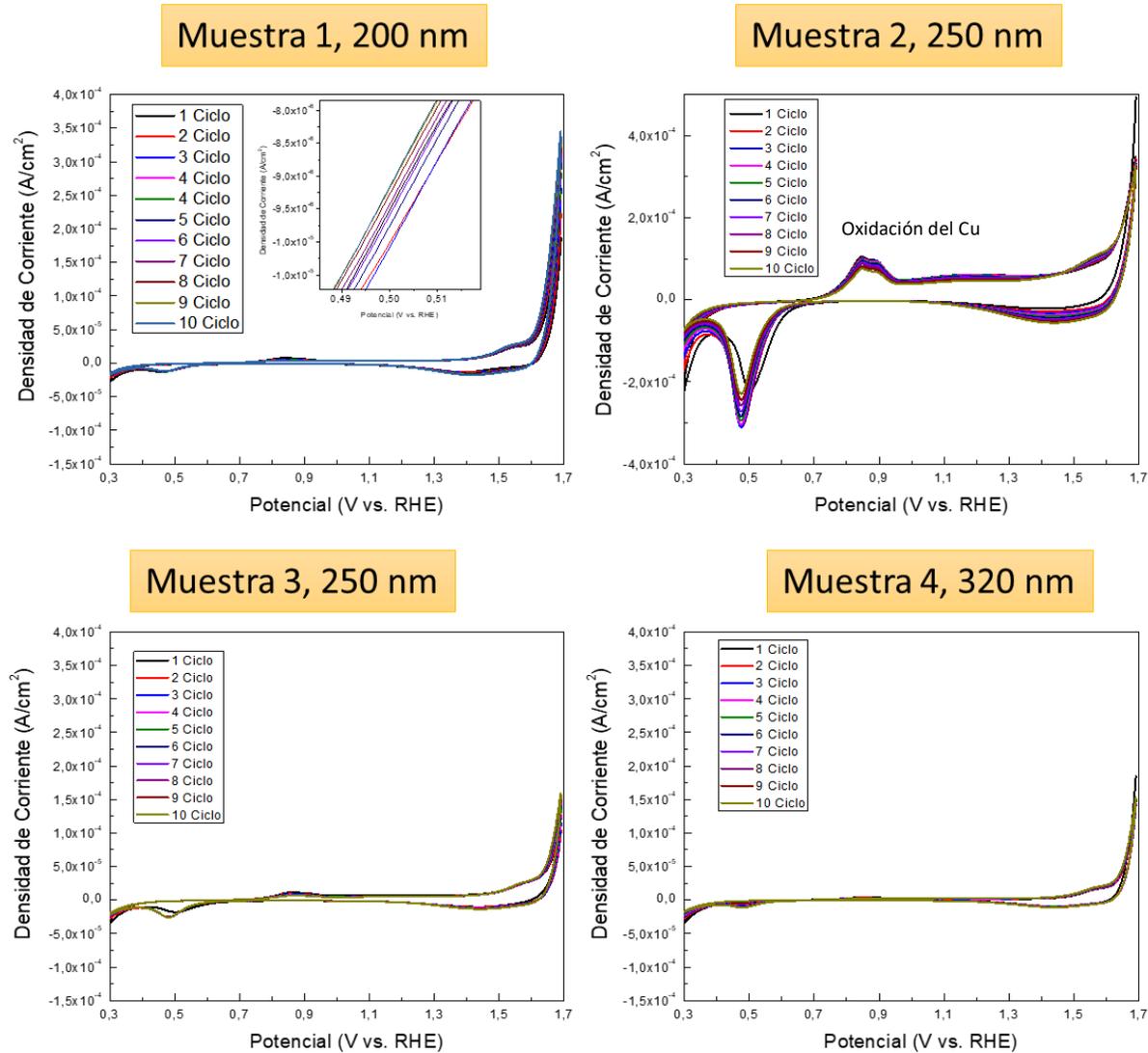


Figura 47. Voltamperometría cíclicas realizadas en la solución de sulfato de sodio a 0.5 M (pH 11).

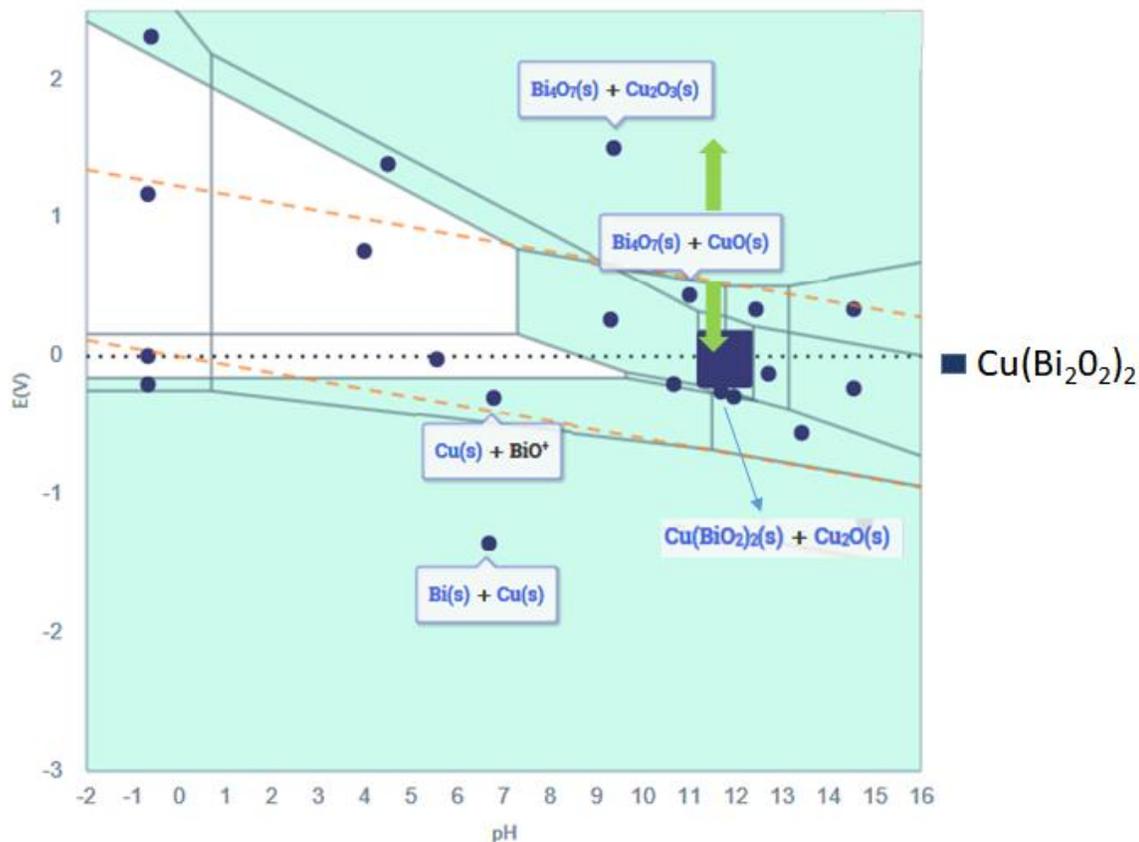


Figura 48. Diagrama de Pourbaix para el cuprato de bismuto, se muestran las distintas especies formadas a lo largo del potencial aplicado [63].

#### Fotocorriente de las películas delgadas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

A continuación se presentan la caracterización foto-electroquímica de las películas de cuprato de bismuto para diferentes espesores. Las mediciones se realizaron con una solución básica ( $\text{pH}=11$ ), como ya se mencionó debido a la inestabilidad del cuprato de bismuto en  $\text{pH}$  ácidos y neutros [24, 25] y en una región de potencial entre 0.4 - 1.0 V vs. RHE, la cual corresponde a aquella utilizada en la literatura para la evaluación del cuprato de bismuto. La fotocorriente se mide con la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) usando una iluminación con lámpara de diodos que emite en el visible. Antes de realizar las pruebas, el electrolito fue burbujeado con  $\text{N}_2$  para aislar el oxígeno disuelto en el agua y suprimir la reacción del oxígeno [22]. Para el cuprato de bismuto, el cual es un semiconductor tipo p, la reacción que debería llevarse a cabo a un potencial de 0 V vs RHE sería la reacción de evolución del hidrógeno.

#### 4. Resultados y discusión

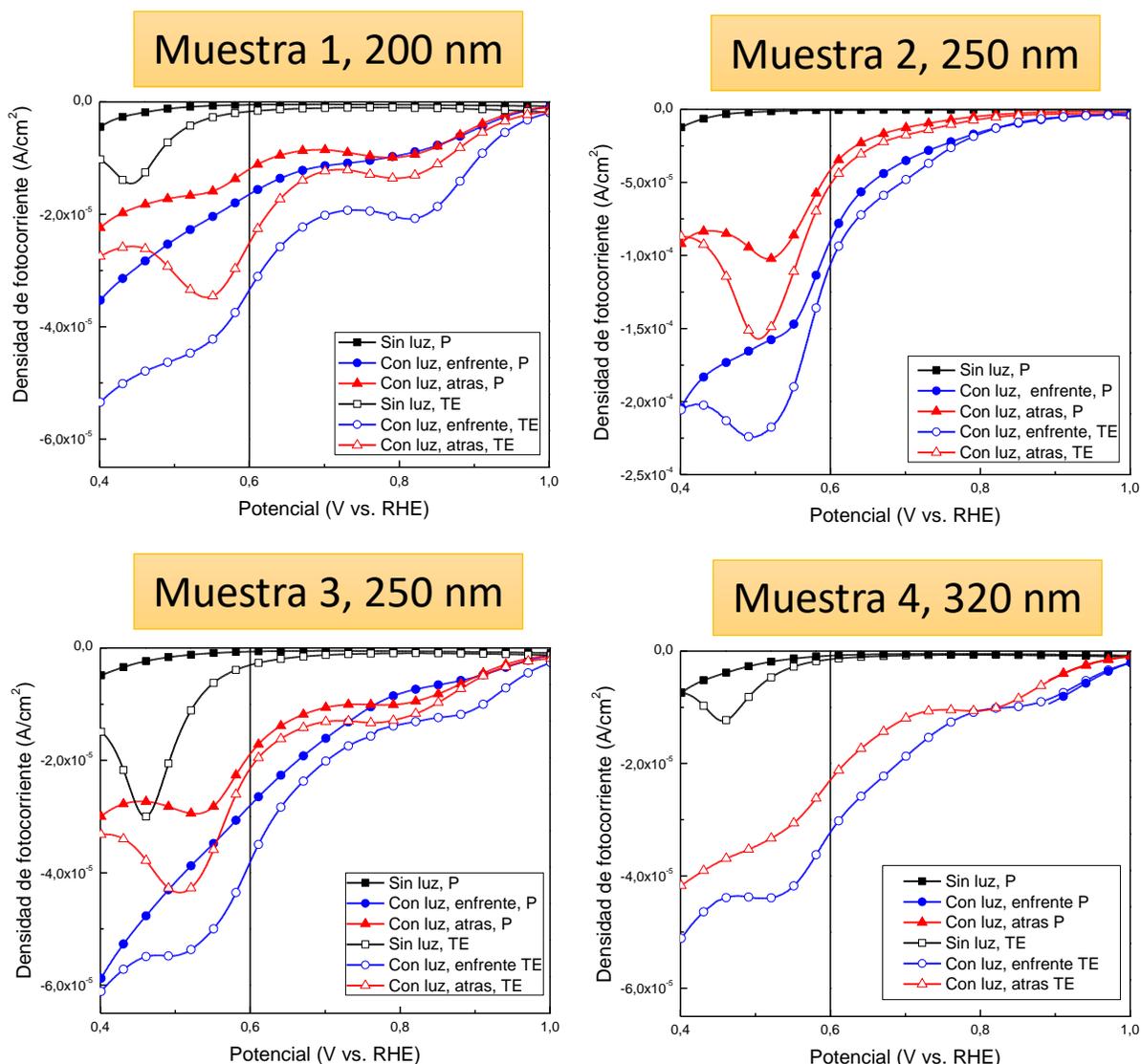


Figura 49. Voltamperometría lineal para las películas escogidas con espesores uniformes, se hacen mediciones para las películas prístinas y para las películas tratadas electroquímicamente, además se muestran tres tipos de mediciones sin iluminación, con iluminación por enfrente y por atrás.

Los resultados de densidad de fotocorriente se presentan en la Figura 49, con respecto al electrodo reversible de hidrógeno, y se comparan la corriente de la película en oscuridad, con iluminación incidente enfrente de la película, iluminación por la parte del vidrio (atrás de la película), tanto para películas prístinas como para las películas tratadas electroquímicamente.

Se puede observar que en la oscuridad las muestras prístinas no presentan ninguna reacción de reducción en la región medida. A diferencia de las que sufrieron el tratamiento electroquímico, que si presentan un pico  $\sim 0.4$  V vs. RHE. Esta es debido a procesos de reducción de los óxidos metálicos como el  $\text{Cu}_x\text{O}$ : Los iones metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Cu}^+$  tienen una preferencia a reducirse como Cu, incluso antes que la reducción de los protones  $\text{H}_2$  [24]. Por esta razón, se estableció el voltaje de 0.6 V vs RHE (línea negra mostrada Figura 49) como el mínimo para reportar los valores de fotocorriente, el cual corresponde al potencial utilizado generalmente para los cupratos de bismuto [22, 25, 64]. Al

iluminar las muestras, la corriente observada a ese voltaje es debido a la foto-disociación del agua, aunque idealmente debería obtenerse desde los 0 V vs. RHE, pero como el material es reactivo a voltajes menores a 0.4 V vs. RHE, no se pudo reportar dichas corrientes como si se debieran a la foto-disociación del agua. En general, se observa una mejora de la densidad de fotocorriente cuando la iluminación se hace por enfrente (CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FTO/vidrio), esto es tanto para muestras prístinas como para las tratadas electroquímicamente. La diferencia en la respuesta está asociada a las diferentes movilidades de los portadores.

Además, de la Figura 49, puede observarse que el voltaje de inicio de la fotocorriente se tiene alrededor de 1 V vs RHE, lo que concuerda con valores ya reportados en la literatura [65] y con las mediciones del potencial de banda plana con OCP iluminado (1.05 V vs RHE ) y el MS (1.27 V vs RHE).

A continuación se presenta la tabla con los valores numéricos de la densidad de fotocorriente para las muestras analizadas.

Tabla 5. Densidad de fotocorriente para las 4 muestras mencionadas antes y después del TE.

	Densidad de fotocorriente [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]				Densidad de fotocorriente [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ],			
	Pristinas				Tratamiento electroquímico, TE			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Espesor (nm)	200	250	250	320	200	250	250	320
Con luz, enfrente	16	90	28	-	33	100	38	32
Con luz, atrás	12	0.40	19	-	23	50	21	23

Para los 3 espesores presentados, (por error se perdieron los datos de la muestra 4 antes del tratamiento electroquímico), la mayor densidad de fotocorriente se obtiene en la película con espesor de 250 nm (muestra 2), tanto antes como después del tratamiento electroquímico. La cual corresponde a la que presentaba de forma más clara los picos de oxidación y reducción del Cu durante las voltamperometrías cíclicas, lo que indicaba un exceso de Cu en la superficie. La que sigue en máxima corriente, es nuevamente la de 250 nm.

La tendencia observada en los valores de fotocorriente antes y después del tratamiento electroquímico, sugiere que sí hay un aumento ligero, aunque se requeriría un análisis con mayor número de muestras para estar seguros. Además, a diferencia de varios reportes en la literatura, en este proyecto de investigación no se usó un atrapador de electrones (tipo P) [22].

En la siguiente tabla se presentan los valores de fotocorriente encontrados por otros autores que trabajaron con cuprato de bismuto sin agregar dopantes o atrapadores de cargas y comparando

## 4. Resultados y discusión

con la máxima densidad de fotocorriente encontrado en este proyecto. Con lo que puede concluirse que aún a pesar de no haber obtenido la fase pura del cuprato de bismuto, los valores caen dentro del rango de los reportados. Incluso, considerando que la muestra 2 fue la de mayor fotocorriente, se puede inferir que la presencia de los óxidos de cobre fue favorable, de acuerdo a lo reportado en [25].

Tabla 6. Valores de densidad de fotocorriente reportados en la literatura

Referencia	Densidad de corriente [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
[23]	88
[24]	44 (enfrente)-55 (atrás)
[22]	500
[66]	6.45
[25]	150
Este trabajo	100

### Estabilidad en el tiempo

Además de medir la densidad de corriente y de hacer los tratamientos electroquímicos, para ver la estabilidad del material se procedió a aplicar un voltaje constante durante 4000 s, obteniendo los siguientes resultados, Figura 47; la iluminación se hizo por la parte de enfrente porque de la voltamperometria lineal se observó una mayor densidad de fotocorriente cuando la iluminación se hacía incidir así. La muestra 2, presenta mayores cambios en el tiempo, quizás como resultado de un mayor contenido en óxidos de cobre y la inestabilidad de éstos, visto desde las voltamperometria cíclicas y del diagrama de Pourbaix (Figura 48).

Las otras muestras 1, 3 y 4 presentan comportamientos similares con cierto grado de degradación en el tiempo, siendo la película de 200 nm (Muestra 1) que da poca fotocorriente, la que muestra una mayor estabilidad. El promedio de pérdida de fotocorriente de las muestras 1,3 y 4 es de  $1.23 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ , la muestra 2 tuvo una pérdida de corriente de  $8 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  mayor a las demás muestras como se comprueba con las imágenes de la voltamperometria cíclica.

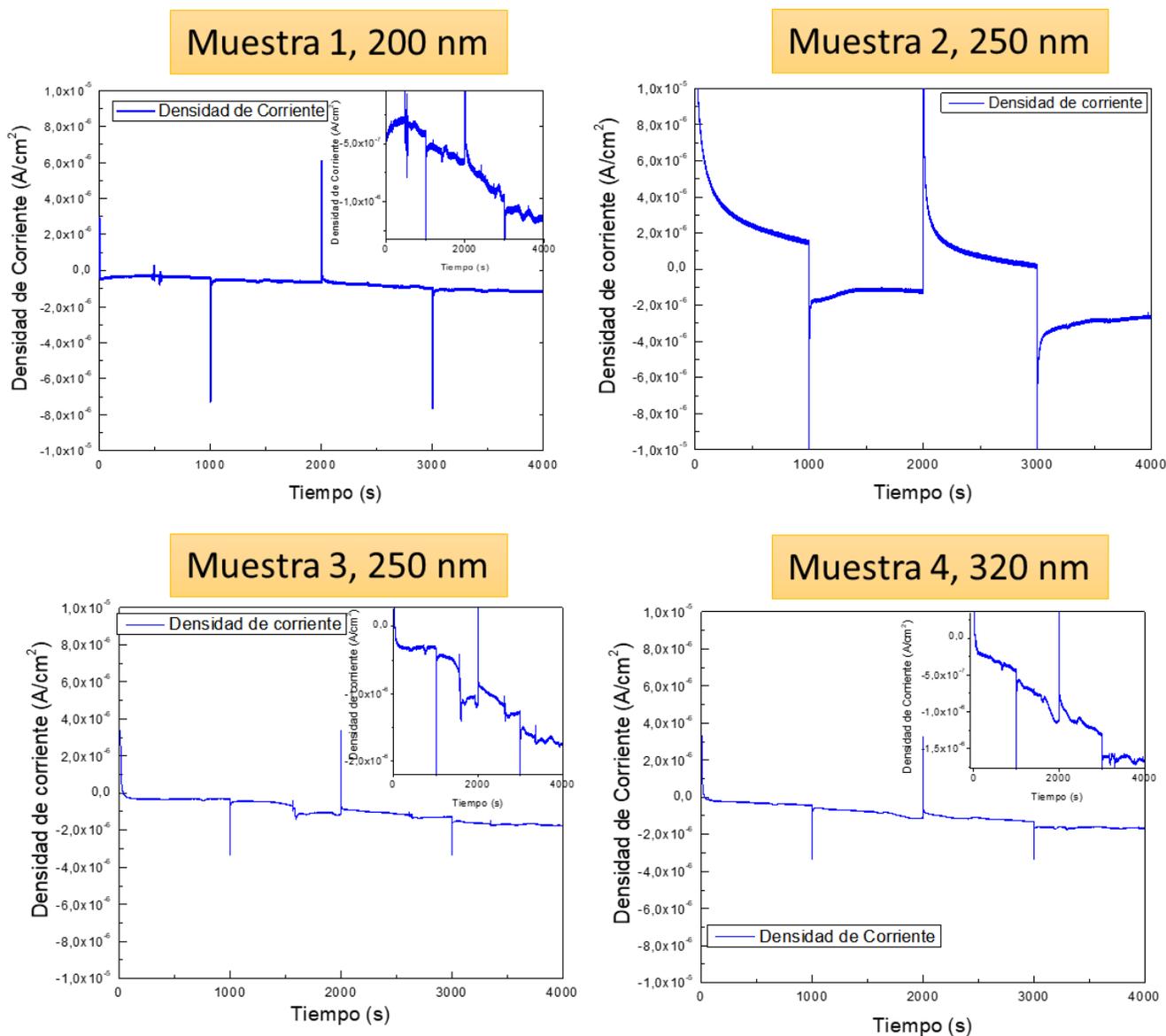


Figura 50. Cronoamperometrías realizadas a las muestras para medir su estabilidad en el tiempo con la aplicación de un voltaje constante entre 0.9 y 0.91 V vs RHE. Los brincos son resultado del termino de un paso, se aplicaron 4 pasos.

#### 4.1.3. Análisis de composición estructural después del uso

Para probar la estabilidad del cuprato de bismuto en la solución y en el intervalo de voltaje aplicado, además de ver los efectos del barrido electroquímico, se muestra a continuación los difractogramas de las muestras, antes (TT) y después del tratamiento electroquímico (TE), Figura 51.

## 4. Resultados y discusión

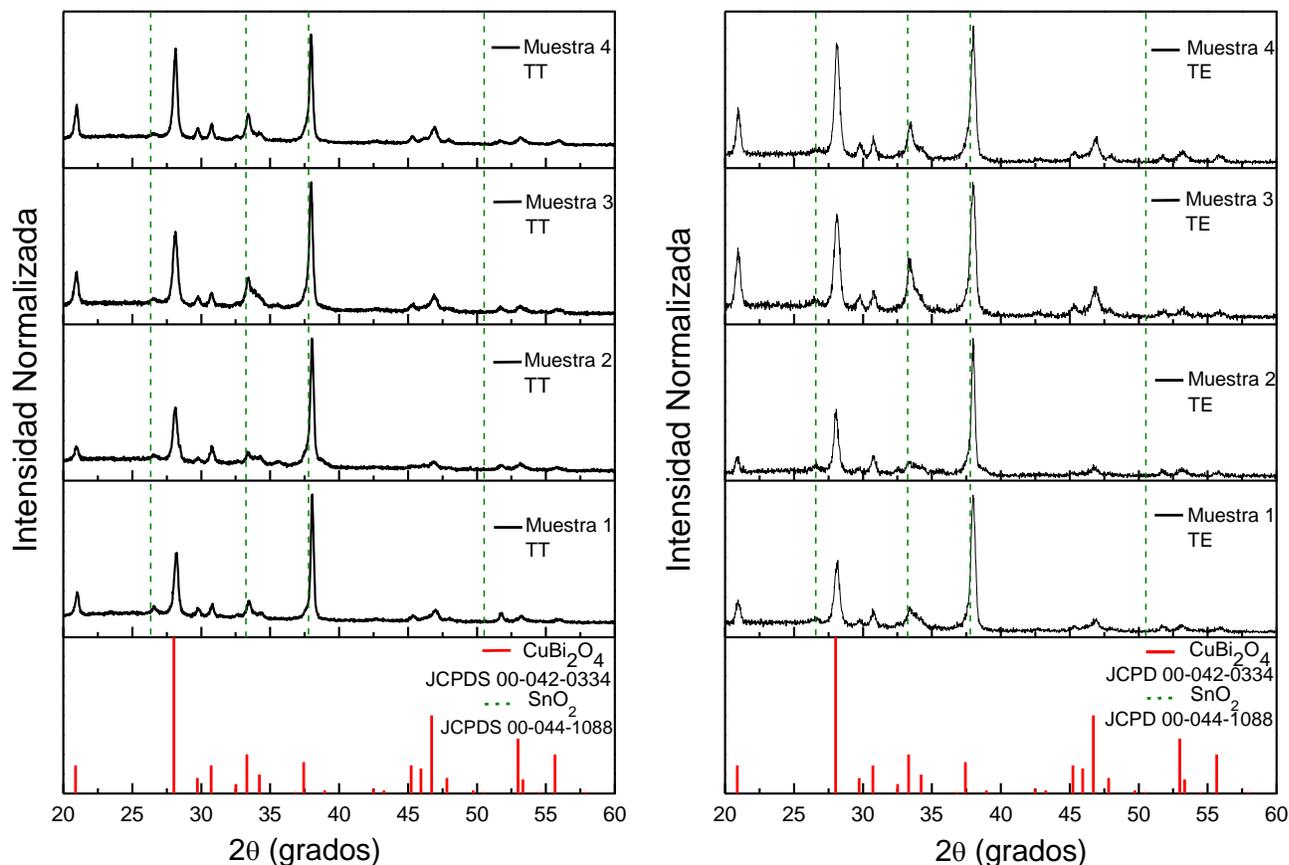


Figura 51. Comparación entre las películas antes y después del tratamiento electroquímico, se comprueba que se sigue presentando el cuprato de bismuto después del barrido electroquímico.

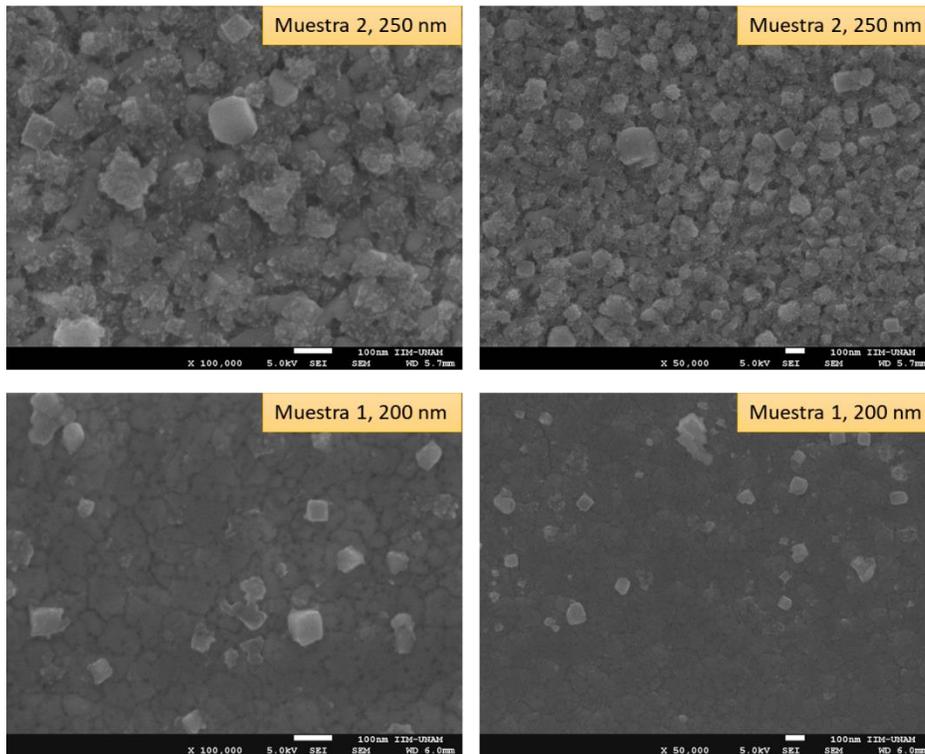
Los difractogramas anteriores indican que la estructura cristalina de las películas no se ve modificada después del tratamiento electroquímico (10 ciclos aplicados), las mediciones de foto-corriente y la cronoamperometría a 4000 s.

### SEM y EDS

Para ver la morfología de las películas después del tratamiento electroquímico y después de la cronoamperometría, se tomaron imágenes a 100, 000 y 50, 000 X para la muestra 1 y 2, que como se ha dicho tenemos diferencias entre estas muestras, las demás tienen el mismo comportamiento que la muestra 1, en la

Figura 52, se presentan tales imágenes, además agregamos la composición obtenida por EDS de las mismas muestras Figura 53. La composición que se tenía de las películas con tratamiento térmico mostraba un excedente de cobre en la muestra medida ( $\text{Cu/Bi} = 2.8$ ), sin embargo, después de las pruebas electroquímicas, la composición de las muestras 1 y 2 es totalmente diferente entre ellas.

La composición para la muestra 2 es de valor comparable a la composición que se tenía en las películas prístinas con tratamiento térmico, además se observan cambios de forma en los granos que se tenían originalmente, ahora se presentan unos granos más grandes con lados más rectos.



## 4. Resultados y discusión

Figura 52. Imágenes de la superficie de las películas después de los tratamientos electroquímicos y de la aplicación de un voltaje constante en el tiempo.

Figura 53. Composición de las muestras 1 y 2, la muestra 1 acercándose a la composición buscada y la muestra 2 con un excedente comparable a las películas con tratamiento térmico.

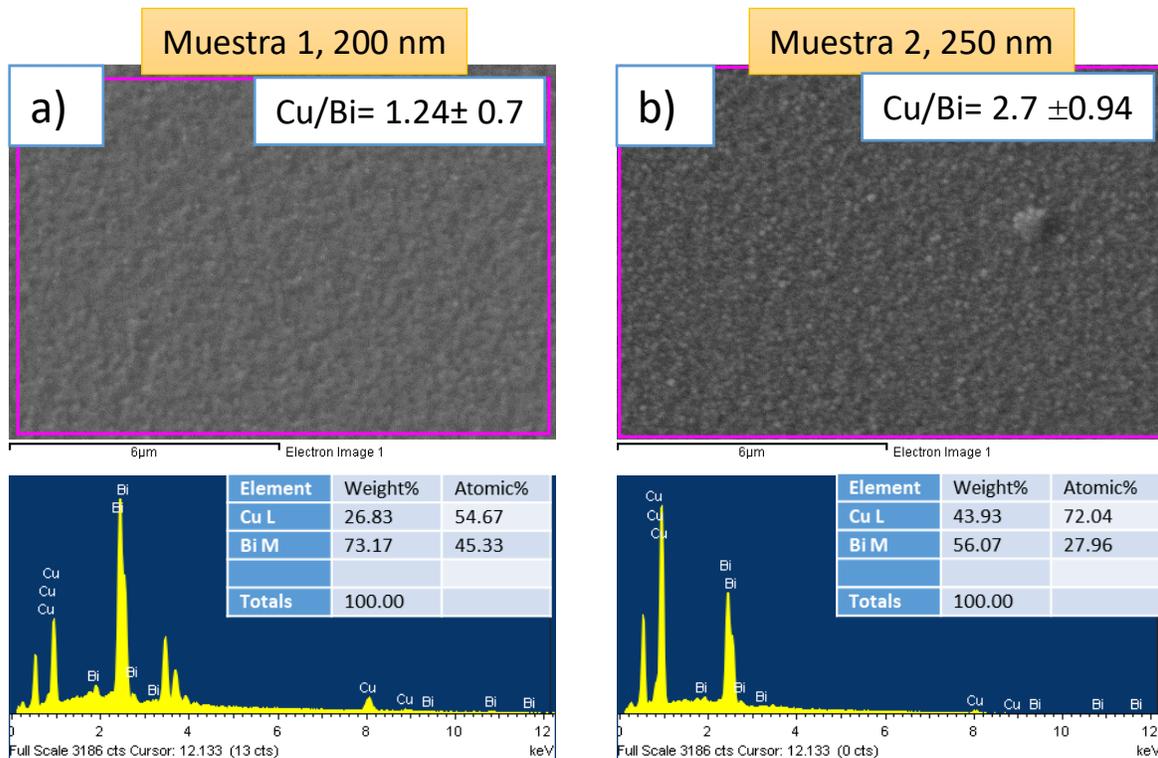
### XPS

Analizando los resultados obtenidos del XPS en la superficie de las películas después de la caracterización electroquímica mencionada, se encuentran comportamientos diferentes, primeramente al hacer el análisis de la composición elemental de las 4 muestras se encuentra efectivamente que la muestra 2 tiene un porcentaje mayor de cobre, habiendo una mezcla de diferentes estados de oxidación del cobre, sin embargo las otras 3 películas presentan una relación Cu/Bi similar entre ellas, ver Tabla 7.

Tabla 7. Relación atómica de Cu/Bi para las películas después del tratamiento electroquímico, es decir, de las voltamperometrías cíclicas.

	O(at%)	Cu (at%)	Bi (at%)	Cu/Bi
Muestra 1	43.16	26.10	30.74	0.84
Muestra 2	73.02	19.50	7.48	2.6
Muestra 3	51.48	21.92	26.6	0.82
Muestra 4	51.44	20.03	28.53	0.7

Analizando los espectros de alta resolución de los elementos involucrados en el cuprato de bismuto,



para el caso del bismuto se analizó el orbital 4f el cual nos demuestra que no tenemos bismuto metálico sino que el bismuto se encuentra oxidado, esto por la posición de sus picos en 163.8 eV y

158.5 eV como se puede ver en la Figura 54, también se alcanza a observar que la muestra 2 tiene menor intensidad que las demás muestras.

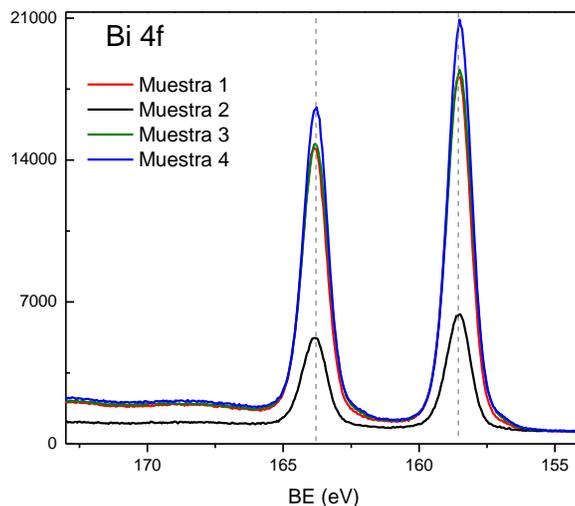


Figura 54. Espectros XPS para las 4 muestras después de todos los tratamientos electroquímicos.

Es complicado observar en qué estado de oxidación se encuentra el cobre con el orbital 2p ya que el comportamiento de las curvas que se presentan en la Figura 55 no define exactamente a un tipo de óxido de cobre. Analizando, el pico principal del  $\text{CuO}$  es más ancho y se encuentra ligeramente desplazado a la izquierda, además la presencia de los satélites es más fuerte comparado con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}^0$ , añadiendo que se encuentra uno alrededor de 960 eV y que los demás no lo presentan. El pico principal de las muestras 1, 3 y 4 se encuentra en 932.46 eV cercano a la posición del  $\text{Cu}^{+1}$ , para la muestra 2 la forma de la posición principal y los satélites son más parecidos como si se tratara de un  $\text{Cu}^{+2}$  por su ancho pero difiere ligeramente con la posición del pico principal que se encuentra en 932.29 eV, aunque en las muestras 1, 3 y 4 los satélites característicos también se encuentran pero de muy poca intensidad dando a entender que en las 4 muestras existe una combinación de distintos óxidos de cobre con estado de oxidación +1 y +2.

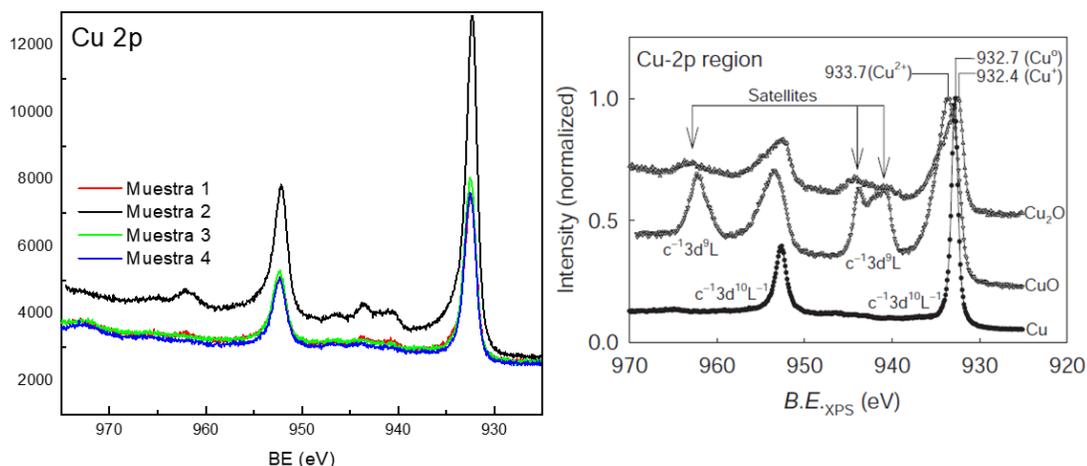


Figura 55. Análisis del orbital 2p del cobre, donde se muestra la diferencia de comportamiento de la muestra 2.

## 4. Resultados y discusión

Analizamos el orbital 3d del cobre (Figura 56) para tener una mayor información y de ser posible poder distinguir el tipo de óxido de cobre presente, la forma de las 4 curvas generalmente son parecidas y nuevamente la muestra 2 es la de mayor intensidad en el pico principal, cabe mencionar que el pico principal no solo es más intenso sino que presenta un mayor ensanchamiento como si se tratase de un  $\text{Cu}^{2+}$ , y en las muestras restantes la forma delgada en la parte superior del pico principal correspondería a un  $\text{Cu}^{+1}$  pero la caída del pico y el ensanchamiento atribuye a un comportamiento del  $\text{Cu}^{2+}$ , concluyendo que en las muestras siempre se tendrá una combinación de los dos tipos de óxidos de cobre, aunque en la muestra 2 se tendrá una mayor cantidad de algún óxido.

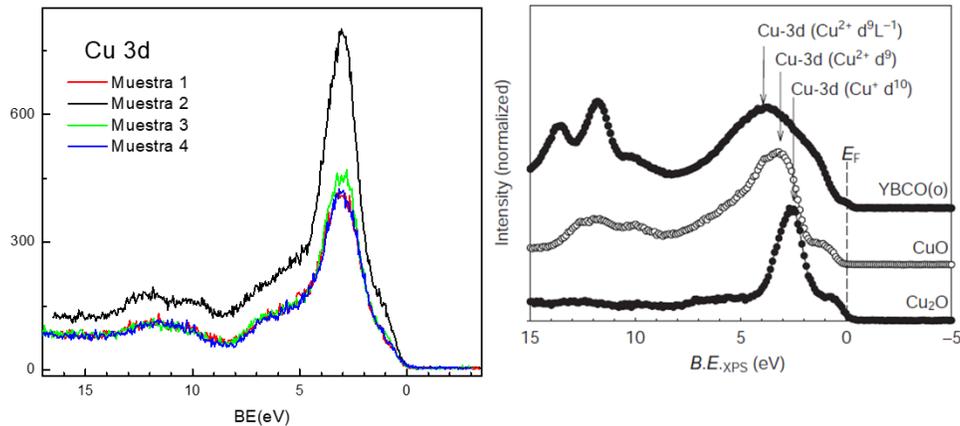


Figura 56. Espectros XPS del orbital 3d del cobre, mostrando que no se tiene solo un comportamiento característico de un óxido de cobre y a la derecha imagen de los espectros de los distintos óxidos de cobre.

Lo encontrado en XPS verifica la existencia de distintos óxidos de cobre en las películas después de los tratamientos electroquímicos mencionados como ya se ha venido diciendo y en particular la muestra 2 presenta una mayor cantidad de algún óxido de cobre.

Ahora retomando los resultados obtenidos de la fotocorriente, se observó que el mejor valor de fotocorriente se obtuvo al evaluar a la muestra 2 con un espesor de 250 nm (no así con la muestra 3 que también tiene el mismo espesor), sin embargo la muestra 2 es diferente en composición tanto antes como después de las mediciones electroquímicas, lo que es claramente consecuencia de algún cambio sufrido en las condiciones de depósito, que no se consideró como relevante inicialmente.

De acuerdo a la respuesta de fotocorriente y lo visto en XPS para el caso de la muestra 2, el óxido que se encuentra en la película además del cuprato de bismuto corresponde al  $\text{CuO}$  (tenorita) con una brecha óptica menor que la del cuprato de bismuto y que el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se puede pensar que al tener un material compuesto  $\text{CuO-CuBi}_2\text{O}_4$  se mejora la fotocorriente, lo que ha sido demostrado por Park et al. [25]. Ellos encontraron una mejora significativa al hacer una heterounión del  $\text{CuO}$  con el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  de forma que la banda de valencia en la unión tenía la característica de mejorar la separación del par electrón-hueco, los huecos hacen un desplazamiento de la banda de valencia del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  hacia la banda de valencia del  $\text{CuO}$  que es de menor energía y de ahí se hace la transición hacia la banda de conducción, lo que conlleva a una respuesta de mayor eficiencia en la fotocorriente electroquímica.

En este trabajo, la explicación que se da por el comportamiento de las muestras es que específicamente la muestra 2 es muy diferente en composición a las muestras restantes, siguiendo el comportamiento descrito en la Figura 57.

A diferencia de lo hecho por el equipo de Park et al. [25], donde cada capa fue depositada en ese orden CuO/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y obteniendo resultados ya mencionados, en este trabajo de investigación se encontró que tal combinación funcionaba incluso si no se hacía tal orden, al iluminar se da la activación tanto del CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como del CuO.

Además, es importante mencionar que el espesor de la muestra influye en la respuesta foto-electroquímica debido a la longitud de penetración de la luz. Las muestras 1, 3 y 4 que tienen semejanza en la composición presentan una mejor fotocorriente para espesores entre 200 y 250 nm, mientras que la muestra 4 (320 nm) presenta menor respuesta de fotocorriente.

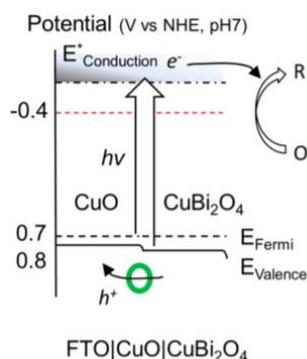


Figura 57. Diagrama de energía de la heterounión, mostrando una movilidad del hueco y con ellos una mejora en la reacción de disociación del agua [25]. Reportado para una película de un espesor de 300 nm.

Otro aspecto importante a mencionar de las películas delgadas, es su brecha óptica. En la literatura se menciona que un material puede ser un buen foto-electrodo si presenta una brecha óptica entre 1.5 y 2.5 eV [11], y en las películas presentadas, éstas se encuentran en el límite inferior presentando una mayor absorción en la película 2.

Además, es importante agregar que las posiciones del borde de la banda de conducción y de valencia son puntos cruciales para la disociación del agua, como se dijo en la introducción el semiconductor Tipo p debería tener una energía de banda de conducción más alta que el potencial de reducción y una energía de banda de valencia menor que el potencial de oxidación con una banda prohibida que en teoría 1.23 eV sería suficiente, sin embargo, con recombinaciones de huecos y electrones, resistencia de los contactos y pérdidas de voltaje hacen necesario el incremento alrededor de 2 eV [67], además de que nuestra película delgada no se encuentra dentro del intervalo mencionado para la posición de sus bandas por lo que es difícil que se lleve a cabo la disociación del agua eficientemente.

Aunque muchos grupos han mencionado que el CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puede generar H<sub>2</sub>. La fotocorriente mostrada como respuesta de la iluminación, es con la idea que los electrones foto-generados ayudan a la formación del hidrógeno reduciendo al protón, sin embargo, otros electrones también reducen al Cu<sup>2+</sup> en potenciales más positivos que 0 V vs RHE [22], limitando tal generación de H<sub>2</sub> y viendo al cuprato de bismuto como un material poco eficiente y prometedor para tal fin.

### 4.1.4. Conclusiones

Finalmente, para este apartado en el que se habló del cuprato de bismuto se tienen las siguientes conclusiones.

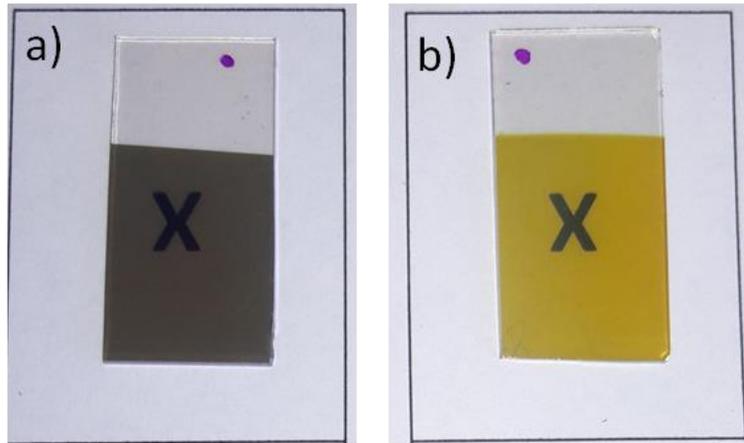
- I. Se obtuvieron películas delgadas de cuprato de bismuto con impurezas de óxido de cobre amorfo trabajando a bajas potencias aplicadas al blanco de cobre (10 Watts),
- II. DRX comprobó que el cuprato de bismuto se obtuvo tanto en el FTO como en la sílice fundida una vez realizado un tratamiento térmico a 500 °C.
- III. La brecha óptica de las películas se encuentra entre 1.28 - 2.18 eV, pero no se puede determinar un valor preciso debido a la contribución de defectos en la absorción, los cuales pueden ser consecuencia de la contribución del de óxido de cobre amorfo.
- IV. Analizando los valores de densidad de fotocorriente, se pueden observar dos puntos interesantes: para las películas con composición y estructura similar (1, 3 y 4), espesores entre 200-250 nm son recomendados. Además la película con mayor concentración del óxido de cobre sugiere que la interfase entre CuO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, favorece la fotocorriente para el espesor estudiado de 250 nm, aunque el CuO se encuentre amorfo.
- V. El pH de la solución para las pruebas foto-electroquímicas debe tener un carácter básico para la estabilidad del cuprato de bismuto.
- VI. El tratamiento electroquímico, modificó la morfología granular de las muestras prístinas en especial aquellas con menor contenido de cobre suavizando la superficie, sin embargo tal tratamiento tuvo baja eficiencia en la mejora de la fotocorriente de las películas.

### 4.2. Vanadato de bismuto

Una vez obtenidas las películas del cuprato de bismuto, se procedió a cambiar el blanco de cobre por uno de vanadio, para así obtener películas de vanadato de bismuto. Como se mencionó anteriormente, ya se conocían las condiciones para hacer el depósito por magnetrón sputtering de este material. Se procedió a reproducir el BiVO<sub>4</sub> en espesores específicos de 150, 200 y 250 nm, dado que se busca entre estos espesores la mejor respuesta para la fotocorriente.

Se hicieron depósitos sobre FTO, sílice fundida y sobre silicio, primeramente en el equipo de depósito se llegó a una presión base de  $5 \times 10^{-6}$  Torr para entonces introducir los gases que dieron el ambiente reactivo (Ar: 18 sccm y O<sub>2</sub>: 2 sccm), se reguló la presión de trabajo a  $5 \times 10^{-3}$  Torr, se fijó una potencia aplicada al blanco de V a 165 W al igual que se mantuvo la potencia del blanco de óxido de bismuto fija a 30 W. Los depósitos fueron hechos a temperatura ambiente.

Como se ha mencionado en la sección 3 es necesario hacer un tratamiento térmico a las muestras a 400 °C por 2 horas en aire estático para ayudar a la cristalización y obtener la fase monoclinica del vanadato de bismuto, las películas salidas de la cámara de depósito a temperatura ambiente fueron de un color gris, una vez hecho el tratamiento térmico pasaron a ser amarillas, color característico del BiVO<sub>4</sub>, como se aprecia en la Figura 58. A manera de comparar el efecto del tratamiento térmico También se obtuvo una muestra con recocido a 500 °C por 2 horas.



*Figura 58. a) Película delgada hecha a temperatura ambiente, b) película delgada con TT en aire estático a 400 ° C por 2 horas.*

El patrón de DRX donde se compara el efecto del tratamiento térmico se presenta a continuación en la Figura 59 para películas depositadas sobre el substrato de FTO.

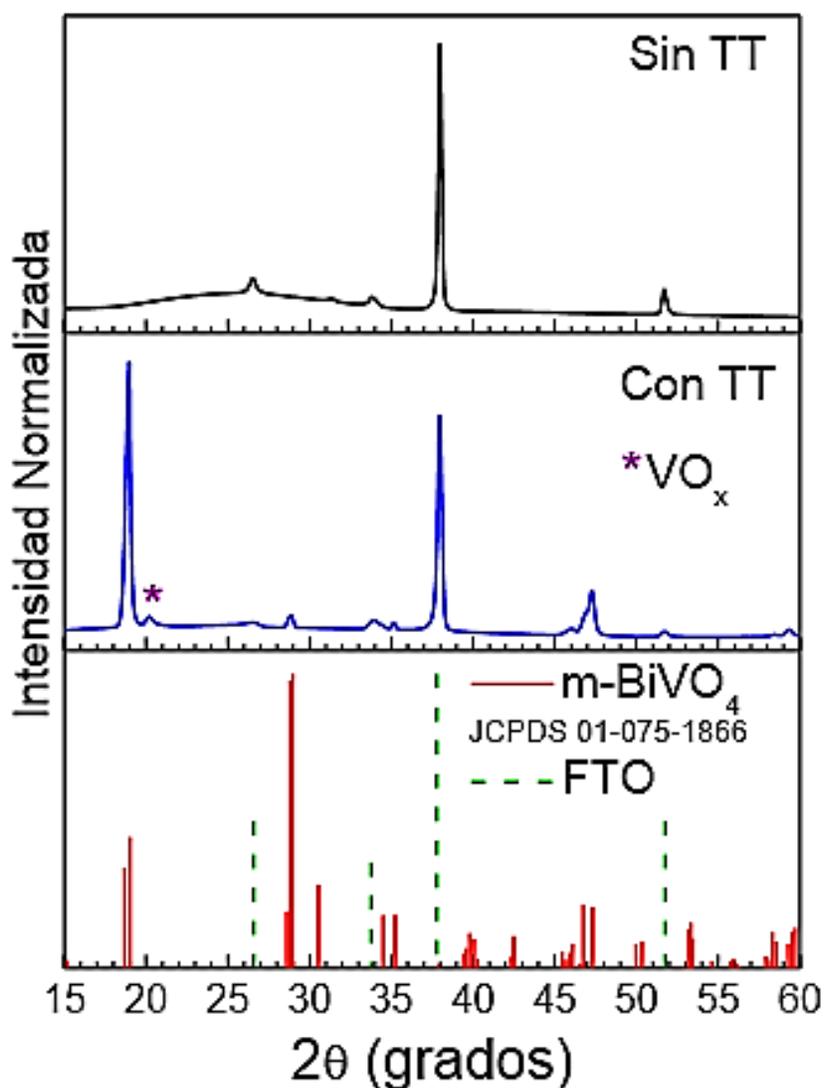


Figura 59. Difractogramas de depósitos llevados a cabo a temperatura ambiente y con tratamiento térmico en aire estático a 400 ° C por 2 horas sobre FTO.

Se observó entonces que el depósito obtenido a temperatura ambiente es amorfo, ya que únicamente se observan los picos característicos del óxido de estaño proveniente del FTO, líneas de color verde, con tratamiento térmico se obtiene la fase monoclinica del vanado de bismuto que se muestran con líneas de color rojo y que acierta a la carta JCPDS 01-075-1866, además se presentan reflexiones de algún tipo de óxido de vanadio que está denotado como  $\text{VO}_x$ .

Es necesario confirmar que se tiene el mismo crecimiento de material sobre el FTO como la sílice fundida, ya que en este último se harán las mediciones ópticas y el depósito sobre FTO se usará para las pruebas electroquímicas. Se midió entonces por DRX a muestras sobre sílice y sobre FTO de un mismo depósito ambos con tratamiento térmico para corroborar lo comentado, los difractogramas se observan en la Figura 60.

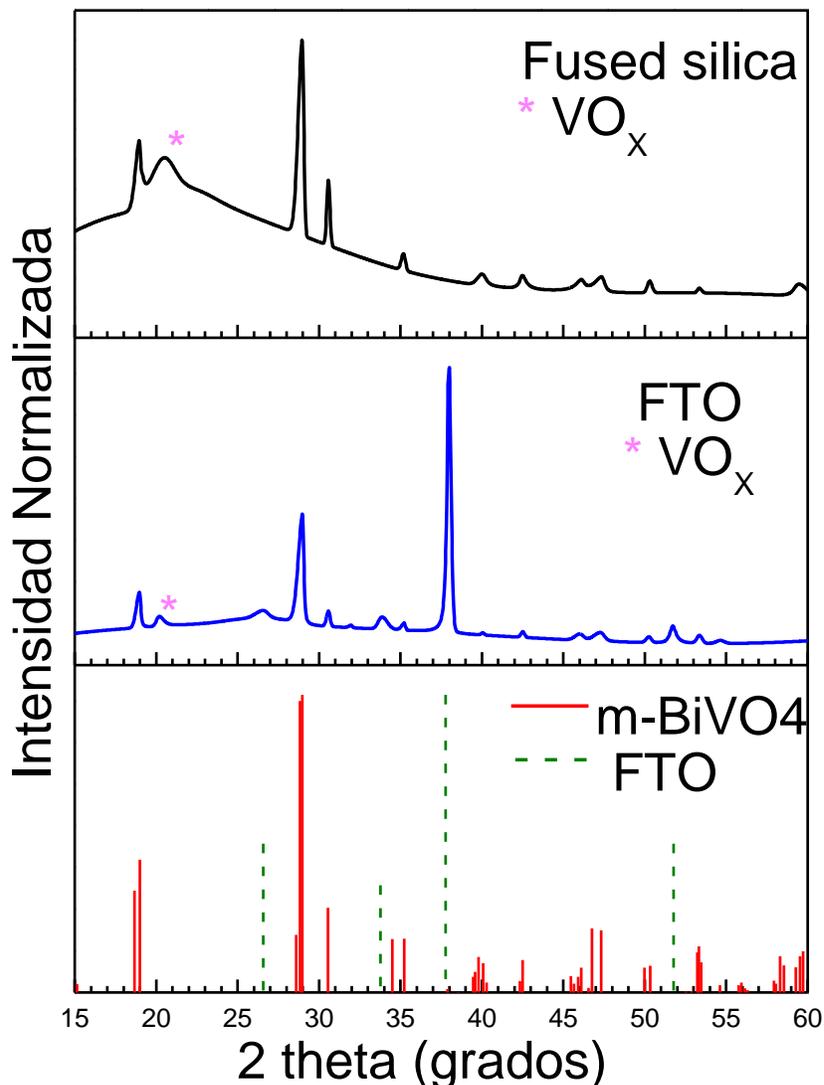


Figura 60. Difractogramas de depósitos realizados sobre sílice y sobre FTO con tratamiento térmico para corroborar que se encuentre fase monoclinica del vanadato en ambos sustratos.

En ambos tipos de sustratos se tiene la misma fase monoclinica del vanadato de bismuto y la presencia de óxido de vanadio, es factible entonces hacer las mediciones ópticas en la sílice fundida.

### Espesores

La tasa de depósito que se tenía del  $\text{BiVO}_4$  era de 10 nm/min para las condiciones indicadas anteriormente. Antes de iniciar los depósitos a diferentes espesores se corroboró dicho valor haciendo depósitos para películas de 150 nm, obteniéndose una tasa de depósito precisa de 9.36 nm/min. Con este valor, se estimaron los tiempos necesarios para obtener los otros recubrimientos de entre 170 y 250 nm. Los espesores obtenidos y su error se muestran en la Figura 61.

Los espesores obtenidos fueron medidos a lo ancho (1.5 cm) de la película y haciendo varios barridos para obtener un promedio que representara a cada depósito a cierto tiempo, esto fue medido con un perfilómetro mecánico.

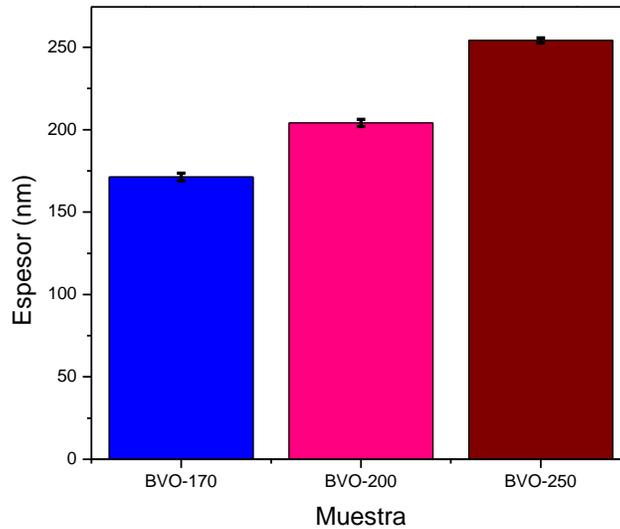


Figura 61. Espesores obtenidos y uniformidad de ellos.

Puede observar que las películas de 170, 200 y 250 nm tienen un valor muy pequeño de error de  $\pm 1.51$ ,  $\pm 2.2$  y  $\pm 2.3$  nm, respectivamente.

### Morfología

La morfología de las películas delgadas del vanadato de bismuto fue inspeccionada bajo magnificaciones del microscopio electrónico de barrido con y sin tratamiento térmico. Las fotografías fueron tomadas de la siguiente manera, y los resultados se presentan en la Figuras 62 y 63.

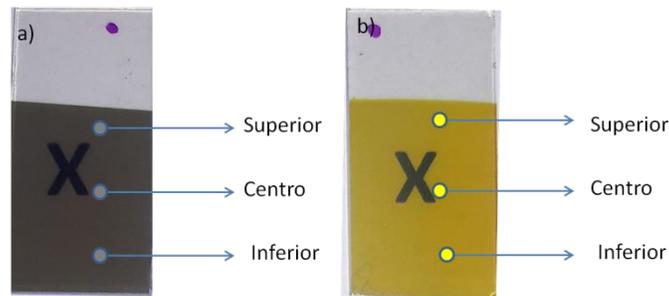


Figura 62. Se muestra la forma en que se tomaron las imágenes por el MEB. a) Película delgada sin tratamiento térmico y b) película delgada con tratamiento térmico.

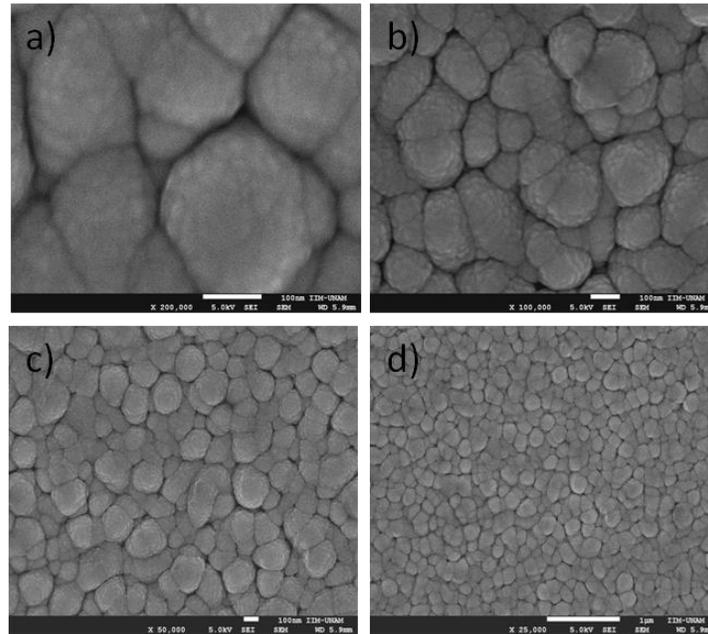


Figura 63. Imágenes del MEB para la película amorfa. a) 200, 000X, b) 100, 000X, c) 50, 000X, d) 25, 000X.

Los resultados de la morfología de las películas indican que se tiene la misma superficie a lo largo del sustrato. Cuando se tiene al material depositado a temperatura ambiente se observa un conjunto de granos homogéneos contiguos unos con otros que crecieron formando estratos, con ayuda del tratamiento térmico se logra obtener la fase monoclinica del vanadato formando una estructura reticular, con porosidad debida a huecos que deja el Bi al ser evaporado por el tratamiento térmico, ver Figura 64. La formación de huecos se encuentra distantes persistiendo un comportamiento granular aunque ya suavizado. La muestra recocida a 500 °C se observó más porosa.

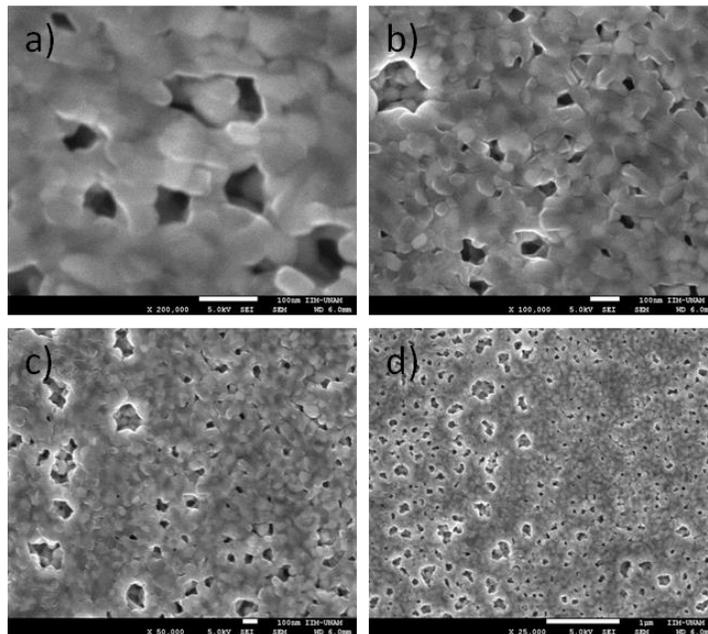


Figura 64. Imágenes del MEB para la película cristalina. a) 200 000X, b) 100 000X, c) 50 000X, d) 25 000X.

Composición

Ahora se comparan los valores de la composición para películas amorfas y películas cristalinas, que como se ha visto hay cambios en la morfología debido al tratamiento térmico. De acuerdo a la fórmula del vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), teóricamente se tiene un porcentaje atómico de los elementos  $\text{O}_2=66.6\%$ ,  $\text{V}=16.6\%$  y de  $\text{Bi}=16.6\%$ , de tal manera que la relación de  $\text{V/Bi}$  es 1. Además, con el cambio superficial visto por MEB es importante ver el cambio en la composición del material depositado.

EDS

La composición de las muestras se estudió mediante EDS y XPS. En la

Figura 65 se presenta lo obtenido en el estudio de EDS, donde puede observarse que antes y después del tratamiento térmico se obtiene un exceso de vanadio.

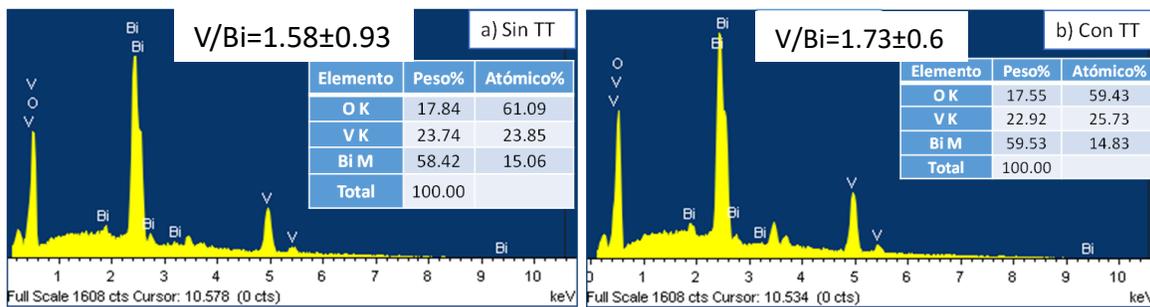


Figura 65. Se muestra el promedio del porcentaje atómico obtenido con la película delgada a) sin TT y b) con TT.

La cantidad de vanadio aumenta ligeramente después del tratamiento térmico ya que el bismuto metálico tiene un punto de fusión menor a los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , que es la temperatura a la cual se lleva a cabo el recocido del material. Se tiene un exceso de vanadio, el cual se busca remover posteriormente con tratamientos electroquímicos para conseguir la relación 1:1 del V y Bi. El análisis es corroborado por la técnica de XPS.

Por XPS

XPS ayudó a comprobar el comportamiento encontrado por EDS, en los espectros de baja resolución se encuentra que el contenido de vanadio incrementa cuando se hace el recocido, esto es debido a que Bi puede ser evaporado por su bajo punto de fusión alrededor de  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . En la Figura 66 y la Figura 67 se enseñan los espectros y la composición atómica para películas sin y con tratamiento térmico, respectivamente. Además se presentan los espectros de alta resolución para el vanadio y el bismuto, indicando que estos no se encuentran en forma metálica ver Figura 68.

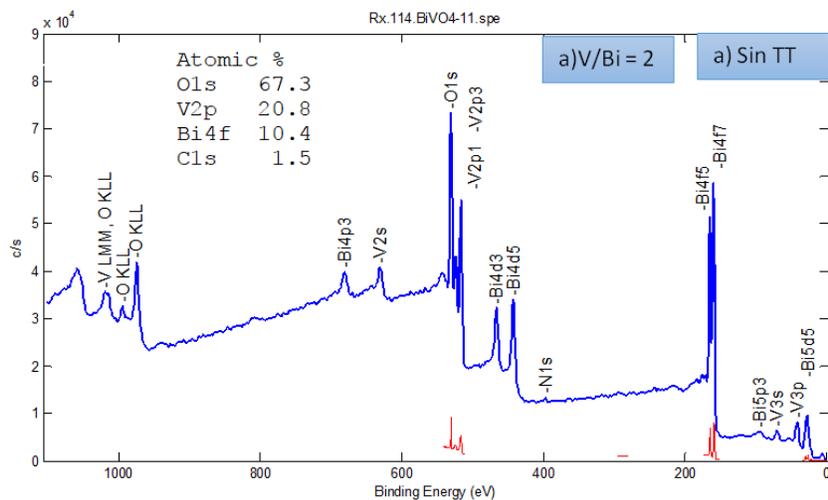


Figura 66. Se muestra el espectro de XPS, que nos indica la composición de elementos presentes en las películas delgadas amorfas.

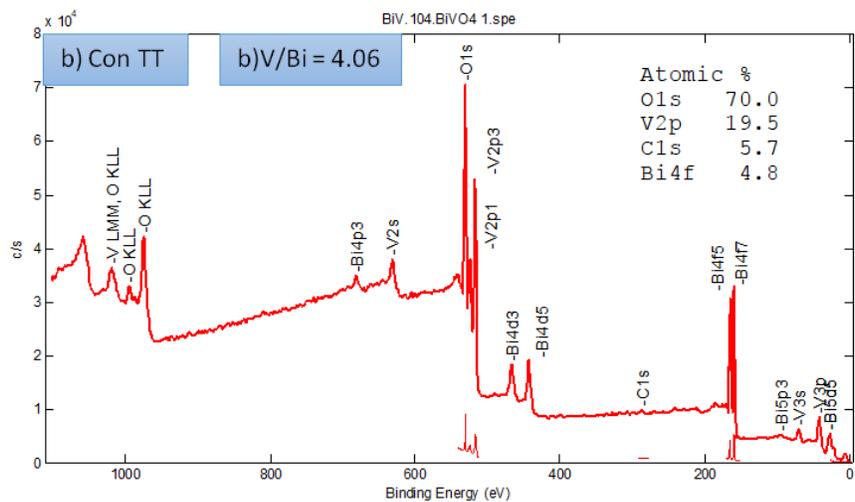


Figura 67. Se muestra el espectro de XPS, que nos indica la composición de elementos presentes en las películas delgadas cristalinas.

## 4. Resultados y discusión

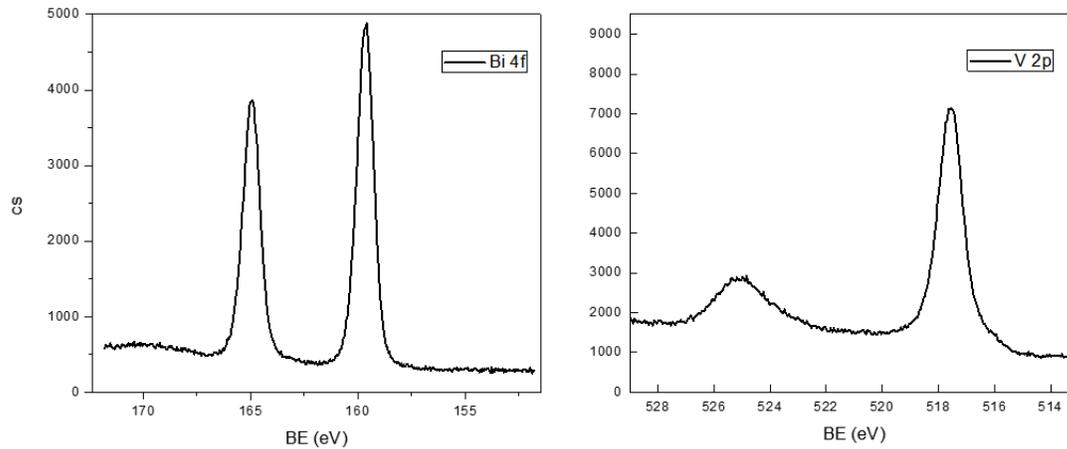


Figura 68. Alta resolución para el bismuto y el vanadio, mostrando que no se encuentran en forma metálica.

Los espectros de alta resolución indican que el bismuto y el vanadio se encuentran oxidados, ya que la posición de B.E para el bismuto en estado de oxidación cero estaría en 156.9 - 157 eV y el vanadio en 512.3 – 512.4 eV, para un óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) se encuentra en 159 – 159.3 eV y el óxido de vanadio en 517.1 -517.3 eV, que son las mismas posiciones que presentan las gráficas mostradas. Es importante comentar que la tendencia vista por EDS en cuanto a la relación atómica entre el vanadio y el bismuto se conserva al estudiar la superficie por medio de XPS, sin embargo, los valores difieren hasta más de dos órdenes de magnitud debido a que la diferencia de XPS de EDS es que es una técnica superficial de apenas 10 nm de penetración y EDS abarca un mayor volumen teniendo más posibilidades de registrar más cantidad. Además se comprueba que no se tiene la fase del vanadato de bismuto puro, el exceso de vanadio puede estar presente como un óxido de vanadio.

### UV-VIS

Caracterizada las películas físicamente, se procede a ver sus propiedades ópticas, para esto nos apoyamos de la técnica de UV-VIS, esto es importante porque es necesario conocer la brecha óptica de las películas y con ello determinar si el fotoelectrodo es factible para la disociación del agua usando luz solar. En la literatura [11] se menciona que la brecha óptica óptima para generación de hidrógeno debería estar entre los 1.5 a los 2.5 eV.

Se midió la transmitancia y la reflectancia de las películas tratadas térmicamente sobre sílice para los tres espesores elegidos (170 nm, 200 nm y 250 nm) que se puede ver en la Figura 69. Al leer los valores de la transmitancia se observa que la muestra BVO-250 nm tiene una absorción alrededor de 2.4 eV, la muestra BVO-200 nm tiene la absorción alrededor de 2.5 eV y la muestra BVO-170 nm la tiene cerca de los 2.6 eV y en realidad las tres muestras tienen una absorción muy similar.

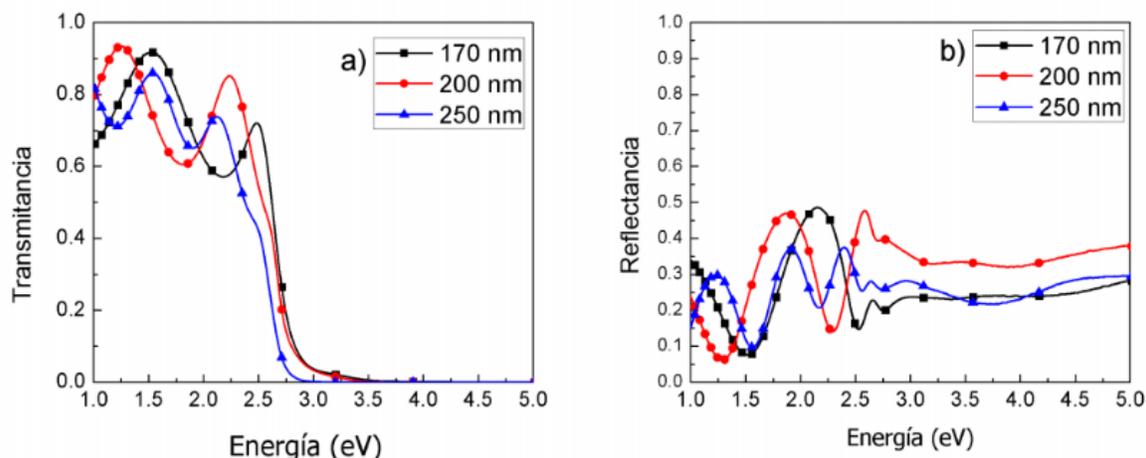


Figura 69. Espectros de transmitancia y reflectancia para muestras de 170, 200 y 250 nm, depositadas sobre fused silica.

Para el cálculo de la brecha óptica se utilizó el modelo de brecha óptica indirecta como se muestra en la siguiente Figura 70. Se obtuvieron valores muy similares para las tres muestras.

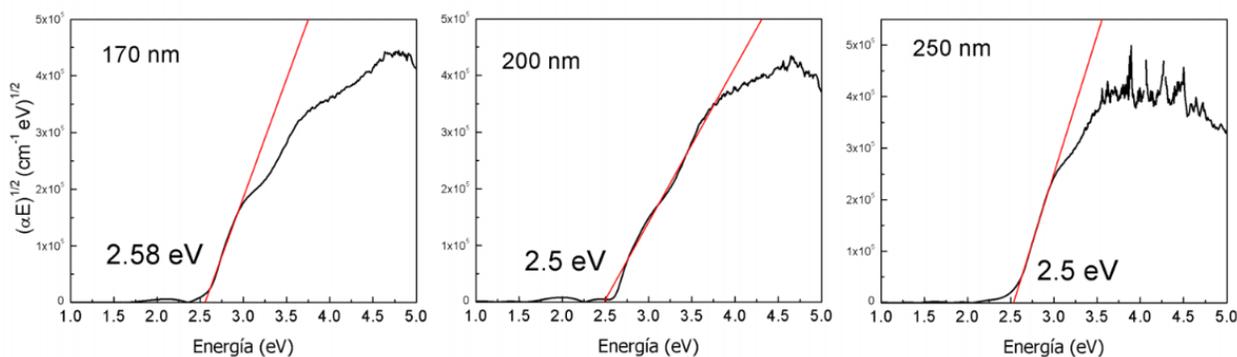


Figura 70. Gráficos de transición indirecta para las películas depositadas.

Nuevamente, el modelo de brecha óptica indirecta, se utilizó porque las películas depositadas por sputtering con tamaños de grano nanométricos, normalmente tienen una alta densidad de defectos, además de que no se tiene la fase pura del vanadato de bismuto como se observó por los datos de composición y DRX. Los valores obtenidos son similares a los reportados por Jason K. *et al.* [68] donde también mencionan que el vanadato de bismuto presenta una brecha óptica de tipo indirecta aunque se haya realizado por evaporación química a diferencia de lo que se sabía por otros textos.

#### Determinación del potencial de banda plana

Conocer el potencial de banda plana del foto-ánodo es de suma importancia para al momento de su funcionamiento, tal medición se realizó en una celda electroquímica con 3 electrodos para obtener un gráfico de Mott-Schokky y 2 electrodos para la medición en circuito abierto, cabe mencionar que el electrolito de sulfato de sodio fue burbujado antes con nitrógeno, ver Figura 71.

## 4. Resultados y discusión

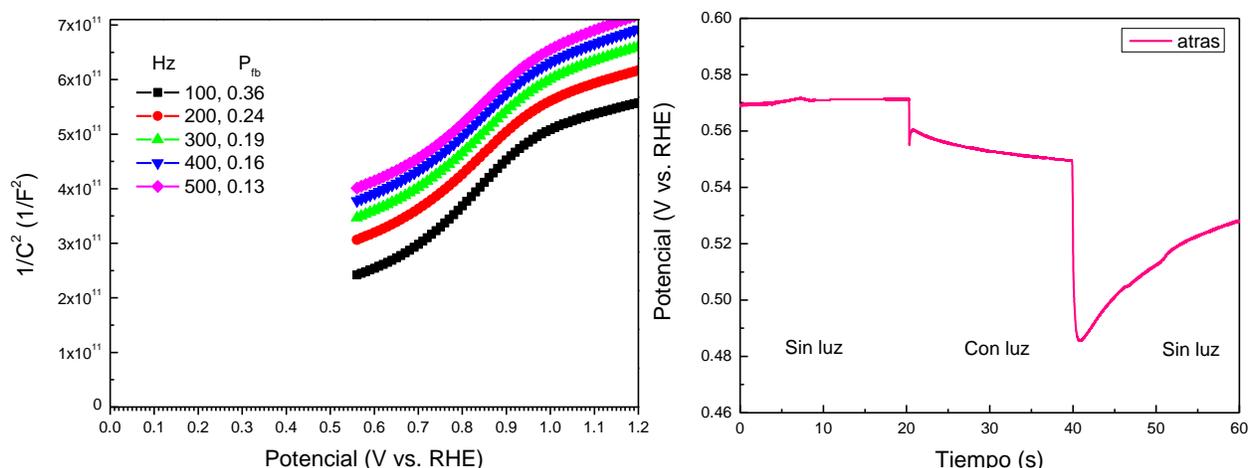


Figura 71. Gráfico de Mott-Schokky a diferentes frecuencias para el vanadato de bismuto (izquierda). En la parte derecha se presenta el gráfico del OCP con iluminación por atrás. Ambas graficas corregidas a RHE.

La medición en circuito abierto se realizó con iluminación incidente por la parte de atrás y enfrente, aquí solo se presente por la parte de atrás donde la información de acuerdo a lo que se sabe del vanadato de bismuto es correcta, indicando que hay una mejor separación del par electrón hueco cuando se ilumina por atrás. Sin embargo, los resultados obtenidos en diferentes muestras y con diferentes lámparas no fueron consistentes y no presentan un comportamiento esperado de acuerdo a la teoría.

Para el análisis de la información de Mott-Schokky, donde se extrapola la parte lineal de la curva hasta interceptar con el eje de las abscisas para obtener el potencial de banda, debería ser independiente de la frecuencia y sin embargo, se observa que dentro del intervalo analizado, si hay una dependencia con la frecuencia. Dicho comportamiento es indicativo de una gran cantidad de estados superficiales, lo que concuerda con la inconsistencia de los datos observados para el OCP iluminado. El valor de potencial de banda plana se encuentra entre 0.13 y 0.36 vs RHE, valores cercanos a los reportados por Rettie et al. [69] para monocristales de  $\text{BiVO}_4$ . De la gráfica podemos ver que las pendientes de las curvas son positivas reforzando el que el vanadato de bismuto es un semiconductor tipo n.

También en la literatura [70] se menciona que el potencial de banda plana puede registrarse como el potencial de inicio de fotocorriente pero esto cuando se ha usado un atrapador de huecos en el caso del vanadato, sin embargo en este trabajo no se usa tal sustancia.

### Tratamiento electroquímico con voltamperometrías cíclicas

Todas las muestras fueron modificadas electroquímicamente por medio de la aplicación de las voltamperometrías cíclicas, en una solución de sulfato de sodio a 0.5 M, lo que se ha llamado el tratamiento electroquímico con 10 barridos en oscuridad desde un potencial de 0.26 a 2.16 V vs RHE.

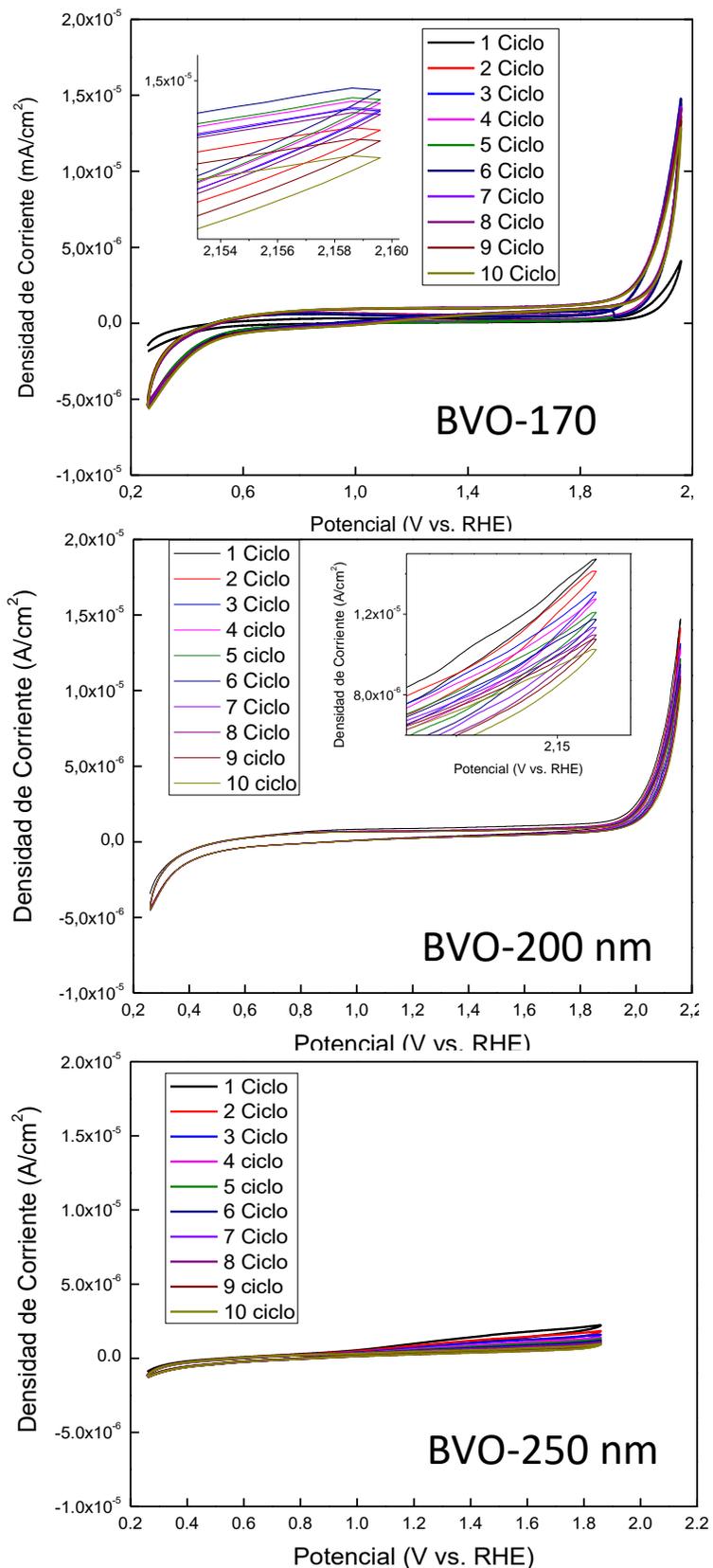


Figura 72. Voltamperometrías cíclicas correspondiente al tratamiento electroquímico para las películas de vanadato de bismuto de 170, 200 y 250 nm. La de 250 nm se ve diferente por una modificación del intervalo de barrido.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Figura 72 muestra las imágenes correspondientes a las voltamperometrías cíclicas, al cabo de los 10 ciclos la corriente que presenta es menor comparado a la corriente del primer ciclo, esto se aprecia en la imagen del recuadro.

Las curvas tienen un comportamiento similar y se observa una corriente de reducción cuando se acerca a un potencial de 0.55 V vs RHE para los 3 espesores y teniendo un valor muy similar después de los 10 ciclos. La muestra BVO-170 tiene una baja respuesta en corriente cuando se trata del primer ciclo. Para potenciales superiores al potencial de evolución del oxígeno, alrededor de 2 V vs RHE se presenta una mayor corriente producto de la inestabilidad del  $\text{BiVO}_4$ . De acuerdo al diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 73, para Bi y V en solución acuosa pero con una mayor concentración de vanadio, tratando de ejemplificar lo obtenido en nuestras muestras, la líneas rojas representan el potencial de evolución del oxígeno y del hidrógeno, el recuadro muestra al vanadato de bismuto estable termodinámicamente en una larga zona de pH y en la región de estabilidad del agua. La flecha verde corresponde el intervalo de barrido de las voltamperometrías cíclicas, indicando que el vanadato de bismuto se disuelve en iones de  $\text{VO}_4^-$  dejando óxido de bismuto estable en la superficie.

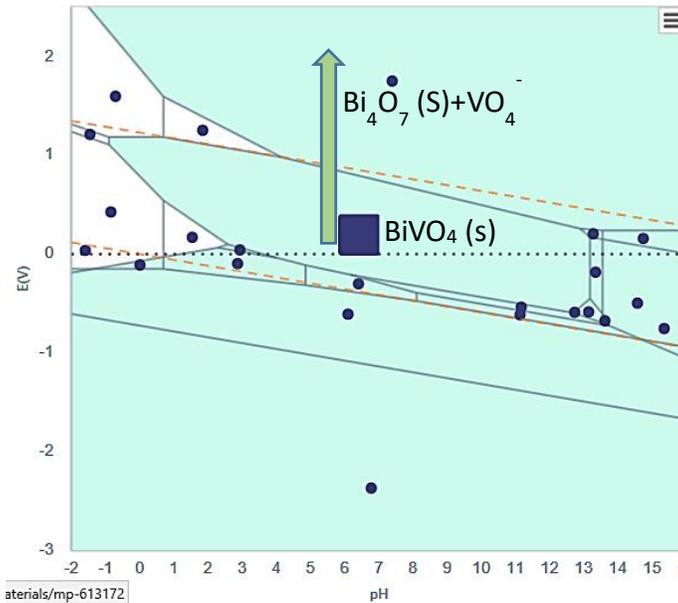


Figura 73. Diagrama de Pourbaix para el vanadato de bismuto obtenido de Materials Project [71]

Otra manera de remover los óxidos de vanadio en las películas es sumergir el electrodo en una solución química con pH alcalino para disolver los  $\text{VO}_x$  [70] cuidando el tiempo ya que también podría disolverse el  $\text{BiVO}_4$ . Sin embargo en esta tesis se enfatizó el uso de las voltamperometrías cíclicas como método electroquímico para la remoción de óxidos de vanadio.

#### Fotocorriente en películas de $\text{BiVO}_4$

Las películas del vanadato de bismuto fueron analizadas electroquímicamente en una solución de sulfato de sodio a 0.5 M (pH 5.3), el electrodo de referencia usado fue el calomel, y como electrodo auxiliar un alambre de platino, al ser un semiconductor de tipo n, el barrido de potencial se llevó a cabo de 0.3 a 1.8 V vs RHE. El electrodo de referencia y el de trabajo se colocaron los más cercano

posible para minimizar los efectos de la resistencia, mientras que el electrodo auxiliar conservó un área superficial igual o mayor al área del electrodo de trabajo.

Como ya se ha mencionado los espesores a analizar son de 170, 200 y 250 nm a los cuales nombramos como: BVO-170 nm, BVO-200 nm y BVO-250 nm, se aseguró que el área de iluminación fuera la misma en las películas tapando un pedazo en los substratos en el momento del depósito. A continuación se muestran los valores de fotocorriente para las películas prístinas que cuentan con el tratamiento térmico para la cristalización y para ellas mismas después de un tratamiento electroquímico que se explicará más adelante.

Los diagramas vistos en la Figura 74 muestran la voltamperometrías de barrido lineal de películas de vanadato de bismuto con algunos residuos de óxido de vanadio como ya se ha mencionado, se presentan fotocorrientes cuando las muestras son prístinas sin iluminación, con iluminación por enfrente, con iluminación por atrás (líneas solidas negras, azul y roja respectivamente) y también después del tratamiento electroquímico (líneas huecas negras, azul y roja respectivamente). Es importante mencionar que se observaron pequeñas burbujas tanto en el electrodo de trabajo como en el electrodo auxiliar producto de la formación de oxígeno e hidrógeno respectivamente.

#### 4. Resultados y discusión

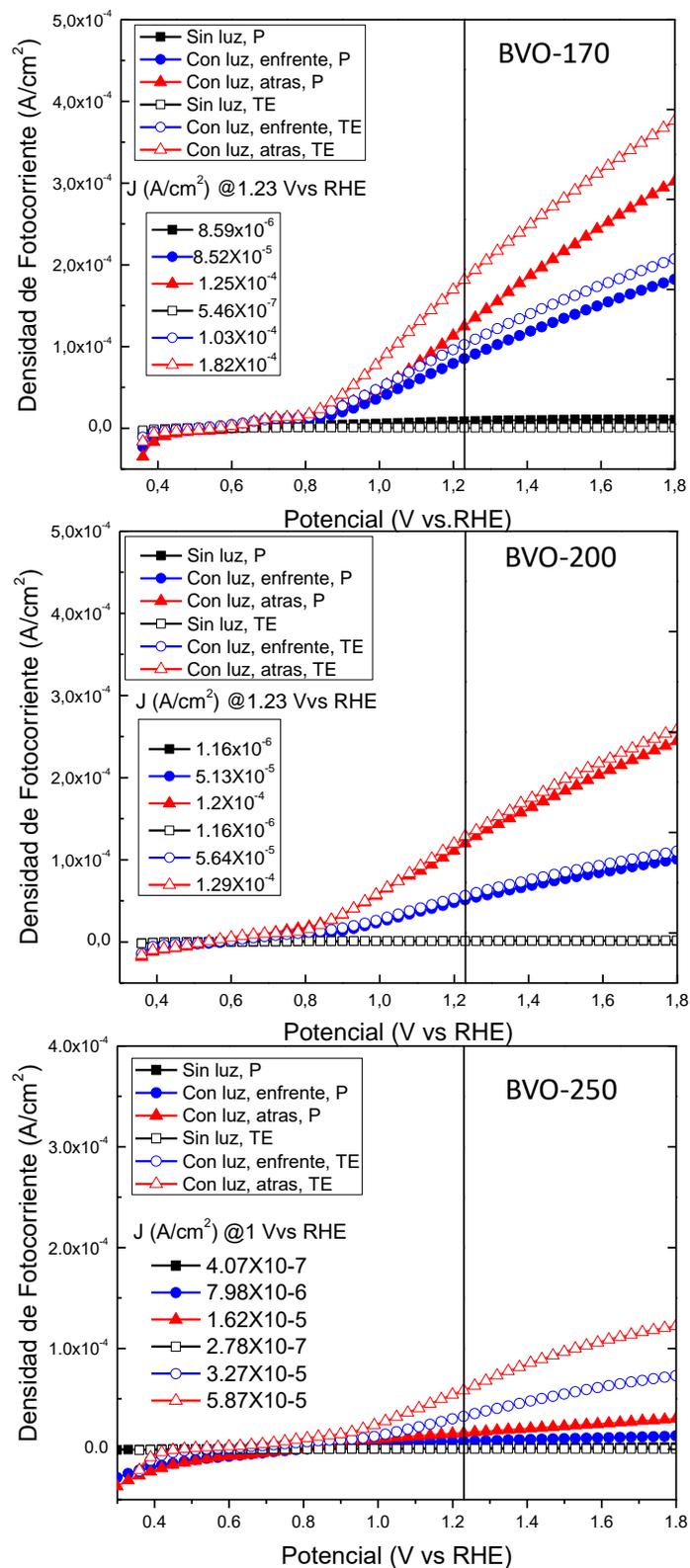


Figura 74. Voltamperometrías lineales para películas de espesores de 170, 200 y 250 nm. Se presenta valores de densidad de fotocorriente para las películas prístinas (sin iluminación, con iluminación frontal y con iluminación por atrás de la película) y para aquellas mismas pero después del tratamiento electroquímico (sin iluminación, con iluminación frontal y con iluminación por atrás de la película).

Tabla 8. Se presentan los valores densidad de fotocorriente tanto para las muestras prístinas como después del tratamiento electroquímico.

	Densidad de fotocorriente [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] Prístinas			Densidad de fotocorriente [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ], Tratamiento electroquímico, TE		
	170	200	250	170	200	250
Esesor (nm)	170	200	250	170	200	250
Con luz, enfrente	85	51.3	16.2	103	56.4	58.7
Con luz, atrás	125	120	7.98	182	129	32.7

Las fotocorrientes que presentan las películas prístinas son menores a las fotocorrientes que presentan las mismas películas después del tratamiento electroquímico y las densidades de fotocorrientes son diferentes para los tres espesores BVO-170 nm, BVO-200 nm, BVO-250 nm, encontrándose la mejor fotocorriente de  $182 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  al potencial de 1.23 V vs RHE para un espesor de 170 nm. Los resultados de la fotocorriente, indicaron que el tratamiento electroquímico ayudo positivamente a la respuesta de la fotocorriente, lo cual puede ser consecuencia de la purificación del  $\text{BiVO}_4$  debido a la remoción del  $\text{VO}_x$ , el cual queda disuelto en el electrolito.

El inicio de fotocorriente se da alrededor de 0.4 V vs RHE para aquellas películas con tratamiento electroquímico, mientras que estos valores son mayores en las muestras prístinas. En ningún caso observamos corrientes en la oscuridad, a diferencia de lo reportado por Haibo et al. [30] que muestras corriente en oscuridad a 1.8 V vs RHE.

Ya se ha dicho que la densidad de fotocorriente aumenta después del tratamiento electroquímico, ahora enfocándonos en el sentido de la iluminación, tal respuesta también cambia al iluminar por enfrente y por atrás, la densidad de fotocorriente aumenta cuando la iluminación es por atrás (vidrio/película) para todos los espesores y para ambos tratamientos. El efecto de la iluminación es un claro ejemplo de la longitud de penetración de la luz, Park et al. [31] mencionan que en distintos estudios el vanadato de bismuto genera una mayor densidad de fotocorriente cuando la iluminación es por atrás.

La explicación es que la irradiación en el vidrio/FTO/ $\text{BiVO}_4$  genera pares de electrón-hueco cerca del FTO haciendo más corto el camino del electrón para llegar al contacto conductor y al electrodo auxiliar, mientras que la iluminación por enfrente genera pares de electrón-hueco cerca de la interfase con el electrolito indicando que el electrón tendrá que viajar por todo el espesor de la película para llegar al FTO, entonces una mayor fotocorriente por atrás indica un pobre transporte de electrones en el material. Este resultado también es consistente con que la película de menor espesor presenta la mayor densidad de fotocorriente, independientemente de la dirección de iluminación.

El efecto de una mayor temperatura de calcinación como lo mencionan Haibo et al. [30] es que tal tratamiento térmico pasiva los defectos superficiales reduciendo la recombinación de los portadores de carga, mejorando la cristalinidad del material al incorporar la mayor parte del exceso de vanadio. De hecho una película de 250 nm recocida a 500 °C presentó la mejor respuesta de fotocorriente (Figura 75), obteniendo valores de densidad de fotocorriente después de tratamiento electroquímico e iluminación por atrás de  $485 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , muy superior al mejor resultado de la película de 170 nm ( $182 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

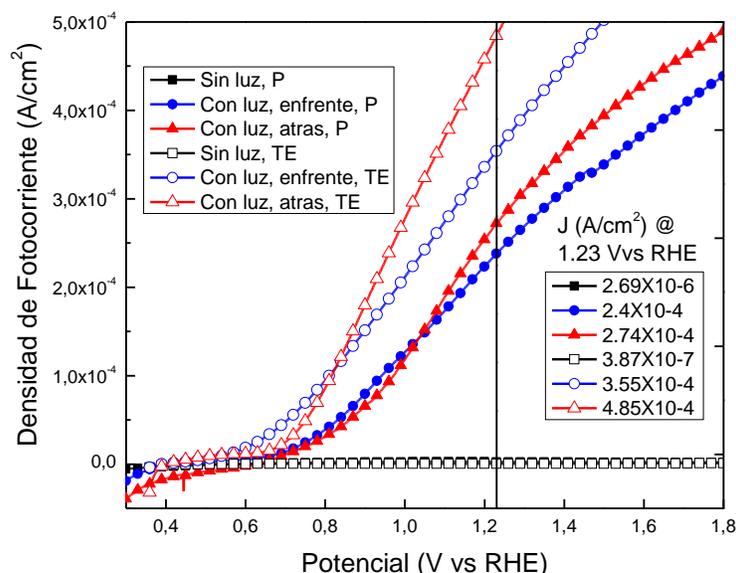


Figura 75. Voltamperometría lineal para una película de 250 nm recocida a 500 °C, se registran las mediciones con la película prístina y después del tratamiento electroquímico ambas sin iluminación, iluminación por enfrente y por atrás de la película.

Lo anterior indica que son muchos los factores importantes a tomar en cuenta para el mejoramiento de un fotoelectrodo: la morfología y la composición de las películas influyen de manera significativa, así como el espesor y la orientación de la iluminación.

Además, se ha encontrado que el vanadato de bismuto superficialmente presenta poca actividad catalítica para oxidar el agua por lo que usan un atrapador de huecos y modifican la superficie con catalizadores [31] lo que no se ha hecho en este trabajo.

#### Cronoamperometría

Al final de las pruebas fotoelectroquímicas, las películas fueron sometidas a una cronoamperometría para medir su estabilidad a un alto voltaje, en la que se registran las densidades de fotocorriente en función del tiempo, donde vemos cómo es el cambio de la fotocorriente en un periodo de 4000 s.

## Evaluación de la foto-disociación de agua utilizando semiconductores basados en óxido de bismuto

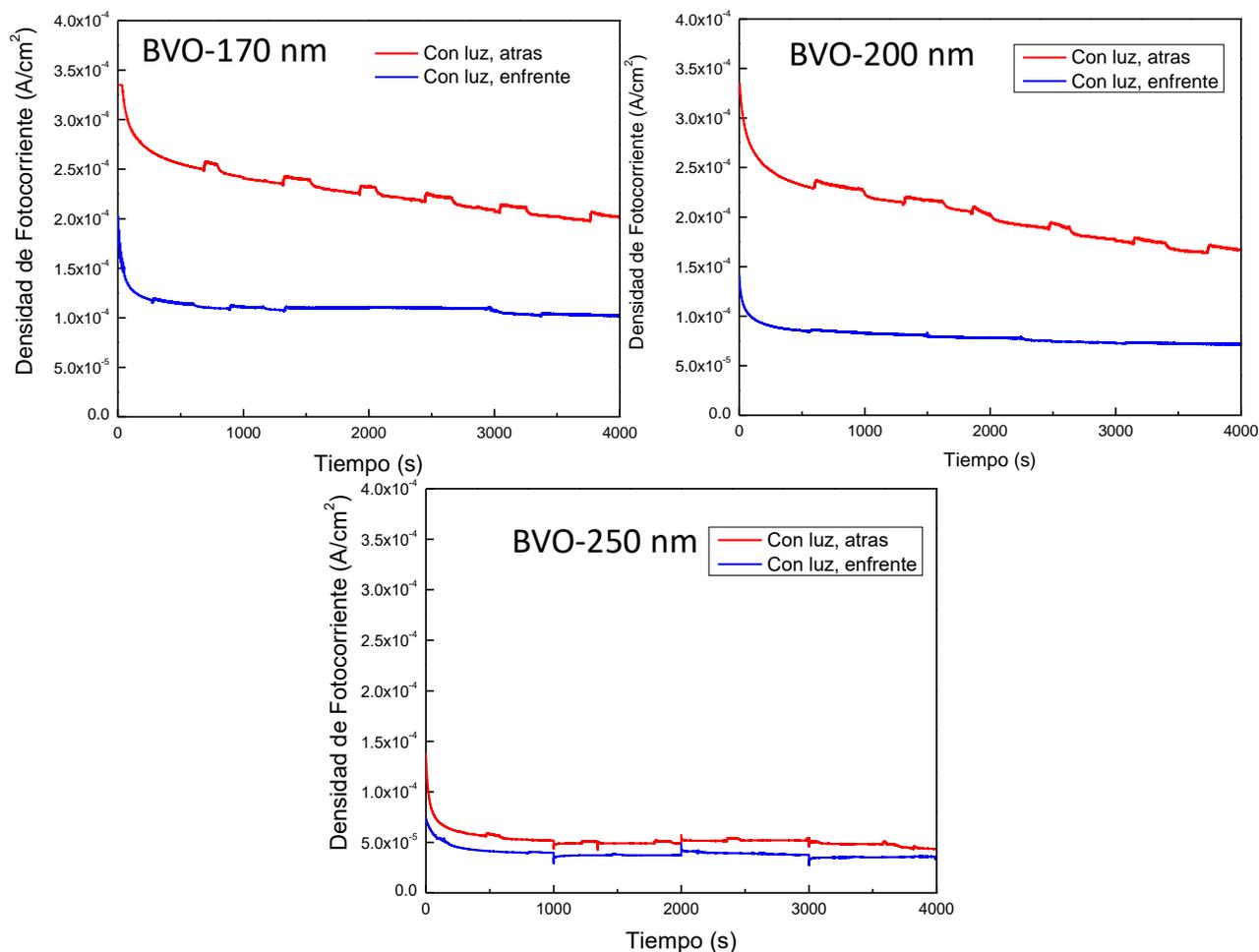


Figura 76. Graficas de densidad de corriente vs tiempo para películas de vanadato de bismuto a un potencial de 1.6 V vs RHE.

Como se observa se realizaron registros con iluminación por enfrente y por atrás, teniendo una mayor densidad de fotocorriente por atrás como se ha venido comentando. El potencial aplicado fue alto (1.6 V vs RHE) a manera de medir la estabilidad en condiciones extremas para la película, las partes fragmentadas corresponden a una agitación aplicada para remover las burbujas que se crearon en el electrodo auxiliar volviendo a regenerar la superficie y de esta manera evitar la limitación de la fotocorriente, lo cual se puede apreciar en la gráficas (Figura 76); es importante mencionar que la agitación no fue continua en la medición debido a efectos de temperatura. Las tres muestras sufren un proceso de decaimiento en la fotocorriente al finalizar los 4000 s, indicando algún tipo de descomposición de la superficie del material. La pérdida de fotocorriente para las películas es con iluminación por atrás es de:  $1.4 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> para la muestra BVO 170,  $5.3 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> para la muestra BVO 200 y  $1.4 \times 10^{-5}$  para la BVO 250, de manera global se tuvo una pérdida de fotocorriente de  $2.71 \times 10^{-5} \pm 2.2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

### Caracterización después del uso

Después de haber obtenido mediciones de fotocorriente en las películas a las cuales llamamos prístinas por tener solo el tratamiento de recocido y también mediciones de ellas mismas pero después de haber sido sometidas a un proceso de barrido electroquímico, se caracterizó a las películas en términos de estructura, morfología y composición.

### Estructura

Como se dijo al principio las películas presentaban un exceso de vanadio que se indexó como un óxido de vanadio con un pico característico en  $20^\circ$  porque otros picos coincidían con la fase monoclinica del vanadato de bismuto.

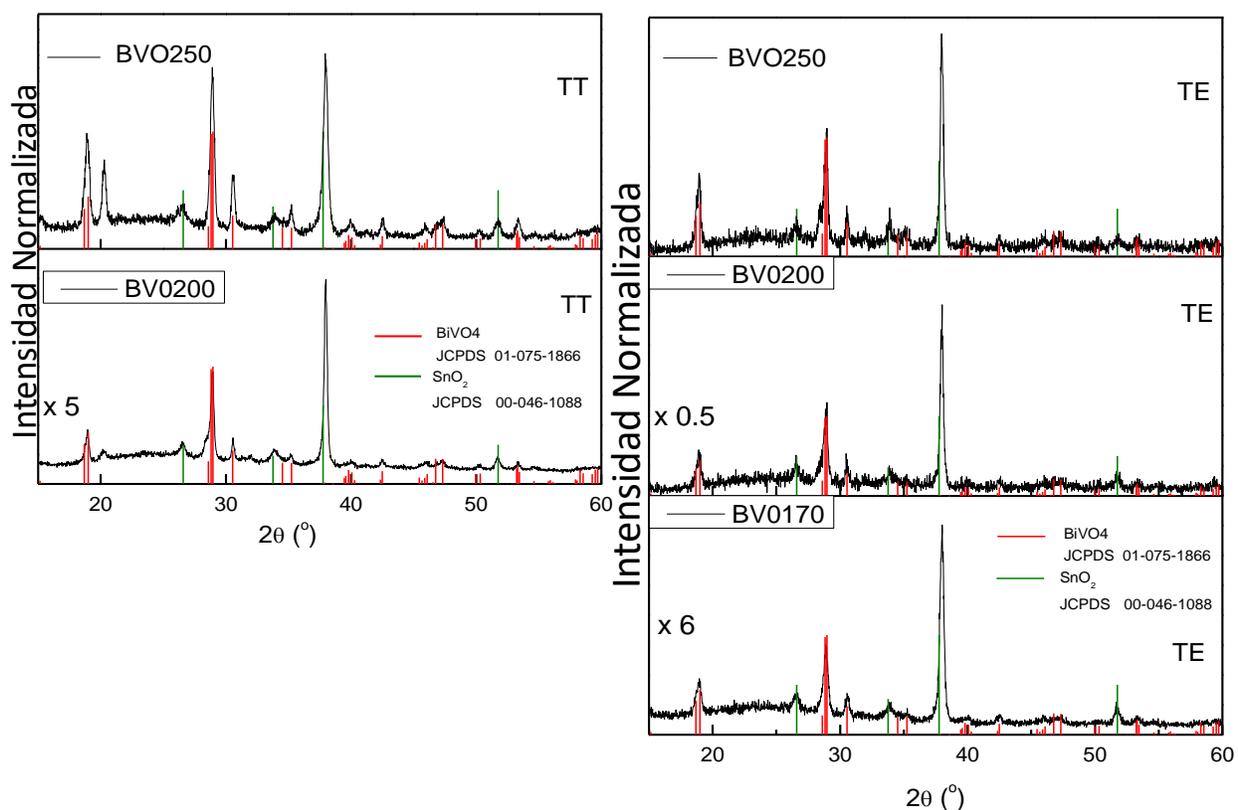


Figura 77. Difractogramas correspondientes al vanadato de bismuto para las muestras con tratamiento térmico y después de las mediciones del tratamiento electroquímico y de la Cronoamperometría a un voltaje alto, no se obtuvo DRX de la película de 170 nm con tratamiento térmico porque se dio por hecho que tenían la misma composición al resto de los depósitos.

La Figura 77 muestra que después de todas las mediciones de fotocorrientes, voltamperometrías cíclicas y Cronoamperometrías en las películas, la fase monoclinica del vanadato de bismuto sigue presente, pero el pico referenciado al óxido de vanadio no se encuentra en ninguna de las muestras.

### Morfología

Se presenta a continuación las topografías de las películas de 170 y 250 nm calcinada a  $500^\circ\text{C}$ . Como se aprecia (Figura 78), al comparar con la Figura 64, la porosidad de las películas cambió al término de todas las mediciones mostrando mayor rugosidad y cuencas más definidas. La película de 170 nm tiene bordes más irregulares y la de 250 nm presenta bordes más rectos incluso presenta

zonas de unos 150 nm separados totalmente del resto, definiendo mejor las islas y las hendiduras, que muchos autores toman como una mayor área activa que mejora la fotocorriente del fotoánodo.

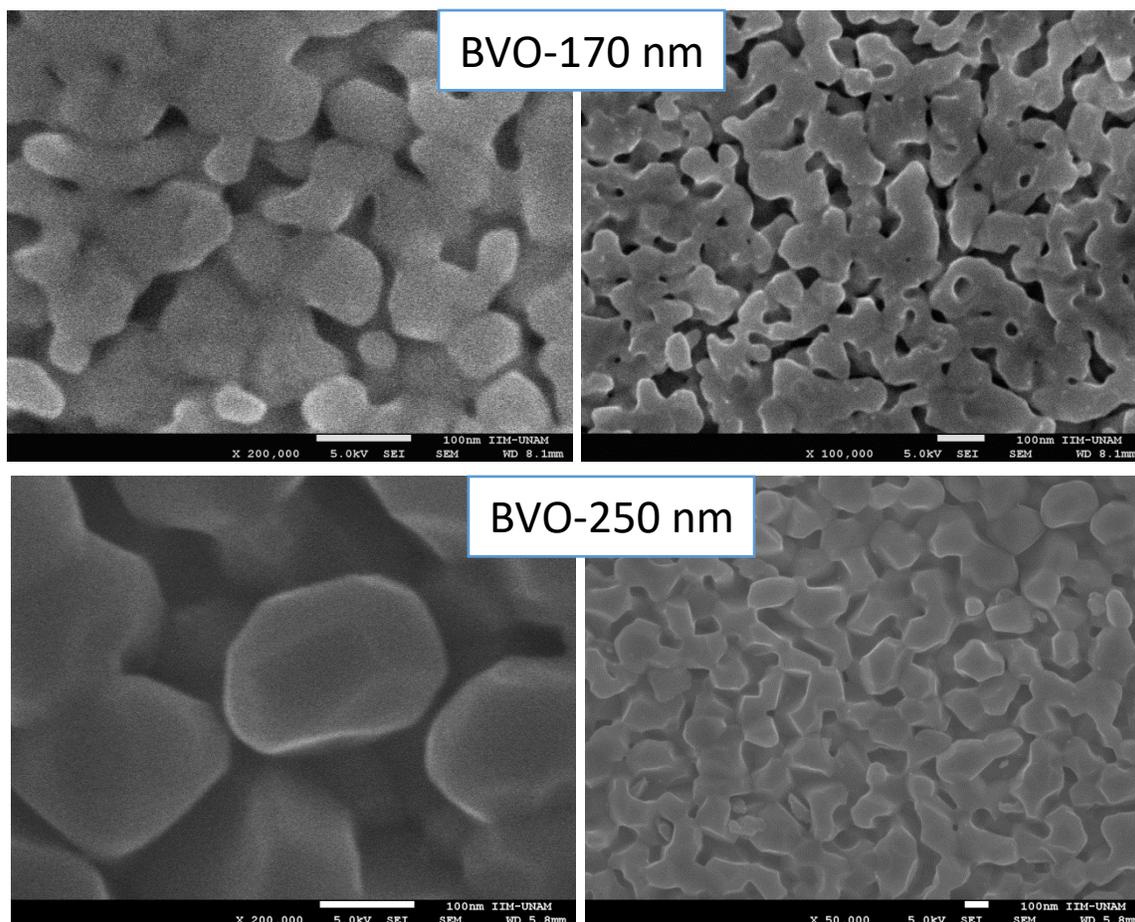


Figura 78. 200, 000 X y 100, 000 X para la muestra con recocido a 400 ° C y para 500 ° C (arriba y abajo respectivamente) después las mediciones electroquímicas.

#### Composición por EDS y XPS después del tratamiento electroquímico

También fue medida la composición de las películas después de todas las mediciones electroquímicas (

Figura 79). La película de 250 nm es la que ha sufrido un menor decaimiento en la cronoamperometría, además de tener un menor intervalo de barrido en las voltamperometrías cíclicas y esto se ve reflejado en su composición donde inicialmente se buscaba una relación de 1:1 entre el vanadio y el bismuto, dando una relación de 0.83, por lo visto en el diagrama de Pourbaix iones de óxido de vanadio quedaron en la superficie y posiblemente fueron disueltos en el electrolito. Por otro lado la película de 170 nm tiene prácticamente la relación buscada, indicando que el tratamiento electroquímico si ayudo a remover las impurezas en la superficie.

#### 4. Resultados y discusión

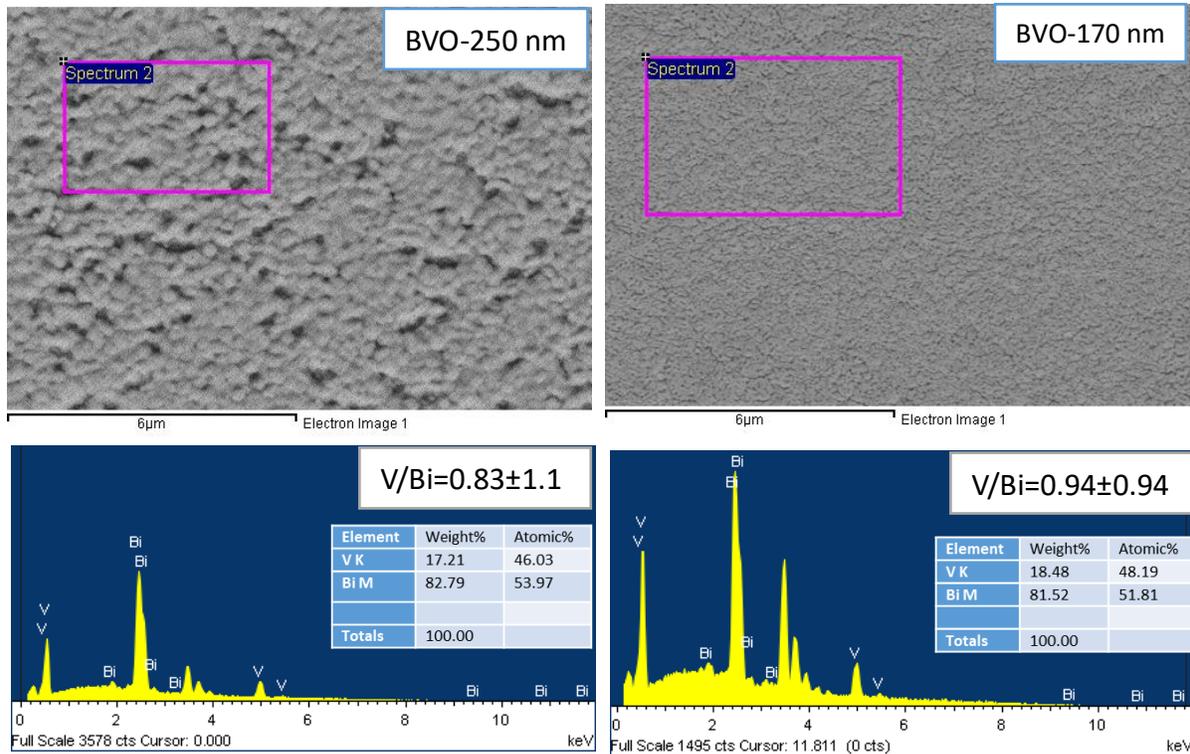


Figura 79. Imágenes de la superficie y del espectro tomado para medir la composición por EDS de las películas al final de todas las pruebas electroquímicas.

En la Figura 80 se presentan los espectros de alta resolución el Bi 4f y el V 2p. Para bismuto Bi 4f puede observarse que hay dos estados de oxidación; uno mayoritario que representa un estado de oxidación  $\text{Bi}^{+3}$  característico del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y otro hombro a menor energía de enlace, que indica un estado químico diferente y para la muestra BVO 250 nm se observa un pico claro con estado de oxidación cero, es decir, en bismuto en forma metálica. El vanadio tiene un comportamiento similar que el bismuto observándose con tres estados de oxidación (III, IV y V) para las muestras de BVO 170 nm y BVO 200 nm, mientras que la muestra BVO 250 nm, solo presenta dos estados de oxidación (III y IV).

La composición estimada para estas películas, indica un exceso de Bi en la superficie, lo cual no concuerda con los datos de EDS, pero dada la diferencia en profundidad de análisis entre ambas técnicas, este resultado nos indica, que efectivamente se formó un óxido de bismuto en la superficie durante los ciclos de voltamperometría y tal vez la cronoamperometría, como lo sugieren los diagramas de Pourbaix. Los patrones de DRX no detectaron la formación de óxidos de bismuto, quizás por encontrarse en cantidades mínimas sobre la superficie o bien por estar amorfos.

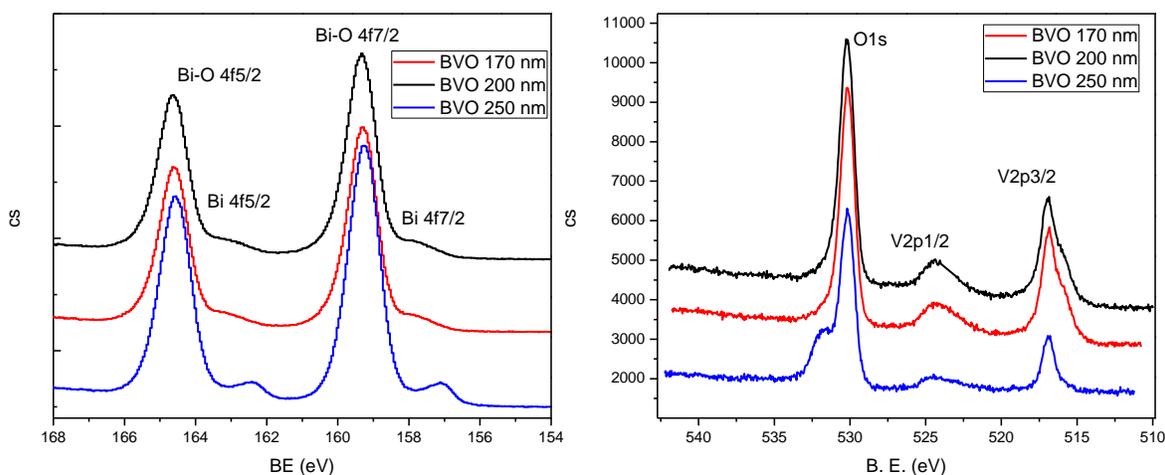


Figura 80. Espectros de alta resolución para el vanadio, bismuto y oxígeno después de que las películas fueron sometidas a todas las mediciones electroquímicas.

A continuación se presentan la Tabla 9 con los valores de composición para las tres películas usadas donde efectivamente las muestras presentan una pérdida de vanadio en la superficie.

Tabla 9. Composición vista por XPS para las tres muestras de vanadato de bismuto.

Muestras	O	Bi	V	V/Bi
<b>BVO170</b>	65,8	22	12,2	0,55
<b>BVO200</b>	67,1	21,7	11,2	0,52
<b>BVO250</b>	64,3	31,2	4,4	0,14

### Medición del oxígeno liberado

En este apartado se presenta la forma en que se llevaron a cabo las primeras pruebas de medición de oxígeno durante la disociación del agua en el laboratorio de PlasNaMat.

Es importante determinar la cantidad de oxígeno que se incorpora a la solución electrolítica de manera natural, ya que la celda no estaba totalmente aislada del medio ambiente. Para esto primero se elimina totalmente el oxígeno disuelto en solución a través de un burbujeo con N<sub>2</sub>. Este proceso podía monitorearse con el sensor observando que la cantidad de oxígeno disuelto disminuye desde 20% hasta menos del 1% en periodos de 30-60 minutos.

En la siguiente Figura 81 se muestra en los datos crudos del detector, la evolución del oxígeno a lo largo del tiempo. La primera hora corresponden a la remoción del oxígeno en solución, por medio del burbujeo con N<sub>2</sub> pasando del 20% a 1.32%. Luego aparece un brinco, que corresponde a extraer el sensor y medir el oxígeno en aire, para nuevamente introducirlo y dejarlo por 5 horas sin burbujeo en la celda de medición. Puede observarse que después de este tiempo se alcanza 14.6 % de oxígeno, pero lo importante es que en la primera media hora solo se incorpora oxígeno hasta un 1.48 %. Es decir, la señal aumenta en un 0.16% después de media hora, lo que corresponde a nuestra línea base para luego determinar si durante la iluminación y aplicación del voltaje al

## 4. Resultados y discusión

semiconductor, los valores registrados de cambio en la cantidad de oxígeno son pura incorporación o bien indican la fotodisociación del agua.

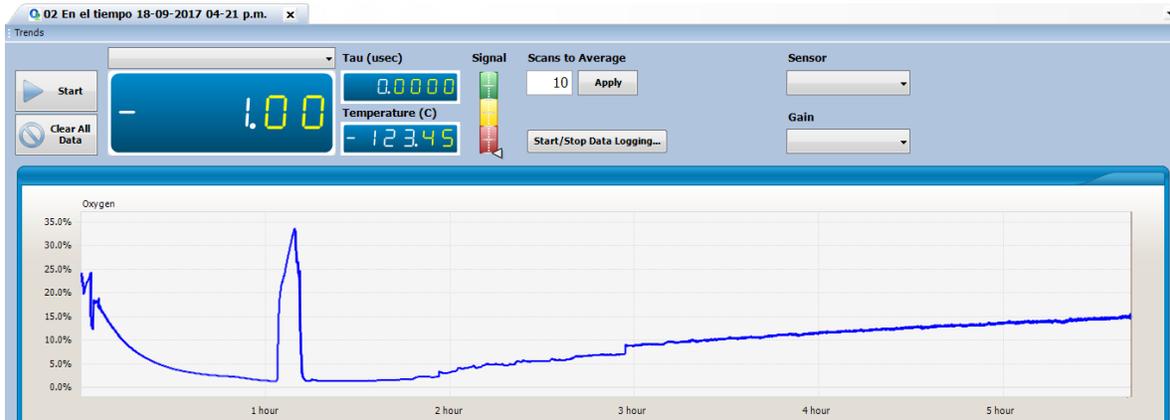


Figura 81. Medición de oxígeno con condiciones de iluminación y sin la aplicación de voltaje.

Para las muestras de vanadato de bismuto se midió la cantidad que aumentaba el oxígeno en solución cuando se hacía la voltamperometría lineal Figura 74 que tenía una duración de 3 minutos, estos resultados pueden observarse en la Figura 82 para la muestra BVO-170 nm.

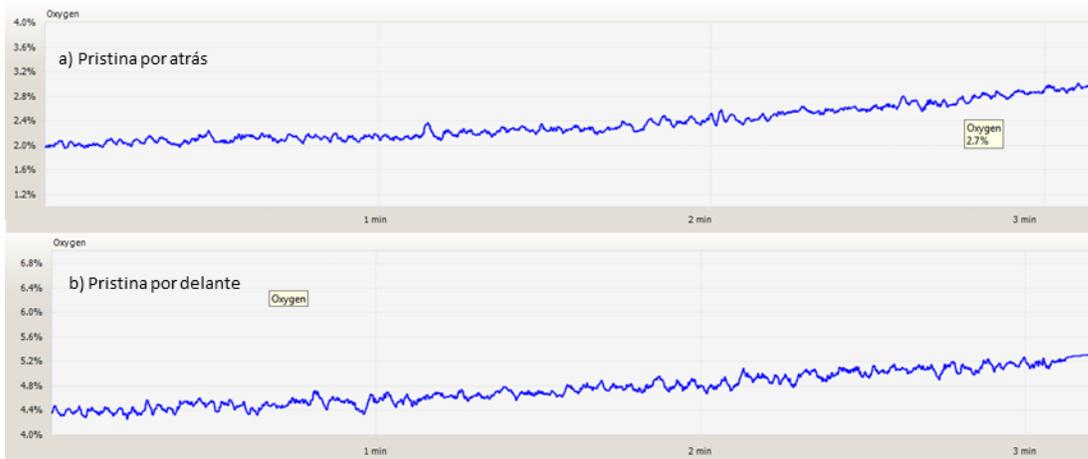


Figura 82. Medición de oxígeno durante una voltamperometría lineal para una película de vanadato de bismuto, se observa la generación de oxígeno en un tiempo de 3 minutos.

Donde puede observarse que al iluminar por atrás, en tres minutos, la cantidad de oxígeno aumentaba en un 1% y por delante en 0.9%. Estos valores son superiores a la incorporación natural del oxígeno en solución que en 30 minutos alcanzaba apenas un 0.16%, lo que nos indica que la mayor cantidad de oxígeno detectada puede en efecto ser debida a la fotodisociación del agua. En el proceso de fotodisociación del agua para el  $\text{BiVO}_4$ , que es un semiconductor tipo-n, al iluminarla y aplicar un sobre-voltaje, se forman los pares electrón-hueco, donde los huecos generados en la banda de valencia oxidan al agua en la superficie del fotoánodo formando el  $\text{O}_2$  mientras que los electrones excitados de la banda de valencia a la de conducción reducen al protón generando hidrógeno.

Resultados similares, pero menos eficientes (0.3% de aumento en el oxígeno iluminado por atrás), se observaron para la muestra prístina BVO-200, lo cual es consistente con la menor fotocorriente detectada.

Al contrario, para los cupratos, casi no se detectó cambio en la señal de oxígeno, de acuerdo con su menor fotocorriente.

De manera general, se mostró que el sensor de oxígeno es suficientemente sensible para monitorear el incremento del oxígeno disuelto durante los experimentos de voltamperometrías, pero nos faltó monitorear a tiempos más largos con un voltaje constante. Además, consideramos se pueden hacer mejoras para la medición del oxígeno tales como trabajar con celdas mejor selladas y con compartimientos separados para evitar la recombinación del oxígeno y del hidrogeno.

## Conclusiones

- I. Se depositaron películas de vanadato de bismuto obteniendo espesores muy uniformes de 170, 200 y 250 nm, pero con exceso en la concentración de vanadio.
- II. DRX mostró la fase monoclinica del vanadato de bismuto junto con un pequeño pico asociado al oxido de vanadio para películas con tratamiento térmico.
- III. Las películas mostraron una brecha óptica de  $\sim 2.5$  eV para los tres espesores analizados, valor que se encuentra en el límite para el proceso de la disociación del agua.
- IV. Mott-Schottky y la técnica de OCP corroboraron un comportamiento de semiconductor tipo n.
- V. Las voltamperometrías cíclicas mejoraron la calidad de los vanadatos de bismuto, ya que las mediciones de fotocorriente aumentaron de valor después de tal tratamiento, como mejora se observó que la composición de las muestras tenían una disminución de la cantidad de vanadio inicial y se llegó a un valor cercano de la relacion 1:1 visto por EDS, además de que las muestras se volvieron más porosas. Aunque de acuerdo a XPS, hay un exceso de óxido de bismuto en la superficie.
- VI. De acuerdo a la incidencia de la iluminación se tiene una mejor respuesta de fotocorriente cuando se ilumina desde el vidrio.
- VII. Las películas en bulto conservan la fase monoclinica después de haberlas sometidos a condiciones de alto potencial y presentando buena estabilidad.
- VIII. Las películas de vanadato de bismuto fueron usadas para medir el oxígeno producido dado su alta respuesta de fotocorriente, encontrando que efectivamente se tiene producción de oxígeno en una medición de voltamperometria líneal.

# Capítulo 5

## Conclusiones generales

Para este trabajo de tesis se propuso como objetivo hacer películas delgadas de vanadato y cuprato de bismuto por la técnica de erosión catódica y evaluar su capacidad foto-electroquímica con iluminación en el visible por medio de mediciones de fotocorriente; en torno a esto presentan las siguientes conclusiones.

- Se ha hecho la síntesis de ambos tipos de material encontrado las condiciones de depósito del cuprato de bismuto, sin embargo estos no se encontraban puros porque tenían remanentes de óxido de cobre para el cuprato de bismuto y óxido de vanadio para el vanadato de bismuto, se han obtenido espesores para el cuprato de bismuto con un mayor error de los espesores comparado con las películas bastantes uniformes del vanadato de bismuto, todo esto por la técnica de magnetron Co-sputtering.
- Se ha hecho la caracterización de propiedades físicas de ambos materiales por DRX, SEM, EDS, XPS y además se ha calculado su brecha óptica por UV-VIS y el tipo de semiconductor para cada película por Mott-Schottky.
- En la parte electroquímica se han medido fotocorrientes tanto con iluminación por enfrente como por atrás para todos los espesores mencionados y para ambos tipos de películas; antes y después del tratamiento electroquímico.
- Las voltamperometrías cíclicas fungieron el papel de remover las impurezas y mejorar la calidad del material aumentando la fotocorriente de las películas, con mayor influencia en los vanadatos de bismuto.
- Se ha registrado el porcentaje de oxígeno liberado durante la foto-disociación del agua, esto para las películas de vanadato de bismuto donde se presenta una mayor lectura de oxígeno.
- Las películas tienen una buena estabilidad en el tiempo a pesar de tener cierta caída en la densidad de fotocorriente, en bulto siguen conservando sus fases.
- Se ha caracterizado nuevamente a las películas después del tratamiento electroquímico y encontrando cambios importantes en su morfología, composición y estructura, además que a pesar de no encontrar la relación de composición buscada los valores de relación V:Bi, C:Bi para algunas películas son cercanos.

De manera general se indica la importancia de obtener un espesor uniforme para la mayor eficiencia de la película, los tratamientos térmicos fueron de gran importancia para obtener la fase del cuprato y vanadato de bismuto, mencionando incluso que fue un factor de mejora para la respuesta de fotocorriente como se vio con el vanadato de bismuto, el tratamiento electroquímico por otra parte, mejoró aunque no tan significativamente la respuesta de fotocorriente de las películas.

El trabajo a futuro, sería tener un mejor control del sistema de depósito modificando la configuración y condiciones para lograr obtener películas en fase pura, además de mejorar la celda electroquímica usada donde la medición del oxígeno no se vea afectado por el ambiente y cambiar a otro tipo de tratamiento para mejorar la pureza del material, un tratamiento químico puede ser opción.

## 6. Referencias

1. Vázquez, A.L., *Desarrollo y perspectivas de energía renovable en México*. Economía Informa, 2015. **390**(Supplement C): p. 132-135.
2. *Ley general de cambio climático*. 2016, congreso de la Union
3. Li, Y. and J.Z. Zhang, *Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials*. Laser & Photonics Reviews, 2010. **4**(4): p. 517-528.
4. Chen, X., et al., *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6503-6570.
5. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
6. Aroutiounian, V.M., V.M. Arakelyan, and G.E. Shahnazaryan, *Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting*. Solar Energy, 2005. **78**(5): p. 581-592.
7. Zou, Z., et al., *Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst*. Nature, 2001. **414**(6864): p. 625-627.
8. Acar, C. and I. Dincer, *A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production*. 2015.
9. *The Plasmas and Nanomaterials Group, PLASNAMAT 2018*; Available from: <https://plasnamatunam.wordpress.com/>.
10. Elena A. Rozhkova, K.A., *From Molecules to Materials*. 1 ed. 2015: Springer International Publishing. VIII, 321.
11. Zhebo Chen, H.D., Eric Miller *Photoelectrochemical Water Splitting*. 1 ed. SpringerBriefs in Energy. 2013: Springer-Verlag New York. X, 126.
12. Osterloh, F.E., *Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(1): p. 35-54.
13. Hellman, A., *CHAPTER 10 Photoelectrochemical Water Splitting: A First Principles Approach*, in *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 266-288.
14. Nozik, A.J., *Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion*. Annual Review of Physical Chemistry, 1978. **29**(1): p. 189-222.
15. Banerjee, A., *Basics of Photoelectrochemical water splitting for Hydrogen Production*. 2015.
16. Masakazu Sugiyama, K.F., Shinichiro Nakamura, *Solar to Chemical Energy Conversion, in Theory and Application*. 2016. p. IX-489.
17. Wrighton, M.S., et al., *Photoassisted Electrolysis of Water by Irradiation of a Titanium Dioxide Electrode*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1975. **72**(4): p. 1518-1522.
18. Nozik, A.J., *Photochemical diodes*. Applied Physics Letters, 1977. **30**(11): p. 567-569.
19. Sato, S. and J.M. White, *Photodecomposition of water over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Chemical Physics Letters, 1980. **72**(1): p. 83-86.
20. Kuppuswamy, K. and G. Michael, *Cyclic Cleavage of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by Visible Light with Coupled Redox Catalysts*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1979. **18**(9): p. 701-702.
21. Iwase, A., H. Kato, and A. Kudo, *Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting*. Catalysis Letters, 2006. **108**(1): p. 7-10.

22. Berglund, S.P., et al., *Comprehensive Evaluation of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(12): p. 4231-4242.
23. Choi, Y.-H., et al., *p-Type CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by flux-mediated one-pot solution process with improved structural and photoelectrochemical characteristics*. Materials Letters, 2017. **188**(Supplement C): p. 192-196.
24. Hahn, N.T., et al., *Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Photocathodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(10): p. 6459-6466.
25. Park, H.S., C.-Y. Lee, and E. Reisner, *Photoelectrochemical reduction of aqueous protons with a CuO/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction under visible light irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(41): p. 22462-22465.
26. Henmi, C., *Kusachiite, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a New Mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan*. Vol. 59. 1995. 545-548.
27. Yamada, K., et al., *Three-Dimensional Antiferromagnetic Order and Anisotropic Magnetic Properties in Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>*. Vol. 60. 1991.
28. Cao, D., et al., *p-Type CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: an easily accessible photocathodic material for high-efficiency water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(23): p. 8995-9001.
29. Wang, M., et al., *N-type hedgehog-like CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hierarchical microspheres: Room temperature synthesis and their photoelectrochemical properties*. Vol. 17. 2015.
30. Gong, H., et al., *BiVO<sub>4</sub> photoanodes for water splitting with high injection efficiency, deposited by reactive magnetron co-sputtering*. 2016. **6**: p. 045108.
31. Park, Y., K.J. McDonald, and K.-S. Choi, *Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(6): p. 2321-2337.
32. Tolod, K., S. Hernández, and N. Russo, *Recent Advances in the BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges*. Catalysts, 2017. **7**(1): p. 13.
33. R. S. Roth, J.L.W., *Synthesis and Stability of Bismutotantalite, Stibiotantalite and Chemically Similar ABO<sub>4</sub> Compounds*. The American Mineralogist, 1963. **48**: p. 1349-1356.
34. Kudo, A., K. Omori, and H. Kato, *A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO<sub>4</sub> Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(49): p. 11459-11467.
35. Murcia-López, S., et al., *Tailoring Multilayered BiVO<sub>4</sub> Photoanodes by Pulsed Laser Deposition for Water Splitting*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(6): p. 4076-4085.
36. Jeong, S.Y., et al., *Enhanced Photocatalytic Performance Depending on Morphology of Bismuth Vanadate Thin Film Synthesized by Pulsed Laser Deposition*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(1): p. 505-512.
37. D. J. Payne, M.D.M.R., R. G. Egdell, A. Walsh, J. McNulty, K. E. Smith, and L. F. J. Piper, *The nature of electron lone pairs in BiVO<sub>4</sub>*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(42109106).
38. Alarcon-Llado, E., et al., *BiVO<sub>4</sub> thin film photoanodes grown by chemical vapor deposition*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(4): p. 1651-1657.
39. Abdi, F.F. and R. van de Krol, *Nature and Light Dependence of Bulk Recombination in Co-Pi-Catalyzed BiVO<sub>4</sub> Photoanodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(17): p. 9398-9404.
40. Thalluri, S.M., et al., *Chemically induced porosity on BiVO<sub>4</sub> films produced by double magnetron sputtering to enhance the photo-electrochemical response*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(27): p. 17821-17827.

41. Chen, L., et al., *Reactive Sputtering of Bismuth Vanadate Photoanodes for Solar Water Splitting*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(42): p. 21635-21642.
42. Pihosh, Y., et al., *Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanorods with ultimate water splitting efficiency*. 2015. **5**: p. 11141.
43. McDonald, K.J. and K.-S. Choi, *A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to a highly efficient porous BiVO<sub>4</sub> photoanode for solar water oxidation*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(9): p. 8553-8557.
44. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. 1998, Westwood, New Jersey, EE. UU.
45. Seshan, K., *Handbook of thin film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. Noyes publications ed. 2002, EE. UU.
46. Harsha, K.S.S., *Principles of vapor deposition of thin films* First ed, ed. Elsevier. 2006.
47. Rivera, O.L.D., *Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxidos ternarios de bismuto y niobio*. 2017, UNAM. p. 227.
48. Martin, P.M., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Third edition ed. 2010, UK: Elsevier Inc.
49. Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction* 2d ed ed. Addison-Wesley Pub. Co. Reading. Vol. Mass. 1978.
50. Hafner, B. *Scanning electron microscopy primer* Characterization Facility 2007 Noviembre 2017]; Available from: [http://www.charfac.umn.edu/sem\\_primer.pdf](http://www.charfac.umn.edu/sem_primer.pdf).
51. John F. Watts, J.W., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2003, England.
52. C. Richard Brundle, C.A.E.J., Shaun Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. surfaces, interfaces, thin films. 1992, EE. UU.
53. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. 20899 (2000).
54. M, F., *Optical properties of solids* ed. Oxford. 2007, Oxford, UK: Oxford University Press.
55. Deutsch, T.G., C.A. Koval, and J.A. Turner, III-V Nitride Epilayers for Photoelectrochemical Water Splitting: GaPN and GaAsPN. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(50): p. 25297-25307.
56. Mark E. Orazem, B.T., *Electrochemical Impedance Spectroscopy* 1ed. The ECS Series of Texts and Monographs. 2008.
57. Allen J. Bard, L.R.F., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000, New York
58. Memming, R., *Semiconductor Electrochemistry*. 2001, Weinheim.
59. Le Formal, F., et al., *Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers*. Chemical Science, 2011. **2**(4): p. 737-743.
60. Dutoit, E.C., et al., *Investigation on the frequency-dependence of the impedance of the nearly ideally polarizable semiconductor electrodes CdSe, CdS and TiO<sub>2</sub>*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1975. **79**(12): p. 1206-1213.
61. Gomez, C.L., O. Depablos-Rivera, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, A. Zeinert, M. Lejeune, S. Charvet, P. Barroy, E. Camps y S.E. Rodil, *Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases*. Thin Solid Films, 2015. **578**: p. 103-112.
62. Teppo, O., J. Niemelä, and P. Taskinen, *An assessment of the thermodynamic properties and phase diagram of the system Bi-Cu*. Thermochemica Acta, 1990. **173**: p. 137-150.
63. Persson, K.A.a.W., Bryn and Lazic, Predrag and Ceder, Gerbrand, *Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states*. Phys. Rev. B, 2012. **85**(23): p. 235438, 12.

64. Kang, D., et al., *Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ag-Doped CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocathodes*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(12): p. 4331-4340.
65. Berglund, S.P., et al., *Screening of transition and post-transition metals to incorporate into copper oxide and copper bismuth oxide for photoelectrochemical hydrogen evolution*. Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(13): p. 4554-65.
66. Sharma, G., et al., *Electronic structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(8): p. 2936-2942.
67. Zamfirescu, C., I. Dincer, and G.F. Naterer, *Analysis of a photochemical water splitting reactor with supramolecular catalysts and a proton exchange membrane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(17): p. 11273-11281.
68. Cooper, J.K., et al., *Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(6): p. 2969-2974.
69. Rettie, A.J.E., et al., *Combined Charge Carrier Transport and Photoelectrochemical Characterization of BiVO<sub>4</sub> Single Crystals: Intrinsic Behavior of a Complex Metal Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(30): p. 11389-11396.
70. Govindaraju, G.V., et al., *Methods for Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Characterization for Photoelectrodes*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(1): p. 355-370.
71. Persson, K.A., et al., *Prediction of solid-aqueous equilibria: Scheme to combine first-principles calculations of solids with experimental aqueous states*. Physical Review B, 2012. **85**(23): p. 235438.

## Apéndice

### Búsqueda de zona uniforme para el depósito

Los espesores del cuprato de bismuto reportados en la Tabla 10 corresponden a mediciones a lo largo de los 1.5 cm de ancho del sustrato. Puede observarse que en algunas muestras, entre los extremos y el centro hay variaciones de espesor superiores al 10 %, lo cual consideramos se puede mejorar. Por esto se repetirán los depósitos seleccionando una zona del portasustrato donde el espesor del depósito sea más uniforme.

Tabla 10. Espesores a distintos tiempos de depósito.

MUESTRA	Tiempo [min]	ESPEORES [NM]	
		1er. FTO	2do.FTO
BICUO-12	15	139, 101, 163, 148, 157	
BICUO-13	20	344, 300, 267, 161, 164, 119	
BICUO-14	25	sin TT 253, 255, 275, 272	TT 260, 258, 243, 266
BICUO-15	30	sin TT 241 a 367	TT 286, 294, 230, 249
BICUO-16	35		TT 333. 306, 310, 319
BICUO-17	5	Sobre Si 62, 87, 72, 84	
BICUO-18	41.5	342, 320, 246, 171, 224	260, 256, 252, 303, 222, 232
BICUO-19	27.7	216, 203, 200, 173	185, 150, 198, 215, 246, 195

En cada depósito se introdujeron 4 sustratos 2 FTO's y se tuvo control de la posición de estos llamándolos fto 1 y fto2, y sílice fundida y un pedazo de silicio.

Se llevó a cabo un depósito de prueba sobre un pedazo de silicio de 6 cm con escalón, para buscar una zona donde el espesor fuera homogéneo. Se encontró lo siguiente, ver Figura 83, además se hicieron las mediciones del escalón lo cual se muestra en la Figura 84.

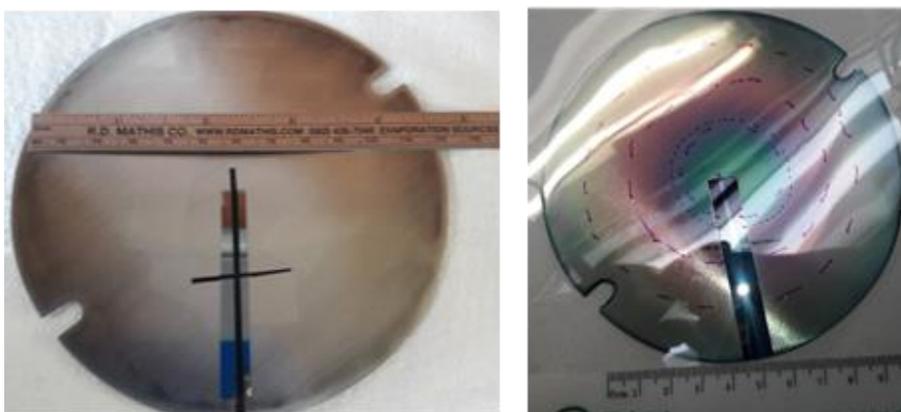


Figura 83. Imágenes de cómo se colocó el pedazo de silicio para la búsqueda de una zona con espesor homogéneo.

En la Figura 83 se muestran dos imágenes correspondientes al silicio sobre el portasustrato sin depósito y con depósito, se midieron los espesores a lo largo y ancho del silicio, se observan anillos de diferentes colores debido a las variaciones de los espesores, tales anillos y espesores correspondientes se muestran en la siguiente Figura 84.

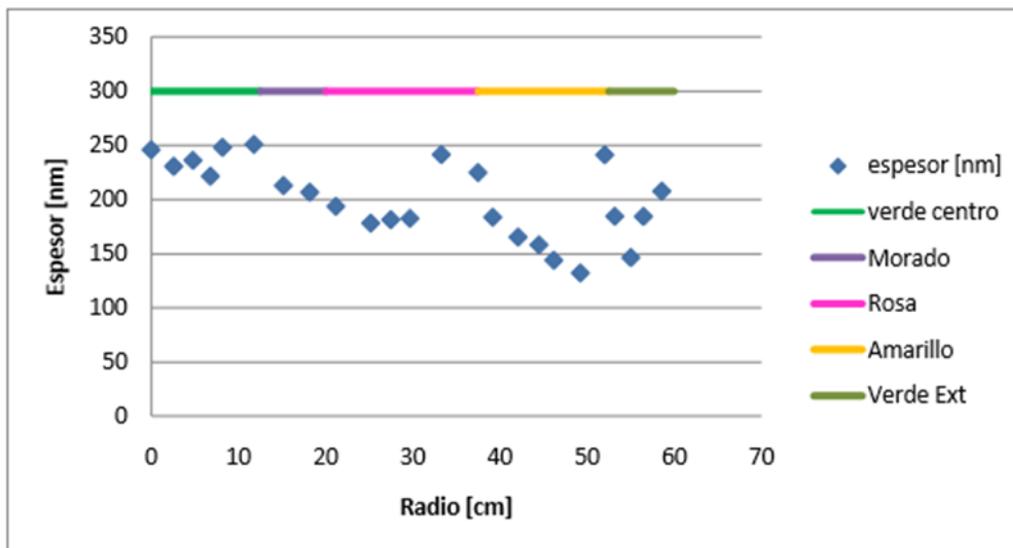


Figura 84. Espesores sobre silicio.

Una vez establecida la zona con menores variaciones de espesor alrededor de los 2.5 cm se procedió a hacer más depósitos que se presentan a continuación.

Tabla 11. Espesores a distintos tiempos de depósitos, una vez optado una mejor zona de depósito.

MUESTRA	tiempo [min]	ESPESORES [NM]		
		1er. FTO	2do. FTO	3er. FTO
BICUO-15-2	30	Sin TT 198, 184, 177	Sin TT 177, 194, 222, 220, 255	Sin TT 175, 141, 164, 155
BICUO-16-2	35	TT 338, 320, 319, 315, 313	TT 245, 274, 310, 312	TT 368, 269
BICUO-18-2	46.7	352, 334, 291, 328	281, 266, 295, 316	
BICUO-19-2	28	212, 202, 179, 205, 151, 183, 185		

Se hicieron más depósitos, ya que aún con una buena zona hallada los espesores seguían sin ser del todo uniformes sobre los FTO, como se observó parte del problema es debido a la forma del platillo que ya por uso tiene algunos dobleces que provocan desviaciones al momento del depósito. Finalmente en la Tabla 12 se presentan más muestras ya con mejores espesores.

Tabla 12. Espesores de los distintos tiempos depositados, una vez optado una mejor zona de depósito.

MUESTRA	tiempo [min]	ESPESORES [NM]	
		1er. FTO	2do. FTO
BICUO-15-3	30	191, 188, 177, 160, 157	211, 221, 214, 224, 217, 227, 226
BICUO-16-3	35	277, 259, 232, 227, 275	
BICUO-18-3	45	353, 294, 302, 261, 263	335, 304, 261, 319, 336, 345, 350