



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**Preparación y caracterización de la
heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ para su
aplicación en la fotoelectrólisis**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero en Energías Renovables

P R E S E N T A

Matías Mata de Riquer

DIRECTOR DE TESIS

Arturo Fernández Madrigal



Temixco, Mor., a 3 de junio 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

Secretario: Dr. Arturo Fernández Madrigal

Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

1^{er} Suplente: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

2^{do} Suplente: Dr. Baudel Lara Lara

Lugar donde se realizó la tesis: IER-UNAM Temixco, Morelos.

Tutor de Tesis:

Dr. Arturo Fernández Madrigal

Dedicatorias

A mis padres: José Alberto Mata Alpuche e Irma Adela Riquer González
por su apoyo y motivación incondicional

•

A mi familia y amigos más cercanos
por impulsar mi superación personal y profesional

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por el acompañamiento que me han dado durante todo el proceso educativo que hoy culmina con este trabajo de tesis, por mantenerse a mi lado con paciencia y emoción ante cada paso. A mi padre por motivarme a echar a volar la imaginación y los sueños, a mi madre por la practicidad de aterrizarlos y hacerlos realidad.

Agradezco a mi asesor: Dr. Arturo Fernández Madrigal por su accesibilidad, sus enseñanzas y la confianza que depositó en mí al iniciar este proyecto. Por escuchar mi opinión y darme la libertad de decisión para el desarrollo de la investigación. Por último, por sus consejos para hacerme crecer como profesional.

A los investigadores que revisaron mi tesis y me permitieron mejorar aspectos que no había logrado ver: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy, Dr. Baudel Lara Lara, Dra. Hailin Zhao Hu y Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos.

Agradezco a la M. C. Ma. Luisa Ramón García por el apoyo y asesoramiento en las mediciones de XRD, al M. C. José Campos Álvarez por el tiempo dedicado a la caracterización con el SEM y EDS, al departamento de materiales solares especialmente a la Ing. Diana Eréndira Lara Llanderal por el tiempo que dedicaron a asesorarme en la caracterización óptica y crecimiento de los materiales.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo otorgado. Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por el uso de instalaciones y todas las facilidades para el desarrollo del proyecto de investigación.

Índice general

Índice general	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vi
Resumen.....	vii
Abstract	viii
Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Resumen	3
1.2 Antecedentes del hidrógeno.....	3
1.3 Generalidades de la producción de hidrógeno	5
1.3.1 Hidrógeno a partir de fuentes renovables	7
1.4 Introducción a la fotoelectrólisis del agua	9
1.4.1 Electrólisis del agua	9
1.5 Principios de la fotoelectrólisis	12
1.5.1 Proceso fotoelectroquímico de separación del agua	12
1.5.2 Electrónica del estado sólido: Unión p-n	15
1.5.3 Interfaz semiconductor/electrolito	19
1.5.4 Características en la iluminación	22
1.5.5 Fotocátodo con la heteroestructura p-n.....	23
1.5.6 Definiciones de eficiencia en el campo de la fotoelectrólisis	23
1.6 Condiciones en la formación de celdas electroquímicas para la producción de hidrógeno...27	
1.7 Objetivos y alcance del proyecto.....	28

2	Metodología.....	29
2.1	Resumen	29
2.2	Marco teórico de los equipos de caracterización del fotoelectrodo.....	30
2.2.1	Difracción de rayos X	30
2.2.2	Microscopio electrónico de barrido	30
2.2.3	Espectrofotómetro VIS-NIR.....	31
2.2.4	Potenciostato	33
2.3	Curva de crecimiento, determinación de la temperatura y duración óptimas para el depósito de In_2S_3 35	
2.4	Caracterización del depósito de In_2S_3 mediante métodos ópticos, estructurales y morfológicos 35	
2.4.1	Difracción de Rayos-X	35
2.4.2	Transmitancia, Reflectancia y Absortancia.....	36
2.4.3	Espesor.....	36
2.5	Formación de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$, análisis de composición y Difracción de Rayos-X 36	
2.5.1	Análisis de composición	37
2.5.2	Difracción de rayos-X	37
2.5.3	Cálculo de la brecha de energía.....	38
2.6	Formación del electrodo	39
2.7	Medición de área.....	39
2.7.1	Alineación del electrodo en el escáner	40
2.7.2	Procedimiento para determinar el área	40
2.7.3	Procesar la imagen en ImageJ	40
2.8	Aplicación de la técnica de electrodeposición de platino a las muestras y su correspondiente análisis de propiedades.....	41
2.9	Fotorespuesta.....	42

3	Análisis de resultados.....	43
3.1	Resumen	43
3.2	Resumen de abreviaturas	43
3.3	Preparación de soluciones para la formación de la película In_2S_3	44
3.4	Formación y análisis de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$	45
3.4.1	Curva de crecimiento del In_2S_3	45
3.4.2	Espesor	46
3.4.3	Propiedades ópticas de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$	47
3.4.4	Determinación experimental de la brecha de energía	50
3.4.5	Propiedades estructurales de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$	52
3.4.6	Propiedades morfológicas de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$	53
3.5	Formación y análisis de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ y electrodeposición de Pt	56
3.5.1	Propiedades estructurales de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$	57
3.5.2	Propiedades morfológicas de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$	58
3.5.3	Depósito de platino a las muestras con la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$	62
3.6	Caracterización, análisis y comparación mediante fotorespuesta de las películas: Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$; Vidrio/ $\text{Mo}/p\text{-CuGaSe}_2/n\text{-In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$; Vidrio/ $\text{CuGaSe}_2/\text{Pt}$ en diferentes pH 66	
3.6.1	Análisis de fotorespuesta en pH 4	67
4	Conclusiones.....	71
4.1	Caracterización de las películas de In_2S_3 y CuGaSe_2	71
4.2	Película de Pt	72
4.3	Fotorespuesta	72
4.4	Trabajo a futuro	72
	Bibliografía.....	73

Índice de figuras

Figura 1.1 Transición global del sistema energético, fuente: Adaptada de (Herfner, 2002).	5
Figura 1.2 Matriz actual de la materia prima para la producción de hidrógeno. (Tatiane da Silva Veras, 2016).	6
Figura 1.3 Métodos de producción de hidrógeno mediante fuentes renovables. (Pavlos Nikolaidis, 2017).	7
Figura 1.4 Producción de hidrógeno mediante métodos solares y su utilización.	8
Figura 1.5 Estructura de bandas de un fotocátodo tipo-p para la separación de agua mediante fotoelectrólisis. Se ilustran, los requerimientos energéticos asociados con los aspectos termodinámicos mínimos para la división de la molécula de agua. (Zhebo Chen, 2013).	13
Figura 1.6 Diagrama de bandas de energía de un semiconductor intrínseco, tipo-p y tipo-n.	16
Figura 1.7 a) Diagrama de bandas de energía de la unión p-n de dos semiconductores en equilibrio; b) zona de agotamiento y distribución de cargas.	17
Figura 1.8 Diagrama de bandas de la unión p-n bajo iluminación solar, mostrado el fotopotencial utilizable mediante un nivel de separación quasi-Fermi. Donde Φ_{ph} es el fotopotencial y VOC es el voltaje a circuito abierto. (Vayssieres, 2009).	18
Figura 1.9 Diagrama del desdoblamiento de bandas en la interfaz semiconductor-electrolito. a) Para un semiconductor tipo-n; b) Para un semiconductor tipo-p. (Craig A. Grimes, 2008).	20
Figura 1.10 Distribución de la energía de electrones en la interfaz del semiconductor y el electrolito redox para dos sistemas en equilibrio. a) Semiconductor tipo-n; b) Semiconductor tipo-p. (Craig A. Grimes, 2008).	21
Figura 1.11 Estructura de bandas de un fotocátodo tipo-p para separación de agua mediante fotoelectrólisis. Se ilustran, los requerimientos energéticos asociados con los aspectos termodinámicos mínimos para la división de la molécula de agua, los sobrepotenciales para las reacciones de evolución de hidrógeno (HER) y oxígeno (OER), y el fotovoltaje. Adaptada de (Zhebo Chen, 2013).	22
Figura 1.12 Diagrama de bandas de la heteroestructura en contacto con el electrolito redox	23
Figura 2.1 Esquema de la metodología empleada en el presente trabajo de investigación.	29
Figura 2.2 Diagrama general del proceso de cronopotenciometría. (BioLogic, 2015).	34
Figura 2.3 Evidencias de la manufactura de los electrodos. a) Alambre de cobre con espiral para expandir el área; b) Pintura de plata recubriendo el alambre y la interfaz con la muestra; c) Presentación final de los electrodos después del secado de la resina.	39
Figura 2.4 Configuración del método de dos electrodos en la celda electroquímica, adaptada de (Zhebo Chen, 2013).	41
Figura 2.5 Configuración de tres electrodos para la prueba de fotorespuesta, adaptada de (Zhebo Chen, 2013).	42

Figura 3.1 Solución para la formación de In_2S_3	44
Figura 3.2 Evidencias del depósito: a) Etapa inicial de depósito, cuatro vidrios del lado izquierdo y cuatro TEC 7 del lado derecho, sumergidos en la solución que forma In_2S_3 , dentro de un contenedor para regular la temperatura, b) Etapa final, en la que se observa el depósito en diferentes tiempos de exposición.....	45
Figura 3.3 Gráficas de espesor en diferentes substratos: a) Muestra A; b) Muestra C.	46
Figura 3.4 Comportamiento de la transmitancia en función de la longitud de onda (VIS-IR) en las muestras: a) A y B depositadas sobre TEC 7; b) C depositada sobre vidrio.	47
Figura 3.5 Comportamiento de la reflectancia en función de la longitud de onda (VIS-IR) en las muestras: a) A y B depositadas sobre TEC 7; b) C depositada sobre vidrio.	48
Figura 3.6 Comportamiento de la absortancia en función de la longitud de onda (VIS-NIR) en las muestras: a) A y B depositadas sobre TEC 7; b) C depositada sobre vidrio.	49
Figura 3.7 Coeficiente de absorción (α) Vs Energía del fotón ($h\nu$) para las muestras A, B y C.....	50
Figura 3.8 Brecha de energía directa, $(\alpha h\nu)^2$ Vs Energía del fotón, $h\nu$ de las muestras depositadas en diferentes substratos: a) A y B en TEC 7; b) C en vidrio.....	51
Figura 3.9 Espectro de difracción de rayos-X para las muestras en diferentes substratos: a-b) A y B depositadas en TEC 7; c) C depositada en vidrio; d) A, B y C desfasadas en el eje “y”.....	52
Figura 3.10 Micrografías del depósito de In_2S_3 en las muestras A (a-b), B (c-d) y C (f-g), de las cuales A y B están depositadas en TEC 7 y C en vidrio. Las imágenes (a, c, f) están a $500\ \mu\text{m}$ (X100) y las (b, d, g) están a $20\ \mu\text{m}$ (X2000), realizadas a un voltaje de barrido de 16 kV.....	53
Figura 3.11 Diagrama de bandas de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ y la interfaz con el electrolito.....	56
Figura 3.12 Espectro de difracción de rayos-X para las muestras con la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ desfasadas en el eje “y”.....	57
Figura 3.13 Micrografías de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ en las muestras 11a (a-b), 12a (c-d), 21a (f-g), 22 5 (h-i), 33a (j-k), el substrato es vidrio. Las imágenes (a, c, f, h, j) están a $500\ \mu\text{m}$ (X100) y las (b, d, g, i, k) están a $20\ \mu\text{m}$ (X2000), realizadas a un voltaje de barrido de 16 kV.....	59
Figura 3.14 Configuración de dos electrodos en la celda electrolítica para el electrodeposición de platino.....	62
Figura 3.15 Micrografías de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ después del depósito de Pt en las muestras 11a(a) y 33a(b). Las imágenes están a $500\ \mu\text{m}$	64
Figura 3.16 Configuración de tres electrodos para el análisis mediante fotorespuesta.	66
Figura 3.17 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$ en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) In_2S_3 A; b) In_2S_3 B.....	67
Figura 3.18 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura vidrio/ $\text{Mo}/\text{CuGaSe}_2/\text{Pt}$ en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) CGS A; b) CGS B.....	68
Figura 3.19 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura Vidrio/ $\text{Mo}/\text{p-CuGaSe}_2/\text{n-In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$ en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) 11a; b) 12a; c) 33a.....	69
Figura 3.20 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura Vidrio/ $\text{Mo}/\text{p-CuGaSe}_2/\text{n-In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$ en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) 21a; b) 22 5.....	70

Índice de tablas

Tabla 3.1. Resumen de abreviaturas para todas las muestras y la técnica empleada en su crecimiento	43
Tabla 3.2. Concentración y cantidad de reactivos	44
Tabla 3.3. Análisis composicional de la muestra A para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material.....	54
Tabla 3.4. Análisis composicional de la muestra B para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material.....	54
Tabla 3.5. Análisis composicional de la muestra C para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material.....	55
Tabla 3.6. Análisis composicional de la muestra 11a para: una región de la superficie y un cúmulo de material.....	59
Tabla 3.7. Análisis composicional de la muestra 12a para: una región de la superficie y un cúmulo de material.....	60
Tabla 3.8. Análisis composicional de la muestra 21a para: una región de la superficie y un cúmulo de material.....	60
Tabla 3.9. Análisis composicional de la muestra 22 5 para: una región de la superficie y un cúmulo de material.....	60
Tabla 3.10. Análisis composicional de la muestra 33a para: una región de la superficie y un cúmulo de material.....	61
Tabla 3.11. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras 31 y 3a	63
Tabla 3.12. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras 11a, 12a y 33a..	63
Tabla 3.13. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras 21a y 22 5	64
Tabla 3.14. Relación de las propiedades de cada muestra con el crecimiento de Pt en la película ..	65

Resumen

La fotoelectrólisis es un proceso que permite la producción de hidrógeno de forma directa, empleando la radiación solar para descomponer la molécula del agua. Esto representa una gran ventaja desde el punto de vista ambiental, ya que la energía necesaria para realizar la descomposición de la molécula del agua proviene del sol, y no de una fuente como los hidrocarburos. Los dispositivos que permiten realizar dicha descomposición generalmente se construyen de la unión de uno o más semiconductores, del tipo n o p . Los valores de brecha de energía adecuados para realizar dicha descomposición van desde 1.68 hasta 2 eV. Con materiales con brecha de energía en el rango mencionado es posible construir dichas heteroestructuras cuya eficiencia puede alcanzar hasta el 30%. Es posible elaborar diversas combinaciones de estructuras duales, con las cuales es posible mejorar la estabilidad de los materiales que se utilicen y de esta manera alcanzar mejores eficiencias. En este trabajo de tesis se ha escogido la estructura Vidrio/Mo/ p -CuGaSe₂/ n -In₂S₃/Pt cuyo espesor fue de 1.62 μm y las brechas de energía para los materiales CuGaSe₂ y In₂S₃ fueron de 1.8 y 2.6 eV respectivamente, mostrando estabilidad en un medio ácido de pH 4, donde la fotorespuesta se encontró a un voltaje de -0.45 V con intervalos de corriente de -0.1 a -0.6 mA. Haciendo énfasis en el depósito de platino se alcanzó un porcentaje de concentración atómico cercano a 1% lo que ayuda a aumentar la conductividad en la superficie de los fotoelectrodos. Se considera que dicha estructura permitirá realizar la fotoelectrólisis del agua, produciendo hidrógeno mediante la iluminación de esta con radiación solar.

Abstract

Photoelectrolysis is a process that allows the production of hydrogen directly, using solar radiation to break down the water molecule. This represents a great advantage from the environmental point of view, since the energy necessary to carry out the decomposition of the water molecule comes from the sun, and not from a source such as hydrocarbons. The devices that allow such decomposition are generally constructed from the union of one or more semiconductors, of type *n* or *p*. The energy gap values suitable to perform said decomposition range from 1.68 to 2 eV. With materials with energy gap in the aforementioned range it is possible to build such heterostructures whose efficiency can reach up to 30%. It is possible to elaborate different combinations of dual structures, with which it is possible to improve the stability of the materials used and thus achieve better efficiencies. In this thesis the structure Glass/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃/Pt was chosen, which obtained a thickness of 1.62 μm and the energy gaps for the materials CuGaSe₂ and In₂S₃ were 1.8 and 2.6 eV respectively, showing the best stability in an acid medium of pH 4, where the photoresponse was found at a voltage of -0.45 V with current intervals of -0.1 to -0.6 mA. Emphasizing the deposition of platinum, an atomic percentage close to 1% was reached, which helps to increase the conductivity on the surface of the photoelectrodes. It is considered that this structure will allow the photoelectrolysis of water, producing hydrogen by illuminating it with solar radiation.

Introducción

La energía es un elemento clave que ha permanecido presente a lo largo de la historia del hombre, que gracias a sus descubrimientos ha logrado satisfacer las necesidades de su sociedad y conducirla hacia un desarrollo progresivo. Sin embargo, con el pasar del tiempo, el crecimiento poblacional condujo a la urbanización, misma que provocó un impulso en el desarrollo industrial y en consecuencia en la demanda energética. Desde el siglo XIX se empezaron a relacionar íntimamente tres elementos que giran en torno a la energía, estos son: la economía, la sociedad y la naturaleza. Los efectos negativos en la naturaleza como es el calentamiento global comenzaron con la demanda energética que la sociedad exigía a una economía basada únicamente en las fuentes convencionales de energía, es decir, los hidrocarburos.

En función de dar alternativas para la diversificación de la matriz energética, gobiernos y organizaciones de todo el mundo tomaron la iniciativa para promover el uso de los recursos energéticos no limitados como lo es el sol, el viento, las mareas y entre otros, que han sido empujados en menor medida en cuanto al abasto energético. De esta forma la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) planteó un cambio urgente en el sector energético, debido a la necesidad de disminuir la generación de gases de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés) y en menor medida por el incremento en los precios y el declive de las reservas de petróleo, dando hincapié a la expresión adoptada por la compañía automotriz General Motors en 1970 “Economía del Hidrógeno” utilizada para definir un nuevo modelo económico basado en el hidrógeno como fuente de energía.

El hidrógeno es denominado un vector energético, es decir, tiene que ser extraído a partir de otras materias primas, para ello se tiene que invertir una porción de energía, actualmente más del 90% del hidrógeno producido es a través de combustibles fósiles; sin embargo, tomando en cuenta la propuesta de un nuevo modelo energético basado en el hidrógeno como combustible, es de vital importancia considerar las ventajas de las fuentes renovables a favor de la producción limpia del vector en cuestión.

Existen tres diferentes clases que suministran la mencionada energía primaria para la producción de hidrógeno: la nuclear, los combustibles fósiles y las energías renovables. Dentro de las energías renovables el sol es la más importante; engloba tres formas de producción: los procedimientos biológicos, la descomposición térmica y la electrólisis del agua. Este último proceso se considera el más amigable con el ambiente, consiste básicamente en descomponer la molécula de agua en sus elementos constituyentes (hidrógeno y oxígeno). Esta investigación se enfoca en el concepto de la fotoelectrólisis, el cual tiene su fundamento en el proceso antes mencionado. El concepto de fotoelectrólisis tiene origen en 1972 cuando Fujishima y Honda (A. Fujishima, 1972) demostraron que un semiconductor con las propiedades adecuadas sumergido en un electrolito acuoso, al ser iluminado con luz solar puede transformar la energía del fotón en energía electroquímica la cual puede descomponer directamente la molécula de agua. El esfuerzo realizado desde entonces ha tenido un impacto positivo en el avance tecnológico sobre las técnicas y la elaboración de materiales que ha logrado alcanzar eficiencias hasta del 30%.

En el presente trabajo de investigación se enfocó en la construcción de fotoelectrodos basados en la estructura Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃/Pt la cual da una alternativa en cuestión de materiales, tomando las propiedades de cada semiconductor para lograr la generación de hidrógeno mediante la iluminación solar. Para la construcción de la heteroestructura mencionada, se depositó In₂S₃ mediante el proceso de baño químico sobre la película Vidrio/Mo/CuGaSe₂ previamente preparada mediante la técnica de evaporación reactiva, el fotoelectrodo fue terminado cuando se añadió un depósito de platino mediante pulsos controlados de corriente (cronopotenciometría).

El contenido de esta tesis se divide en cuatro capítulos. El capítulo 1 desarrolla los antecedentes del proyecto. El capítulo 2 contiene la metodología y los equipos utilizados en la construcción y caracterización del fotoelectrodo. El capítulo 3 se enfoca en los resultados de la investigación y su análisis en cada una de las etapas del proyecto, desde la construcción de cada elemento hasta el resultado final del fotoelectrodo. El capítulo 4 corresponde a las conclusiones que nos deja el proyecto y las oportunidades que se podrían considerar en un trabajo futuro.

1 Antecedentes

1.1 Resumen

Dentro de este capítulo se describen los antecedentes que han impulsado el desarrollo tanto teórico como práctico sobre la generación de hidrógeno, especialmente mediante la fotoelectrólisis, misma que surge como tal a partir del trabajo de investigación de Fujishima y Honda en 1972 (A. Fujishima, 1972) aprovechando las propiedades estructurales del TiO_2 que permiten alta estabilidad en la transformación de la energía, posteriormente se han adaptado diversos compuestos como son: CdS , PbS , SnO_2 , SiO_2 , entre otros, para mejorar la eficiencia y evolución de los materiales. Por ejemplo, Lai y Sreekantan (Chin Wei Lai, 2013) encontraron que la unión de WO_3 con TiO_2 facilita la separación de cargas y promueve la respuesta a la luz. Diversas modificaciones en la construcción de los fotoelectrodos para muchos compuestos fueron analizadas, dentro de esta investigación se tomaron los semiconductores CuGaSe_2 y In_2S_3 debido a que al unir sus propiedades electroquímicas entran dentro de la brecha de energía establecida para producir la fotoelectrólisis. Investigaciones como la de O.A. Castelo (Gonzalez, 2012) demuestran que las propiedades del In_2S_3 son apropiadas en cuanto a energía; sin embargo, la forma de crecimiento de la película puede afectar la respuesta en la interfaz con el electrolito. Basados en el trabajo de Raymond N. Dominey (Raymond, 1982) quien demuestra que las películas de Si al ser platinizadas muestran mucho mejores propiedades eléctricas, entre ellas el aumento de la conductividad al ser iluminadas.

La formación de la estructura Vidrio/Mo/*p*- CuGaSe_2 /*n*- In_2S_3 /Pt da una alternativa limpia al proceso de producción de hidrógeno, buscando el aumento de la eficiencia mediante la unión p-n de dos materiales que comparten propiedades en sus brechas de energía que podrían fomentar el proceso de electrólisis.

1.2 Antecedentes del hidrógeno

Aproximadamente en el año 1500 el alquimista Paracelso notó la flamabilidad en las burbujas que formaba la mezcla de metales y ácido sulfúrico, mismo hecho que comprobó el científico Robert Boyle en 1671. No fue hasta 1766 que Henry Cavendish profundizó el tema hasta encontrar la diferencia con

otros gases ya conocidos, haciendo oficial el descubrimiento del nuevo elemento que Antoine Lavoisier nombró hidrógeno, haciendo referencia a la generación de agua posterior a su combustión.

El hidrógeno antes de considerarse el combustible del futuro forma parte de una extensa cadena de aplicaciones en la industria, involucrando la síntesis de amoníaco como fertilizante (proceso Haber-Boch), síntesis de ciclohexano y metanol los cuales forman parte de la producción de plásticos y una gran cantidad de productos farmacéuticos. También se usa para remover azufre de los combustibles durante el proceso de refinación del petróleo. Es un elemento esencial para la vida por lo que está presente en la mayoría de las moléculas de los organismos vivos; sin embargo, la molécula de hidrógeno en la atmósfera no tiene ningún rol particular, y por lo general se encuentra junto con oxígeno, nitrógeno y carbón (Royal Society of Chemistry, 2018).

Como la electricidad, el hidrógeno es un portador de energía, puede usarse en un amplio rango de aplicaciones en cualquier sector de la economía: transporte, energía, industria y residenciales. El hidrógeno puede convertirse en electricidad mediante celdas de combustible, un dispositivo electroquímico que produce electricidad mediante un proceso inverso a la electrólisis. Dicho dispositivo puede escalarse para utilizarse en pequeñas o grandes aplicaciones. En beneficio de su implementación, los únicos productos de las celdas de combustible son calor y agua. Utilizar el hidrógeno para regular la demanda de electricidad es una alternativa para equilibrar el sistema de abasto tradicional, esto lograría marcar el inicio de una dependencia para la estabilidad energética.

El hidrógeno puede producirse de dos formas: en unidades de producción masiva o de forma descentralizada, es decir, en el sitio de consumo. Este último sistema aumentaría la eficiencia del uso de energía al disminuir el transporte del combustible (tomando en cuenta que el almacenamiento y transporte de hidrógeno es costoso y complejo). La producción actual de hidrógeno representa alrededor del 2% de la demanda de energía primaria (Nikolaidis, 2017), no obstante, dicha producción se realiza en su mayoría a partir de combustibles fósiles. El avance tecnológico de las últimas décadas ha logrado establecer panoramas de producción de hidrógeno mucho más limpios, haciendo uso de los recursos renovables como es el sol. Estos avances son muy importantes para la implementación del hidrógeno como combustible ya que permiten establecer alternativas para sustituir la utilización de los hidrocarburos.

1.3 Generalidades de la producción de hidrógeno

Se espera que para el año 2080 el hidrógeno sea responsable del 90% de la generación de energía; sin embargo, su producción acabará de ser completamente limpia para el año 2050 (da Silva Veras, 2016). En la figura 1.1 se muestra que los combustibles líquidos y gases fueron creciendo durante el siglo XIX mientras que los sólidos como la madera y el carbón decayeron. Actualmente el gas natural es uno de los combustibles más utilizados incluso para la producción de hidrógeno. No obstante, la necesidad de disminuir los efectos colaterales de la quema de combustibles fósiles nos orienta a sustituirlos de manera paulatina por otros mucho más “amigables” como es la combinación de las energías renovables y el hidrógeno.

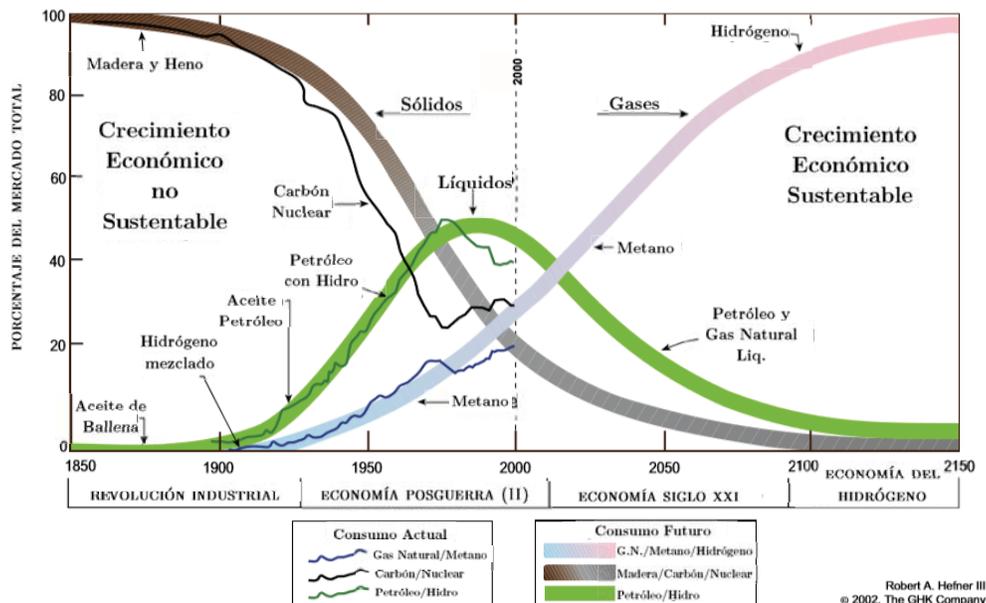


Figura 1.1 Transición global del sistema energético, fuente: Adaptada de (Herfner, 2002).

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante en el universo, es inodoro y no tóxico. Tiene el contenido energético con relación a la masa más alto de los combustibles convencionales (2.75 veces mayor que la gasolina). No obstante, considerando que el hidrógeno es un vector energético, es decir, un portador de energía, no se encuentra en estado libre en la naturaleza, es necesario emplear fuentes de energía como: combustibles fósiles, energías renovables, energía nuclear y electrólisis del agua, para lograr su extracción. Desafortunadamente como se muestra en la figura 1.2 en la actualidad es producido en su mayoría a partir del reformado de metano, petróleo y nafta, la gasificación de carbón y en mucho menor disposición mediante la electrólisis del agua.

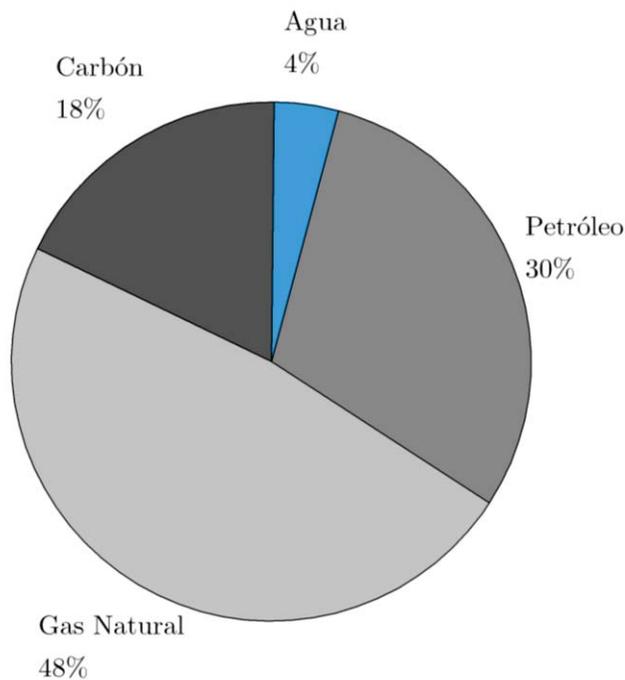


Figura 1.2 Matriz actual de la materia prima para la producción de hidrógeno. (da Silva Veras, 2016).

A pesar de que los hidrocarburos son la fuente principal de producción de hidrógeno, los esfuerzos por consumir alternativas limpias que en un futuro tengan la capacidad de sustituir el actual modelo de producción han tenido un incremento en la última década.

1.3.1 Hidrógeno a partir de fuentes renovables

El hidrógeno se produce actualmente mediante dos formas: combustibles fósiles y fuentes renovables. La figura 1.3 muestra las formas de producción mediante fuentes renovables según (Nikolaidis, 2017), que actualmente se dividen en dos principales ramas: la biomasa y la separación de la molécula del agua. En cuanto a la biomasa utilizada como fuente primaria de energía, se pueden subdividir dos categorías: los procesos termoquímicos y biológicos. Dentro de la rama de los termoquímicos se tienen cuatro procesos básicos: pirólisis, gasificación, combustión y licuefacción. En cuanto a los procesos biológicos se tienen: biofotólisis, fermentación sin luz y fotofermentación. Por otro lado, se tiene la separación de la molécula de agua, la cual se divide en tres procesos básicos: electrólisis, fotólisis y termólisis.

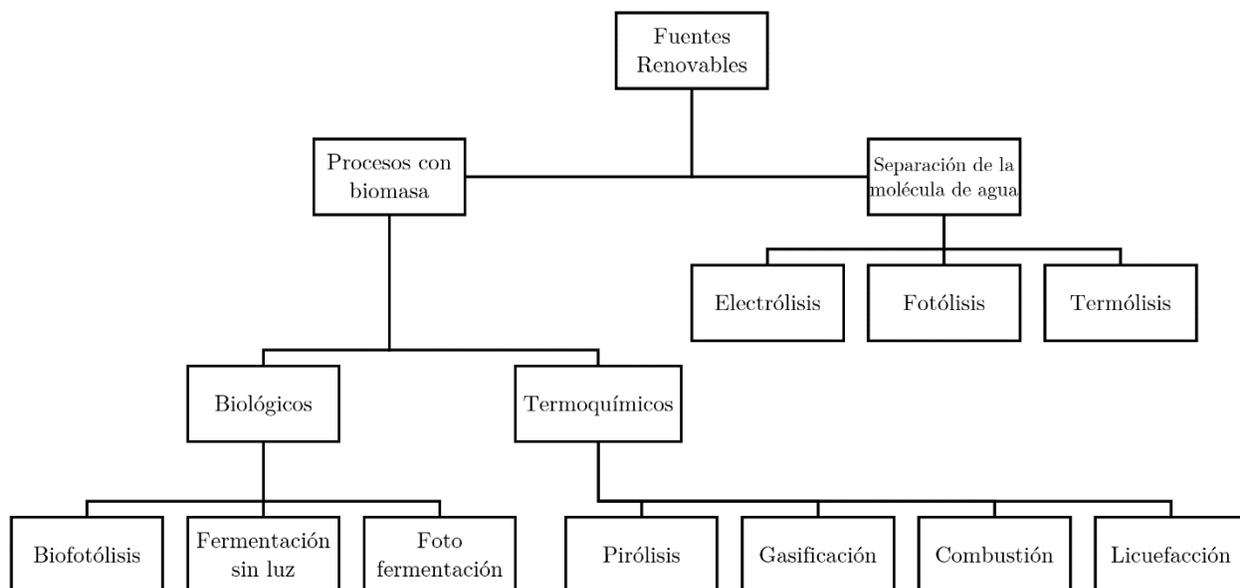


Figura 1.3 Métodos de producción de hidrógeno mediante fuentes renovables. (Nikolaidis, 2017).

El presente trabajo se enfoca en la separación de la molécula del agua mediante fotoelectrólisis, proceso que deriva del aprovechamiento del sol como recurso renovable y del agua como materia prima. En cuanto a las técnicas que involucran al sol como fuente de energía para la producción de hidrógeno son: la energía solar térmica, la solar fotovoltaica, la fotoelectrólisis, la biofotólisis y la solar termoquímica. De estas últimas la fotovoltaica, la fotoelectrólisis y la biofotólisis se clasifican como aplicaciones de baja temperatura, mientras que la termólisis y los ciclos termoquímicos se consideran aplicaciones de alta temperatura (Bozoglan, 2012).

La figura 1.4 muestra un resumen sobre los procesos que involucran al sol como fuente de energía para la generación de hidrógeno, estos se dividen en cuatro principales: fotoelectrólisis, energía térmica,

energía eléctrica y biofotólisis. Al finalizar la producción de hidrógeno en dichos procesos se puede canalizar para generar energía térmica, eléctrica o mecánica.

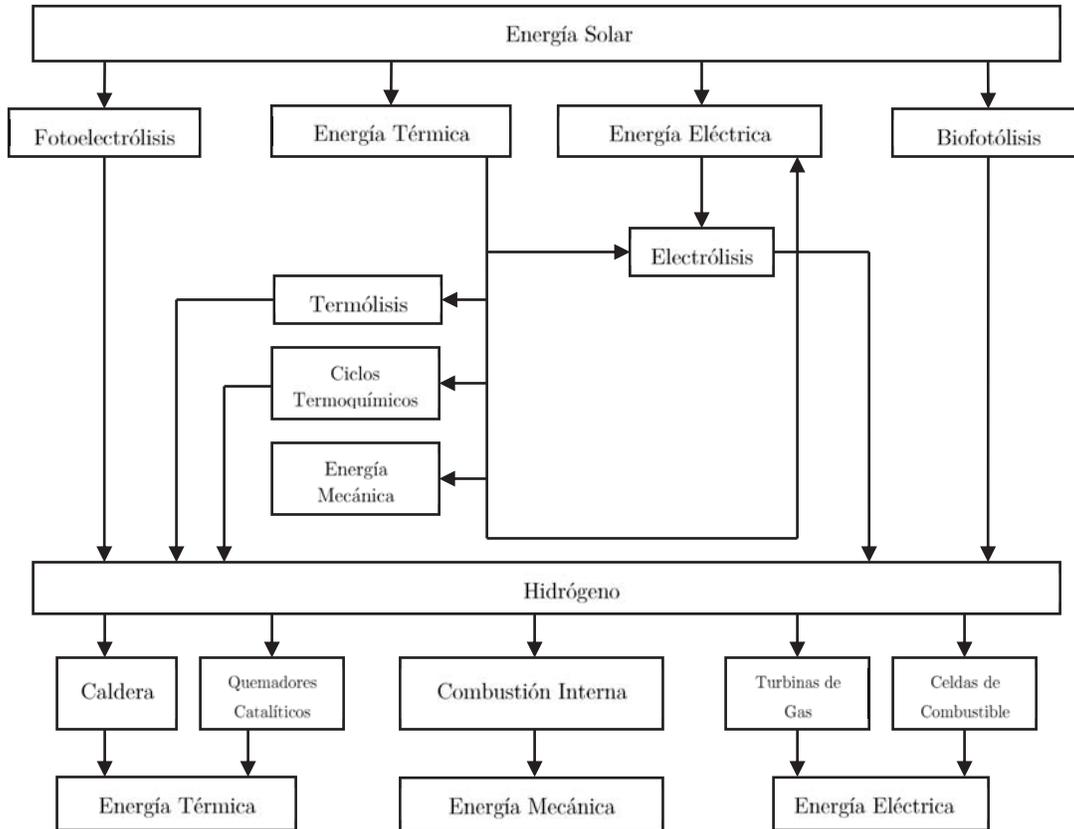


Figura 1.4 Producción de hidrógeno mediante métodos solares y su utilización.

El proceso de producción mediante energía solar térmica involucra dividir la molécula de agua a temperaturas por encima de los 2500 K y en condiciones de baja presión, también pueden emplearse ciclos termodinámicos y termólisis. La producción de hidrógeno a partir de paneles fotovoltaicos se ha implementado desde 1980, es un proceso de dos etapas que ocupa simplemente la energía eléctrica generada por los paneles para realizar la electrólisis del agua. En cuanto a la biofotólisis se utilizan microorganismos como algas y bacterias con la capacidad de producir hidrógeno bajo diversos ambientes como son: el agua y la biomasa. Se divide en tres grupos: la biofotólisis del agua usando algas o bacterias, la fotodescomposición de compuestos orgánicos con bacterias y por último sistemas combinados de bacterias que responden a la fermentación.

1.4 Introducción a la fotoelectrólisis del agua

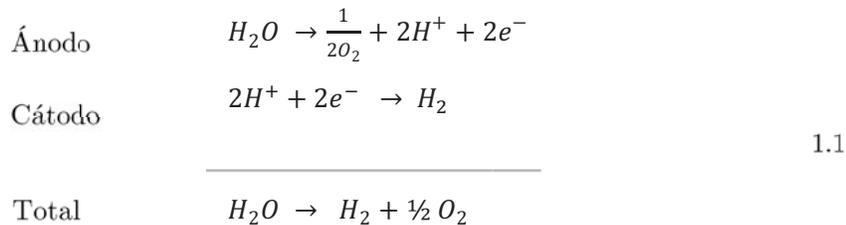
La fotoelectrólisis es un proceso que se basa principalmente en el aprovechamiento del recuso solar para fomentar la electrólisis del agua. Tomando en cuenta los cálculos de (Vayssieres, 2009), del total de radiación solar incidente sobre nuestro planeta, aproximadamente 36,000 TW pueden aprovecharse mediante dispositivos de conversión, y el hidrógeno se encuentra en uno de los compuestos químicos más abundantes sobre la superficie de la Tierra, el agua (71% de la superficie de la corteza terrestre). Es fácil pensar en un dispositivo que aproveche estos dos recursos para la producción de un portador de energía que marque una diferencia en el actual modelo energético, que además establezca un ciclo cerrado de producción y deshecho en el que las afectaciones al ambiente serían insignificantes. Para explicar dicho proceso es importante primero tomar en cuenta los siguientes temas.

1.4.1 Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es uno de los procesos para producir hidrógeno y oxígeno a partir del agua con la menor afectación al ambiente, desafortunadamente como se mostró en la figura 1.2 actualmente solo abarca el 4% de la producción mundial de hidrógeno.

El procedimiento básicamente consiste en descomponer el agua en sus elementos constituyentes: hidrógeno y oxígeno. Para realizar dicho procedimiento se necesita introducir energía de alguna forma, ya sea calorífica, eléctrica o en este caso de estudio radiación solar. El sistema consta de una celda electrolítica con dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito para catalizar la migración de iones y radiación solar.

Para la descomposición del agua a 25 °C se requiere aplicar 285.83 MJ/kmol que corresponde a su entalpía de formación. No obstante, basta con aportar 237.19 MJ/kmol en forma de trabajo eléctrico debido a que la diferencia (48.64 MJ/kmol) se aporta en forma de calor (Hortal, 2005). En cuanto a la reacción química en un semiconductor tipo-p, tal como se muestra en la ecuación 1.1 el electrodo negativo (ánodo) lleva la reacción de oxidación del agua, mientras que en el electrodo positivo (cátodo) se lleva a cabo la reducción.



A partir de la variación de la función de Gibbs aplicada a una reacción química se tiene lo siguiente.

$$\Delta G = \sum v_j g_{Bj} - \sum v_i g_{Ai} \quad 1.2$$

Donde: g_{Bj} es la energía libre molar del componente B_j ; g_{Ai} es la energía libre del componente A_i .

Suponiendo que la reacción transcurre a temperatura T y presión P , simplificando términos se concluyen en la ecuación 1.3 los cambios a partir de la entalpía y entropía.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 1.3$$

Donde: $\Delta H = \sum v_j h_{Bj} - \sum v_i h_{Ai}$; $\Delta S = \sum v_j s_{Bj} - \sum v_i s_{Ai}$; T = temperatura.

Considerando la función de Gibbs para las condiciones de temperatura y presión constantes.

$$-dG \geq \sum \delta W_i \quad 1.4$$

Donde: w_i indica un trabajo distinto al de expansión o compresión.

Ahora bien, considerando la variación de la función de Gibbs para un trabajo específico (eléctrico) se debe cumplir lo siguiente.

$$-\Delta G = w_{elec.} \quad 1.5$$

El trabajo eléctrico en función de n número de cargas eléctricas se representa.

$$W_{elec.} = nF\varepsilon \quad 1.6$$

Donde: $F = 96.487$ C que a su vez es la constante de Faraday; ε es el voltaje aplicado.

Sustituyendo y despejando ε se obtiene el voltaje aplicado ideal para producir la reacción.

$$\varepsilon = \frac{W_{elec.}}{nF} = \frac{237.187}{2 \times 96.487} = 1.23 \text{ V} \quad 1.7$$

Donde: El trabajo eléctrico ($w_{elec.}$) a 25 °C y 101'325 kPa para producir la separación del agua es de 237.187 kJ/mol⁻¹; $n = 2$ corresponde al número de electrones presentes en la reacción química.

La eficiencia del proceso puede calcularse mediante la ecuación 1.8.

$$\eta_e = \frac{h_{c,H2}}{e_c} \quad 1.8$$

Donde: $h_{c,H2}$ es el poder calorífico del hidrógeno obtenido y e_c es la energía consumida para su producción.

Las investigaciones de (Hortal, 2005) demuestran que por lo general la eficiencia energética del proceso de electrólisis varía entre el 50 y el 75%.

1.5 Principios de la fotoelectrólisis

1.5.1 Proceso fotoelectroquímico de separación del agua

El campo de la fotoelectroquímica es complejo y multidisciplinario. Está enfocado en la interacción de procesos que involucran varias transformaciones de energía y consiste básicamente en analizar los procesos químicos y eléctricos que se originan a partir de la interacción de superficies con los fotones provenientes de la radiación solar. La celda fotoelectroquímica (PEC por sus siglas en inglés) tiene dos procesos fundamentales los cuales están ligados a diversas áreas de la ciencia: las funciones ópticas requeridas para absorber el máximo posible de la radiación solar y por otro lado las funciones catalíticas necesarias para la disociación del agua, dando como resultado la conversión de energía solar en un producto energético más útil, en este particular caso, hidrógeno.

En teoría existen tres opciones reportadas en la literatura para el arreglo de los electrodos utilizados en el ensamble, estos son los siguientes:

- Fotocátodo hecho de un semiconductor tipo-p y un ánodo de metal.
- Fotocátodo hecho de un semiconductor tipo-p y un fotoánodo hecho de un semiconductor tipo-n.
- Fotoánodo hecho de un semiconductor tipo-n y un cátodo de metal.

La descripción más simple del proceso se muestra en la figura 1.5, esta comienza con dos electrodos inmersos en un electrolito acuoso. El cátodo es sensible a la luz debido a las propiedades del semiconductor tipo-p. Los dos electrodos están conectados mediante un contacto óhmico. La exposición a la radiación solar deriva en la generación de pares electrón-hueco los cuales interactúan de forma electroquímica con las moléculas del electrolito en el interfaz sólido/líquido. De esta forma los electrones foto excitados producen en la superficie del cátodo la reacción de evolución del hidrógeno (HER por sus siglas en inglés), mientras que en la superficie del ánodo los huecos foto excitados llevan a cabo la reacción de evolución del oxígeno (OER por sus siglas en inglés).

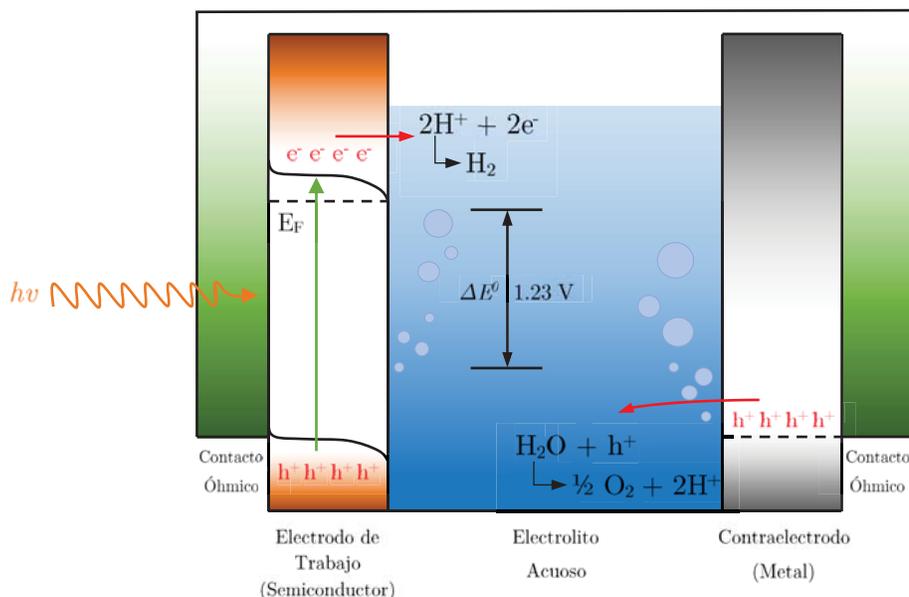


Figura 1.5 Estructura de bandas de un fotocátodo tipo-p para la disociación de agua mediante fotoelectrólisis. Se ilustran, los requerimientos energéticos asociados con los aspectos termodinámicos mínimos para la disociación de la molécula de agua. (Chen, 2013).

En los sistemas que trabajan con fotocátodo como el que se muestra en la figura 1.5, los electrones son inyectados en la solución para llevar a cabo la HER mientras que los huecos tienen lugar en el contraelectrodo para producir la OER. De forma inversa, en los sistemas que involucran un fotoánodo los huecos son inyectados al electrolito donde se lleva a cabo la OER, mientras que la HER se propicia en el contraelectrodo.

En el proceso de la fotoelectrólisis del agua, la reacción de evolución del oxígeno en el ánodo y la reacción de evolución de hidrógeno en el cátodo se pueden visualizar cada una como la mitad de una sola reacción electroquímica, las dos se realizan simultáneamente a partir del intercambio de electrones en el estado sólido y el de iones en la solución.

El siguiente conjunto de ecuaciones describe las reacciones que se originan en el proceso de conversión:

La generación del par electrón-hueco mediante la incidencia de fotones se muestra en la ecuación 1.9.



Donde γ es la energía del fotón, e^{-} son electrones y h^{+} son huecos.

La mitad de la reacción de evolución de oxígeno (OER)



La mitad de la reacción de evolución de hidrógeno (HER)



Reacción neta de la celda fotoelectrolítica para la disociación de la molécula de agua.



Retomando la ecuación 1.6 donde se expresa la relación del trabajo eléctrico y el número de moles, y reescribiendo en términos del voltaje aplicado, se observa que $\varepsilon = \Delta G^0 = 237.18 \text{ kJ/mol}^{-1}$ y a partir de esta igualdad se concluye mediante $V_{rev}^0 = \Delta G^0/nF = 1.23 \text{ V}$ que el agua puede ser electrolizada a un potencial de 1.23 V como se había mencionado en la ecuación 1.7.

Existen diferentes sobrepotenciales que influyen en el funcionamiento de una PEC afectando directamente el voltaje de operación. Esto se describe en la ecuación 1.13.

$$V_{op} = V_{rev}^0 + \eta_a + \eta_c + \eta_{\Omega} + \eta_{sis} \quad 1.13$$

Donde: η_a , η_c , η_{Ω} y η_{sis} son sobrepotenciales asociados con el ánodo, cátodo, conductividad iónica y pérdidas del sistema, respectivamente.

Resumiendo, el proceso mencionado en las ecuaciones 9-12 comienza con la incidencia de radiación solar en la interfaz entre el fotoelectrodo y el electrolito. Los electrones fotogenerados reaccionan con el agua separándola en sus componentes fundamentales hidrógeno y oxígeno, dando paso a la reacción de evolución del hidrógeno. Los iones de oxígeno viajan por el electrolito acuoso (llamado también como circuito interno) hacia el ánodo, al mismo tiempo que los huecos (portadores minoritarios) toman lugar en el ánodo donde se va a producir la otra mitad de la reacción fotoelectroquímica, la evolución de los iones oxígeno a gas. Es importante considerar que en cada etapa del proceso existen pérdidas que tienen que ser consideradas al elaborar una celda fotoelectroquímica, debido a su complejidad para conducir el proceso de división del agua el potencial de los fotones inducidos debe ser suficiente para generar los pares electrón-hueco, de otra forma no se lograría consumir la reacción electroquímica.

1.5.2 Electrónica del estado sólido: Unión p-n

Dentro del proceso de disociación del agua mediante la fotoelectrólisis, la configuración del sistema por lo general contempla al menos uno de los dos electrodos compuesto de un material semiconductor. El electrodo expuesto a la luz, llamado fotoelectrodo, forma una unión rectificadora en la interfaz que se produce al estar inmerso en el electrolito acuoso, esta unión es similar a la que se presenta en las uniones n-p utilizadas en las celdas solares. Dicha unión rectificadora tiene la capacidad de separar los portadores de carga (pares electrón-hueco) excitados por los fotones incidentes. Este mecanismo de separación de cargas es por lo general aprovechado en las celdas solares para producir electricidad. Sin embargo, en el caso de las celdas fotoelectroquímicas, esta separación de cargas se utiliza para conducir las reacciones de evolución del hidrógeno y del oxígeno, HER y OER respectivamente, las cuales concluyen en la disociación de la molécula del agua.

Antes de entrar a fondo en lo que sucede en la interfaz entre el fotoelectrodo (semiconductor) y el electrolito, se abordará el principio que gobierna la tecnología para la conversión de energía solar.

Es importante introducir el tema de la electrónica del estado sólido haciendo especial énfasis en la unión p-n de semiconductores, debido a que la representación de los diagramas de bandas es esencial para describir el proceso de la fotoelectrólisis, la cual comparte ciertos aspectos de conversión de energía a partir de la radiación solar. La figura 1.6 describe la representación de los niveles de banda de energía empezando por un semiconductor intrínseco, el cual tiene la misma cantidad de huecos y de electrones, sin embargo, al ser un material semiconductor existe una probabilidad de que con algún tipo de excitación (térmica, radiación solar, etc.) uno de los electrones situados en la última banda de valencia, salte a la banda de conducción dejando lo que se conoce como un hueco. Por lo tanto, para este tipo de semiconductores el nivel de energía de Fermi (E_F) se mantiene aproximadamente a la mitad de la brecha de energía (band gap (E_G)). En el caso de los semiconductores dopados con sitios (átomos donadores y aceptores de otros elementos) se busca aumentar la concentración portadores de carga mayoritarios, electrones libres en el caso de los semiconductores tipo-n y huecos para los semiconductores tipo-p. El nivel de energía de Fermi en los semiconductores tipo-n se encuentra por debajo de la banda de conducción, mientras que en los semiconductores tipo-p se localiza pegado a la banda de valencia.

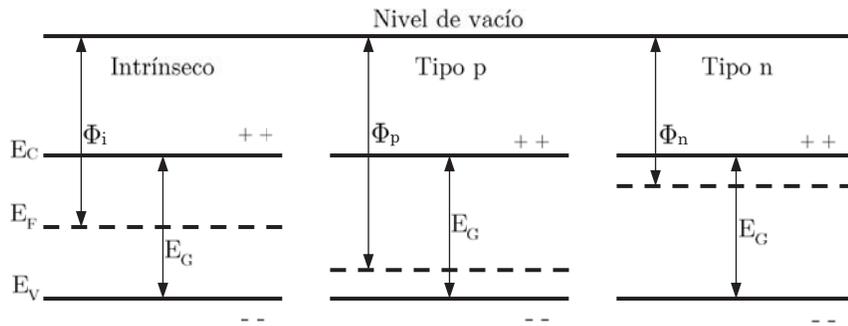


Figura 1.6 Diagrama de bandas de energía de un semiconductor intrínseco, tipo-p y tipo-n.

Donde E_C representa el mínimo de la banda de conducción; E_V el máximo de la banda de valencia; E_G es la brecha de energía del semiconductor; Φ , el nivel de energía de Fermi respecto al nivel de vacío; E_F el nivel de energía de Fermi, conocida como función de trabajo y los signos ++ simbolizan las cargas positivas en la banda de conducción y los signos -- -- simbolizan las cargas negativas en la banda de valencia.

En la figura 1.7 se muestra la unión p - n de dos semiconductores. El fenómeno natural en equilibrio termodinámico se refleja cuando el potencial electroquímico total de electrones (nivel de energía de Fermi) es el mismo en ambos lados de la unión p - n . En consecuencia, se genera una curvatura en las bandas para lograr dicho equilibrio. Cerca de la unión los electrones libres del lado n se combinan con los huecos del lado p formando iones negativos en el lado p y dejando iones positivos en el lado n , generando en consecuencia un campo eléctrico y por lo tanto una zona de agotamiento en la unión (también llamada región de depleción o *space-charge region* por sus siglas en inglés SCR). El campo eléctrico mencionado es el mecanismo clave para la separación de los pares electrón-hueco generados por la incidencia de radiación solar.

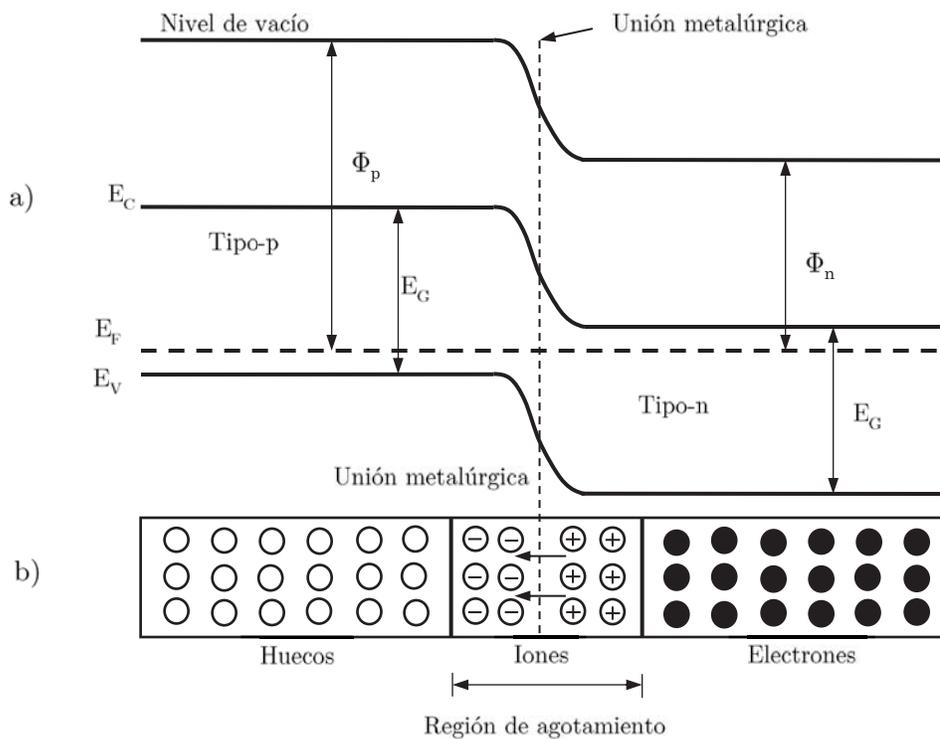


Figura 1.7 a) Diagrama de bandas de energía de la unión p - n de dos semiconductores en equilibrio; b) zona de agotamiento y distribución de cargas.

1.5.3 Interfaz semiconductor/electrolito

La complejidad de las celdas fotoelectroquímicas se encuentra principalmente en la unión que forman la electrónica del estado sólido en la parte del semiconductor y la electroquímica implícita en el electrolito. Las primeras observaciones hechas por Helmholtz (Helmholtz, 1879) para describir el comportamiento de la interfaz entre un metal y un electrolito, se refieren al termino “doble capa eléctrica”, término que se mantuvo presente en las investigaciones de Gouy y Chapman (Gouy, 1910); (Chapman, 1913), los cuales desarrollaron un modelo iónico difuso de doble capa en el cual observaron el comportamiento del potencial en la superficie del metal y su drástica disminución cuando entraba en contacto con el electrolito, debido al movimiento iónico de las cargas cerca del electrodo. Como se sabe los semiconductores no tienen alta conductividad, comparada con los metales, el modelo iónico difuso de doble banda (banda de conducción y banda de valencia) puede ser utilizado para analizar la interfaz de un electrodo semiconductor y un electrolito. Haciendo énfasis en el desarrollo de modelos para describir el proceso de funcionamiento de las celdas electrolíticas, Heinz Gerischer (Gerischer, 1971) realizó importantes conexiones entre los potenciales electroquímicos en la solución y los niveles de Fermi de la electrónica de estado sólido. Siguiendo los modelos antes mencionados se puede describir la interfaz semiconductor/electrolito de forma muy cercana a la electrónica del estado sólido y las uniones $p-n$. De esta forma en la figura 1.9 se describen tres situaciones diferentes que pueden estar presentes en la interfaz electrodo/electrolito. Cuando el fotoelectrodo semiconductor entra en contacto con el electrolito acuoso el exceso de cargas entre los dos no se ubica en el medio de la interfaz, este se encuentra aproximadamente a $1 \mu\text{m}$ hacia adentro del electrodo, esta región se refiere a la antes mencionada *space-charge region* (SCR) la cual lleva implícito un campo eléctrico. En consecuencia, la transferencia de cargas del semiconductor al electrolito provoca la formación de una carga superficial (para los tipo-p la carga es negativa) la cual es compensada con una carga opuesta (positiva para el tipo-p) inducida en el electrolito, esta capa formada se denomina capa de Helmholtz. Así mismo, dicha capa está esencialmente formada por dipolos de la molécula de agua orientados y parte de los iones adsorbidos en la superficie del electrodo. En consecuencia, la inusual distribución de cargas resulta en la flexión de las bandas de valencia y conducción en el interfaz semiconductor/electrolito.

En el caso de un semiconductor tipo-p la capa de acumulación se forma cuando hay un exceso de cargas positivas (huecos) en la interfaz, los cuales son compensados con cargas negativas (electrones) del electrolito, así se muestra en la figura 1.9(b), de forma contraria en la figura 1.9(a) se describe la región

de deplexión correspondiente a un semiconductor tipo-n, la cual se forma cuando existe un exceso de cargas negativas en la superficie y es compensado con cargas positivas del electrolito.

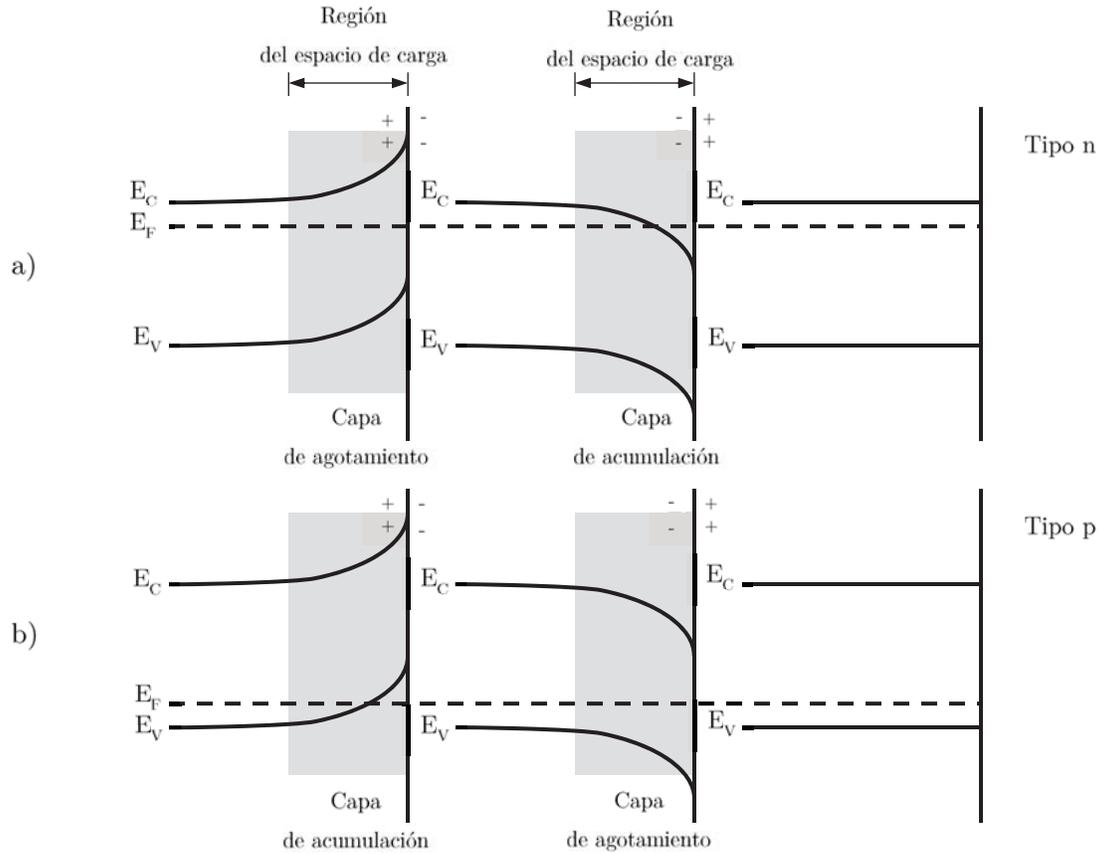


Figura 1.9 Diagrama del desdoblamiento de bandas en la interfaz semiconductor-electrolito. a) Para un semiconductor tipo-n; b) Para un semiconductor tipo-p. (Grimes, 2008).

El equilibrio entre el semiconductor y el electrolito (sólido y líquido) solo se alcanza si sus potenciales electroquímicos son el mismo, es decir si se cumple $E_F = E_{F,redox}$. El potencial electroquímico de la unión está determinado por el potencial estándar redox del electrolito y el nivel de Fermi del semiconductor. En caso de que el potencial no coincida el movimiento de cargas continua hasta que se encuentre el equilibrio aun si esto provoca una curvatura en las bandas. Para un semiconductor tipo-p el nivel de Fermi se encuentra naturalmente por debajo del potencial redox, mientras que el de un semiconductor tipo-n se encuentra típicamente por encima de del potencial redox del electrolito. De esta forma, los electrones fluyen del electrolito al semiconductor buscando el equilibrio como se resume en la figura 1.10(a-b). En este caso las cargas negativas en el SCR provocan una curvatura en la banda hacia abajo, así se promueve la formación de la región de deplexión.

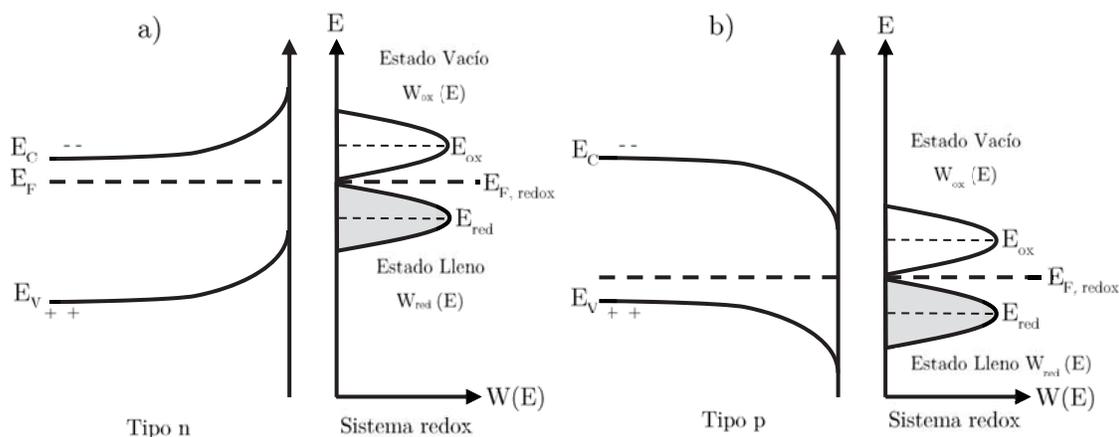


Figura 1.10 Distribución de la energía de electrones en la interfaz del semiconductor y el electrolito redox para dos sistemas en equilibrio. a) Semiconductor tipo-n; b) Semiconductor tipo-p. (Grimes, 2008).

1.5.4 Características en la iluminación

En adición a las condiciones que se producen al alcanzar el equilibrio termodinámico, es importante mencionar la respuesta de los fotoelectrodos a la luz, existen sobrepotenciales asociados con las reacciones complementarias de evolución de hidrógeno (OP_{HER}) y oxígeno (OP_{OER}) en el interfaz semiconductor/electrolito. Cuando se ilumina con radiación solar, nuevamente se produce una separación de niveles quasi-Fermi resultado del exceso de concentración de pares electrón-hueco fotogenerados, el exceso de huecos altera significativamente la distribución de portadores de carga minoritarios, mientras que el exceso de electrones por su parte, afectan el número de portadores mayoritarios, esto conduce a la separación de niveles quasi-Fermi. Retomando la analogía hecha con el estado sólido, esta separación del nivel de Fermi determina la energía aprovechable en el sistema. Como se muestra en la figura 1.11, lo que se busca, es hacer coincidir estos niveles quasi-Fermi, con el voltaje mínimo termodinámico de separación del agua compensando con los sobrepotenciales de cada reacción para completar el proceso neto de separación del agua.

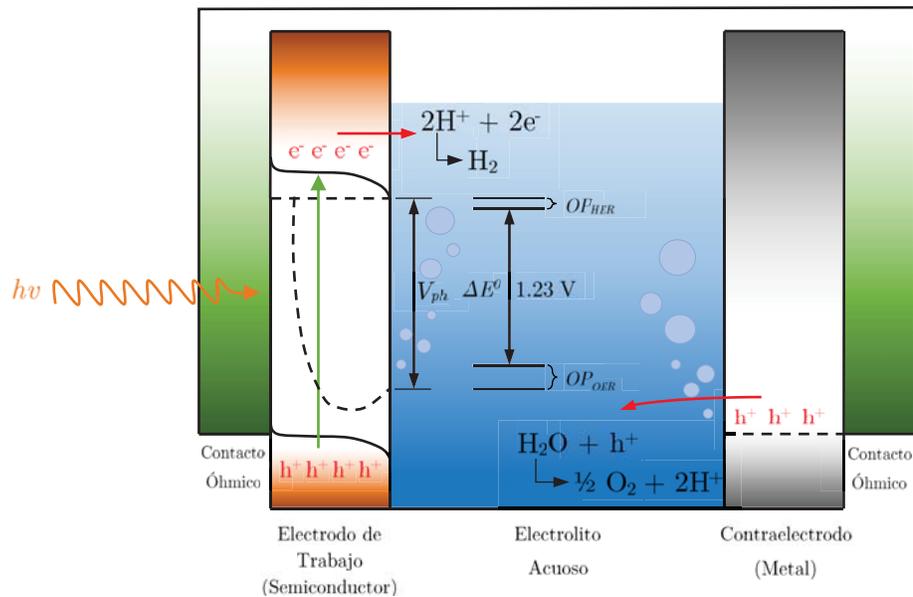


Figura 1.11 Estructura de bandas de un fotocátodo tipo-p para separación de agua mediante fotoelectrólisis. Se ilustran, los requerimientos energéticos asociados con los aspectos termodinámicos mínimos para la división de la molécula de agua, los sobrepotenciales para las reacciones de evolución de hidrógeno (HER) y oxígeno (OER), y el fotovoltaje. Adaptada de (Chen, 2013).

1.5.5 Fotocátodo con la heteroestructura p-n

A causa de los problemas antes mencionados, nacen cambios en la brecha de energía con los potenciales redox del electrolito. Se toma en cuenta la posibilidad de realizar electrodos con la estructura de una película que aproveche los beneficios de la unión p-n, de tal manera que facilite el acoplamiento entre el nivel de Fermi y el potencial electroquímico redox en la solución del electrolito, con el fin de suavizar el desdoblamiento de bandas en el interfaz semiconductor/electrolito. La figura 1.12 describe la representación de bandas en el interfaz con el electrolito, enfatizando la importancia de hacer un acoplamiento de potenciales más suave para evitar pérdidas tanto en la generación de pares electrón-hueco como para aumentar la eficiencia de producción de hidrógeno.

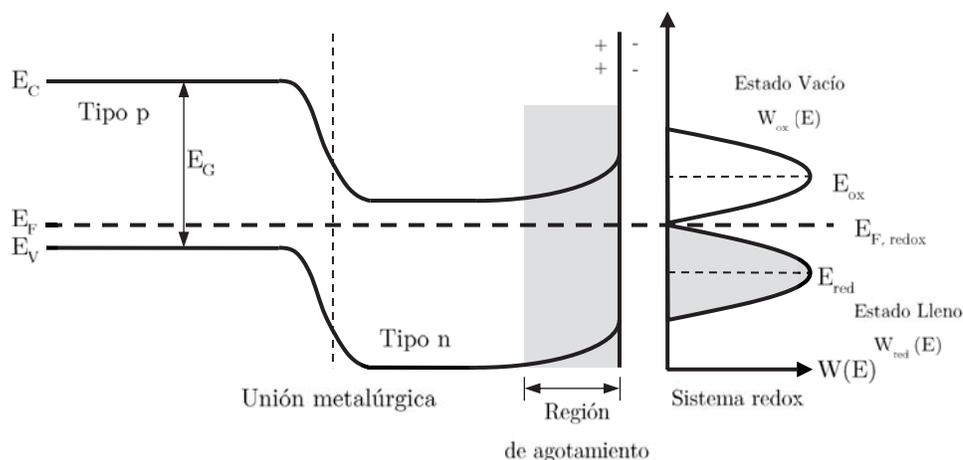


Figura 1.12 Diagrama de bandas de la heteroestructura en contacto con el electrolito redox.

Existen otras configuraciones que actualmente han tenido éxito en el aumento de la eficiencia como son los fotoelectrodos duales, los híbridos, los diodos fotoquímicos, así como otros que involucran voltajes externos; sin embargo, este documento está enfocado en la formación de fotoelectrodos con la heteroestructura p-n que será descrita con más detalle en el capítulo 3.

1.5.6 Definiciones de eficiencia en el campo de la fotoelectrólisis

De forma general la caracterización de tipo *solar-to-hydrogen* (STH) es el parámetro más importante para la definición de eficiencia en un dispositivo fotoquímico, de hecho, es esta la forma más estandarizada de comparar sistemas fotoquímicos. Sin embargo, la fotoelectrólisis es un tema multidisciplinario en el cual existen diferentes enfoques y por lo tanto diferentes definiciones de eficiencia. De forma general la eficiencia para este tema se puede percibir en dos apartados: la eficiencia general de

comparación (la cual se ocupa para reportar avances en el campo de estudio) que se refiere a la STH y las eficiencias de análisis (utilizadas para caracterizar o comprobar ciertos procesos del sistema) estas comparten en gran medida términos con la energía solar.

Debido a que se requieren dos electrones para formar una molécula de hidrógeno, la tasa de producción de hidrógeno es por lo tanto la mitad de la cantidad del flujo de electrones, es decir, la mitad de la fotocorriente.

$$R_{H_2} = \frac{I_{ph}}{2e} = \frac{J_{ph} \times area}{2e} \Rightarrow J_{ph} = \left(\frac{R_{H_2}}{area} \right) \times 2e \quad 1.14$$

Donde: R_{H_2} es el margen de producción de hidrógeno S^{-1} , I_{ph} es la fotocorriente A, e es la carga eléctrica C, $area$ es el área de iluminación del fotoelectrodo y J_{ph} es la densidad de fotocorriente A/m^2 .

En la ecuación 1.14, la densidad de fotocorriente (J_{ph}) está normalizada al área de iluminación del fotoelectrodo y es por lo tanto inversamente proporcional al flujo incidente de fotones. Más específicamente es proporcional a la relación entre el margen de producción de hidrógeno y la energía solar recibida. Este valor como es posteriormente mencionado es importante cuando se realiza la evaluación STH que refiere a la eficiencia de producción de hidrógeno solar.

Solar a hidrógeno

En el ámbito de la fotoelectrólisis la eficiencia STH define el proceso de la forma más completa, esta eficiencia describe de forma general el resultado de la división de la molécula de agua en una celda fotoelectroquímica a partir de la radiación solar, la cuál es importante considerar a AM 1.5 G (Air Mass 1.5 de iluminación global) y bajo ningún voltaje aplicado a los electrodos. La eficiencia STH considera un sistema de electrodo y contraelectrodo en circuito cerrado, asegurando que los voltajes en referencia al electrodo de referencia y a los voltajes de circuito abierto sean insignificantes. Los electrodos deben estar sumergidos en la misma solución con un pH específico, de otra forma se tiene que compensar con un voltaje en relación con el pH.

La eficiencia STH se define como:

La energía química del hidrógeno producido dividido entre la energía solar recibida a partir de la radiación solar incidente.

Dicha *energía química obtenida del hidrógeno producido* es posible determinarla a partir de la tasa de producción de hidrógeno $mmol H_2O/s$ multiplicado por el cambio de la energía libre de Gibbs por

mol de H₂ ($\Delta G^0=237$ kJ/mol a 25°C). La energía libre de Gibbs es por lo general representada por la relación: $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ y representa el contenido de energía de la molécula de agua. En el denominador de la definición se encuentra la *energía solar obtenida de la radiación solar* esta se interpreta como la densidad de potencia de la radiación incidente (P_{total} mW/cm² multiplicada por el área del electrodo cm² a AM 1.5 G).

$$STH = \left[\frac{(mmol H_2/s) \times (237'000 J/mol)}{P_{total} (mW/cm^2) \times Area (cm^2)} \right]_{AM1.5G} \quad 1.15$$

La ecuación 1.15 cabe mencionar que está basada en la medición de la producción de hidrógeno mediante algún método analítico (cromatografía o espectrometría de gases). De otra forma, también se puede describir la potencia a partir del producto del voltaje, la corriente y la eficiencia faradaica de la evolución de hidrógeno.

$$STH = \left[\frac{j_{sc}(mA/cm^2) \times 1.23 (V) \times \eta_F}{P_{total} (mW/cm^2)} \right]_{AM1.5G} \quad 1.16$$

Es importante mencionar que las ecuaciones 1.15 y 1.16 son válidas únicamente si se completa la evolución estequiométrica de los elementos.

Eficiencia de fotón-corriente de polarización aplicada

Aplicar un sesgo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo requiere una definición diferente a la STH, debido a que dicho valor no refleja la misma apreciación de conversión directa de energía. La aplicación de un sesgo generalmente incrementa la energía extraída del sistema; sin embargo, es importante tener en cuenta que aplicar un sesgo que exceda el potencial termodinámico de separación de agua (1.23 V) pone en duda si las PEC tienen ventaja o no frente a la electrólisis en la oscuridad. La medición de esta eficiencia es de completa ayuda para diagnosticar el funcionamiento de los materiales y así implementar su desarrollo.

$$ABPE = \left[\frac{j_{ph}(mA/cm^2) \times (1.23 - |V_b|) (V) \times \eta_F}{P_{total} (mW/cm^2)} \right]_{AM1.5G} \quad 1.17$$

La ecuación 1.17 define la densidad de fotocorriente (j_{ph}) obtenida bajo la aplicación del sesgo (V_b).

Eficiencia de conversión de fotón incidente a generación de corriente / Eficiencia cuántica externa

La eficiencia de conversión de fotón incidente a generación de corriente (IPCE por sus siglas en inglés) es uno de los diagnósticos más importantes para las celdas PEC. La ecuación 1.18 describe la fotocorriente colectada por el flujo incidente de fotones en función de la longitud de onda de la luz. De forma ideal el cálculo de la IPCE se utiliza para integrar los resultados con el espectro solar y así estimar la máxima eficiencia STH posible para el dispositivo. Está claro que en el proceso se debe tener reserva del margen de error de los datos, así como estar en las condiciones establecidas (dos electrodos en corto circuito).

$$IPCE = EQE = \eta_{e/h} \times \eta_{transporte} \times \eta_{interfaz} \quad 1.18$$

Donde $\eta_{e/h}$ fracción de pares e/h generados por flujo de fotón incidente; $\eta_{transporte}$ transporte de cargas en el interfaz sólido/líquido; $\eta_{interfaz}$ la eficiencia del intercambio de cargas en el interfaz.

La medición IPCE se realiza por lo general mediante cronoamperometría (en un potencióstato como se menciona posteriormente en el apartado 2.2).

Eficiencia de absorción fotón-corriente / Eficiencia cuántica interna

En relación con las eficiencias IPCE/EQE y STH la APCE/IQE (por sus siglas en inglés) basa las mediciones únicamente en los fotones absorbidos por el dispositivo, dejando a un lado las pérdidas por transmitancia o reflectancia. Describe esencialmente la fotocorriente recolectada por fotón incidente absorbido. Es particularmente útil para determinar el equilibrio óptimo entre la longitud máxima de trayectoria para la absorción de fotones en relación con la distancia mínima efectiva de pares e/h dentro del material.

$$APCE = IQE = \frac{IPCE}{\eta_{e/h}} = \eta_{transporte} \times \eta_{interfaz} \quad 1.19$$

Donde $\eta_{e/h}$ está definida como la fracción de pares electrón/hueco generados por flujo incidente de fotones.

1.6 Condiciones en la formación de celdas electroquímicas para la producción de hidrógeno

El proceso de fotoelectrólisis como muchos otros procesos para la generación de hidrógeno de forma limpia, se han ido perfeccionando a lo largo de los años; sin embargo, no ha llegado un parteaguas que concrete un dispositivo de alta durabilidad, estabilidad y eficiencia con una producción de bajo costo. En particular el desarrollo de materiales es una pieza clave en el progreso de los dispositivos fotoelectroquímicos. Se necesitan materiales con alta óptica y propiedades de transporte de carga que además faciliten la interfaz con el electrolito y que favorezcan la reacción de disociación del agua evitando la corrosión y la desestabilidad. Otro de los retos sin duda es utilizar materiales no contaminantes y de bajo costo los cuales puedan dar una oportunidad en el mercado comercial. Los retos identificados que tienen que ser tomados en cuenta para superar la etapa experimental de estos dispositivos son los siguientes:

- **Generar suficiente fotopotencial para inducir la separación del agua.** Es decir, la apertura del nivel quasi Fermi debe ser lo suficientemente grande para lograr superar el potencial reversible por encima de los sobrepotenciales de separación de agua, comúnmente sobre 1.6 eV en sistemas sencillos.
- **Generar suficiente fotocorriente para la producción eficiente de hidrógeno.** De forma más específica, las propiedades del semiconductor y el electrolito, incluyendo los procesos de su interfaz, deberán impulsar la eficiente generación, separación, transporte y recolección de cargas fotogeneradas que conducen las reacciones de disociación del agua. En este aspecto fotocorrientes mayores a 10 mA/cm² son necesarias para la obtener eficiencias por encima del 12.3 % de STH (Vayssieres, 2009).
- **Prevención de corrosión.** Es importante evitar la corrosión de los materiales en el sistema para asegurar una eficiencia de producción alta y sostenida. Las propiedades de la interfaz deberán propiciar las reacciones de evolución por encima de las de corrosión.
- **Reducción de costos.** En la fase experimental y de desarrollo en la que se encuentra la fotoelectrólisis actualmente, muchos de los materiales son costosos, para lograr que se convierta en un método de producción de hidrógeno completamente viable deberá superar los costos de producción.

1.7 Objetivos y alcance del proyecto

Durante el proceso de exploración de materiales para el proceso de fotoelectrólisis se han investigado todo tipo de estructuras, desde las más simples hasta las más complejas. Dentro de esta búsqueda aún no se ha encontrado alguna que se gane el derecho al mercado comercial; sin embargo, se ha logrado un gran desarrollo que va aunado a diferentes disciplinas, principalmente la solar fotovoltaica, de la cual se han obtenido grandes avances en cuestión de semiconductores. El principal tema actualmente debe enfocarse al desarrollo de materiales que permitan avanzar en cuestión de eficiencia y costos.

Dicho esto, el principal propósito de este trabajo es el estudio y desarrollo de la estructura semiconductor Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃/Pt para la producción de hidrógeno, mediante el proceso de la fotoelectrólisis.

Para lo cual se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1) Optimizar el espesor de la película In₂S₃ elaborada mediante depósito por baño químico.
- 2) Caracterización óptica, morfología y estructural de las películas de In₂S₃ elaborada mediante depósito por baño químico.
- 3) Caracterizar y mejorar las condiciones del depósito de Pt sobre las películas Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃.
- 4) Realizar estudios fotoelectroquímicos y electroquímicos para determinar la prospectiva de la estructura Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃/Pt para la generación de hidrogeno vía la fotoelectrólisis.

2 Metodología

2.1 Resumen

Este capítulo engloba paso a paso el procedimiento y los equipos empleados para la formación de los electrodos y su caracterización. Las principales técnicas utilizadas durante el proceso de formación fueron, los depósitos mediante baño químico de In_2S_3 a las películas de CuGaSe_2 hechas por la técnica de evaporación reactiva y finalmente el electrodeposición de Pt a los electrodos. Los equipos utilizados durante todo el proceso de caracterización fueron, difracción de rayos X (XRD por las siglas en inglés) para determinar la estructura de los materiales en cada etapa, microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) con el aditamento de dispersión de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) para discernir la morfología y composición de los electrodos, espectrómetro para la caracterización óptica que incluye reflectancia y transmitancia, perfilómetro para determinar el espesor de In_2S_3 , posteriormente el software EC-Lab utilizado para aplicar las técnicas de electrodeposición mediante una configuración de cronopotenciometría y por último fotorespuesta.

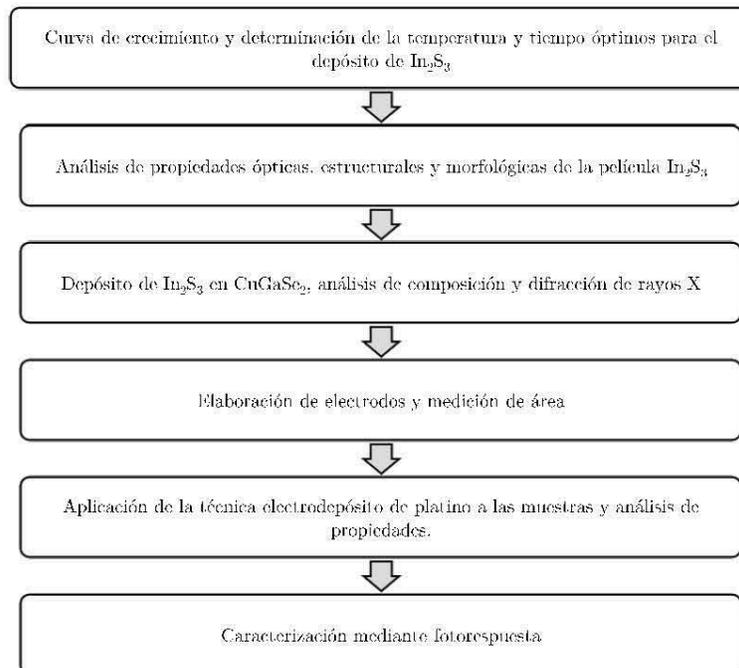


Figura 2.1 Esquema de la metodología empleada en el presente trabajo de investigación.

2.2 Marco teórico de los equipos de caracterización del fotoelectrodo

Conocer las características del electrodo es fundamental para determinar su desempeño, por lo que aplicar los análisis de caracterización adecuados ayuda a conocer las propiedades de los materiales. En este proyecto las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales fueron claves para dar resultados en cuanto a la viabilidad del conjunto de materiales seleccionados y su desempeño en el electrodo.

2.2.1 Difracción de rayos X

Dentro de los métodos para la caracterización de propiedades físicas de los materiales, la difracción de rayos-X es una de las principales técnicas no destructivas para el análisis de sustancias cristalinas. Es una herramienta que permite recolectar información sobre el crecimiento de los materiales. Dicho procedimiento está fundamentado en el esparcimiento que sufre un haz de radiación electromagnética al interactuar con los átomos que forman un plano cristalino.

La ley de Bragg es el fundamento teórico en el que se basa la difracción de rayos X, este establece que, si dos o más haces difractados por planos cristalinos paralelos forman interferencias constructivas, se satisface que la diferencia del recorrido de los haces ($2d \text{ sen } \theta$) debe ser múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, tal como se muestra en la ecuación 2.1.

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda \tag{2.1}$$

Donde d es la distancia entre planos y n es el orden de difracción.

En las gráficas presentadas más adelante en los resultados, el espectro de difracción de rayos-X es el conjunto de picos de difracción donde se cumple la ley de Bragg.

2.2.2 Microscopio electrónico de barrido

El SEM es un equipo principalmente utilizado para obtener información sobre la morfología de una muestra. El funcionamiento básico comienza con el bombardeo de un flujo de electrones sobre la muestra. Este proceso provoca diferentes efectos, los cuales son detectados a partir de sensores los cuales generan una imagen de alta resolución a diferentes escalas. A dicho equipo se le puede agregar una variedad de sensores diferentes para analizar diversos aspectos de la muestra. En este caso se ocupó específicamente un detector de energía dispersiva, el cual permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar

diversos análisis tan detallados como sean necesarios para conocer la distribución elemental en la superficie captada por el sensor.

Análisis elemental con EDS

Este proceso de análisis químico se puede realizar con diferentes métodos analíticos, uno de ellos es la espectrometría de energía dispersiva de rayos-X la mencionada (EDS). Esta técnica se basa en el bombardeo por un flujo de electrones en una muestra sólida la cual emite un espectro combinado en el que se encuentran, electrones secundarios, electrones Auger y rayos-X. La energía proveniente de los rayos-X es detectada por sensores que procesan la información haciendo referencia a la diferencia entre los niveles de energía de los orbitales de los electrones, así pueden ser cuantificados y de esta forma conocer la gama de elementos presentes en la muestra (Arey, 2010).

La información recolectada fue utilizada principalmente para observar las diferencias en cada etapa de crecimiento de los electrodos; de esta forma conocer la composición elemental e identificar las diferencias en otras muestras con diferentes condiciones de crecimiento. Debido a que se utilizaron diversas técnicas de depósito, los análisis EDS se realizaron a manera de abarcar todos los compuestos depositados, de tal manera que se realizaron análisis puntuales en zonas específicas de la superficie buscando aglomeraciones y análisis regionales en las zonas centrales del electrodo con el fin de recolectar información general de la composición superficial y así poder compararla con otras muestras.

2.2.3 Espectrofotómetro VIS-NIR

El espectrofotómetro es un instrumento que tiene la capacidad de realizar diferentes mediciones con base en la configuración del sistema, específicamente la espectrofotometría es una técnica que permite medir el flujo de energía radiante que es transmitido, reflejado o absorbido por un material en función de la longitud de onda. En este trabajo se utilizó para la medición de transmitancia y reflectancia con el propósito de obtener las propiedades ópticas de las muestras, adicionalmente, determinar teóricamente los valores de absorptancia y posteriormente su coeficiente con el fin de concluir los parámetros de la brecha de energía de las muestras. Las mediciones se realizaron en un intervalo de longitud de onda entre 250 y 2500 nm donde los valores de transmitancia y reflectancia fueron obtenidos en porcentaje.

Transmitancia

Una de las propiedades ópticas que se midieron para las muestras fue la transmitancia, la cual se define como la fracción de luz incidente que atraviesa una muestra en función de la longitud de onda.

$$T[\%] = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad 2.2$$

Donde T es la transmitancia dada en porcentaje; I representa la radiación después de atravesar la muestra; I_0 es la radiación total incidente en la muestra.

Cabe mencionar que la medición requiere un balance con la corriente en la oscuridad, así como la corrección con la línea base (baseline) para obtener el valor real de transmitancia, esto a raíz de que el resultado no debe incluir el sustrato donde fue depositado el material.

Reflectancia

La medición de reflectancia es otra de las propiedades ópticas que se realizan con el espectrofotómetro. Esta describe el cambio de dirección de una onda al entrar en contacto con el material. El funcionamiento es muy similar a la medición de transmitancia, excepto que el arreglo es modificado para que el flujo de luz que reciba el sensor sea el reflejado por la muestra. Existen dos formas de medir reflectancia: especular y difusa, la primera de ellas refleja la luz en un ángulo idéntico al de incidencia y este es el que recibe el sensor (se ocupa un espejo aluminizado), en la segunda modalidad la luz es reflejada en todas direcciones es recolectada por el sensor. En este proyecto de investigación se utilizó la reflectancia especular.

En las mediciones de reflectancia especular la referencia de corriente en la oscuridad se realiza sin la muestra de manera que no interfiera en el haz de luz, para la medición de la línea base (baseline) se utiliza un espejo aluminizado el cual esté estandarizado y se conozcan sus valores de reflectancia.

Absortancia

La absortancia es otra de las propiedades que es de suma importancia pues es el proceso mediante el cual la intensidad de radiación es captada por el material y donde se considera que es el primer paso para una posible transformación de energía. Entre las tres propiedades mencionadas existen relaciones que pueden ayudar a determinar alguna de ellas si no se tienen los instrumentos para la medición con el equipo. En este trabajo determinamos la absortancia de los materiales mediante la ecuación basada en la primera ley de la termodinámica.

$$A = 1 - T - R \quad 2.3$$

Donde: A corresponde a la absortancia, T es la transmitancia y R la reflectancia.

Este cálculo es de suma importancia porque permite llegar al coeficiente de absorción y como se mencionará en el apartado 2.5.3 se desarrolla el cálculo de la brecha de energía del material.

2.2.4 Potenciostato

El propósito principal de un potenciostato es configurar y controlar experimentos electroquímicos con celdas electrolíticas de tres electrodos, los cuales se denominan: electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y contraelectrodo (CE). Existen distintas técnicas de análisis y depósito con este instrumento. Dentro de la rama de las técnicas de voltamperometría se profundizará en dos, la técnica de depósito con la configuración de cronopotenciometría y la evaluación de fotorespuesta con voltamperometría de barrido lineal.

Cronopotenciometría (electro-depósito)

El método de electrodeposición mediante pulsos de corriente es posible llevarlo a cabo con diferentes técnicas que tengan como principal propósito controlar la corriente aplicada al ET. Estas técnicas son generalmente utilizadas en dos configuraciones: la cronopotenciometría (el potencial de un electrodo con respecto al de referencia es determinado como función del tiempo) y la galvánica (pequeños pulsos de corriente son aplicados al electrodo de trabajo). La configuración de la técnica de electro-depósito mediante pulsos de corriente depende de la habilidad del usuario para trabajar con cierto software.

La técnica utilizada en este trabajo fue la de cronopotenciometría; esta tiene la corriente controlada y el potencial es la variable determinada como función del tiempo.

Como se muestra en la figura 2.2 el proceso comienza con una corriente aplicada durante un intervalo de tiempo determinado, se puede añadir la cantidad necesaria de secuencias que pueden contener diferentes intervalos de tiempo y corrientes aplicadas hasta llegar al final del ciclo. Pueden seleccionarse diferentes niveles de magnitud en cuanto a corriente y tiempo, igualmente puede especificarse el nivel de precisión que se quiere obtener de la medición.

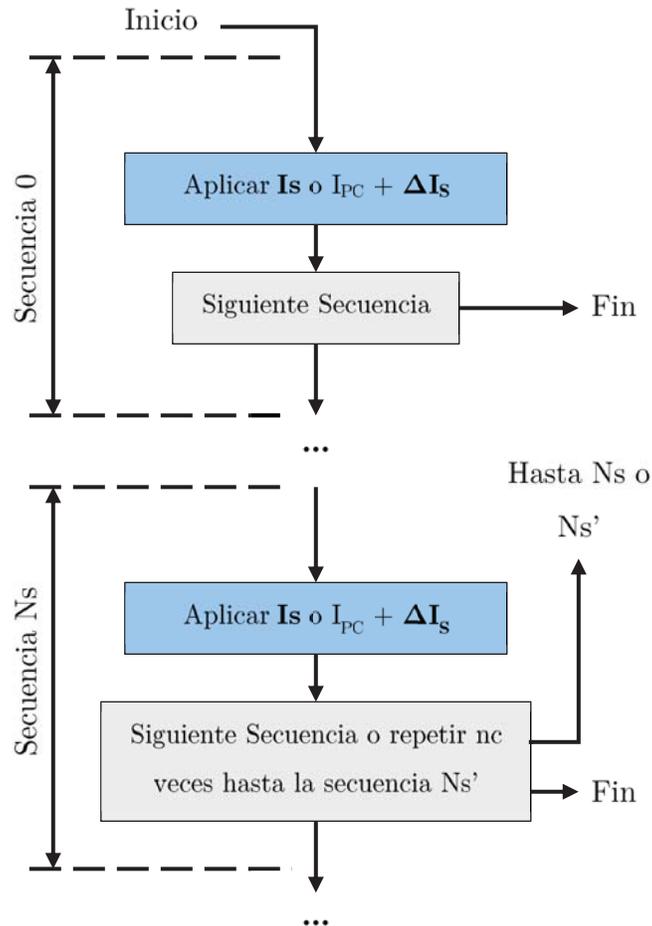


Figura 2.2 Diagrama general del proceso de cronopotenciometría. (BioLogic, 2015).

Voltamperometría de barrido lineal

La voltamperometría de barrido lineal es una técnica de análisis muy común en el ámbito de la electroquímica, es a diferencia de la voltamperometría cíclica un barrido lineal, es decir, que se realiza en una sola dirección. Esta técnica es utilizada principalmente para investigaciones que involucran electrodos de disco rotatorio para incluir en el análisis las condiciones hidrodinámicas, sin embargo, en esta investigación se aprovechará para observar las alteraciones que produce la luz en los materiales del electrodo. Esta técnica involucra un potencial aplicado en un intervalo de tiempo al ET por lo general dado en mV/s dando suma importancia a la velocidad de barrido debido a que se pueden perder detalles si este se realiza de forma muy rápida o muy lenta, por lo que es recomendable hacer varios barridos en diferentes velocidades para lograr tener un panorama minucioso de lo que sucede en cada velocidad.

2.3 Curva de crecimiento, determinación de la temperatura y duración óptimas para el depósito de In_2S_3

El objetivo de realizar la curva de crecimiento es lograr determinar de forma experimental el tiempo y temperatura adecuados para el depósito mediante baño químico más homogéneo. La temperatura elegida fue 80 °C por su adaptación en diferentes tiempos y su capacidad de mantener un promedio de resultados similares en las muestras. Partiendo de esto se tomaron dos vasos de precipitado con la misma solución de In_2S_3 , en los que se colocaron 4 vidrios normales y 4 vidrios conductores (TEC 7, $\text{SnO}_2\text{:F}$). El procedimiento se realizó en un baño de recirculación (Thomas Scientific) con control de temperatura y consistió en dejar que las muestras alcanzaran una temperatura constante de 80 °C, contando 30 min a partir de esto y sacando una muestra de cada vaso cada 10 min hasta llegar a 60 min.

La forma de limpieza que se tomó en cuenta para la curva de crecimiento fue sumergir suavemente un par de veces la muestra en agua desionizada posteriormente dejarla reposar durante 5 min en el vaso y finalmente limpiarla a con la pistola de aire a una distancia de 20 cm aprox.

Se determinó que la temperatura adecuada para realizar el depósito es de 80 °C a un tiempo de 40 min a partir de que la muestra alcanza la temperatura deseada.

2.4 Caracterización del depósito de In_2S_3 mediante métodos ópticos, estructurales y morfológicos

Con base en las necesidades de conocer ciertas propiedades de los materiales se aplicaron diferentes tipos de análisis incluyendo los aspectos ópticos, estructurales y morfológicos. En función de cubrir estos aspectos se seleccionó la difracción de rayos-X, el análisis de transmitancia, absortancia y reflectancia, así como la medición del espesor.

2.4.1 Difracción de Rayos-X

Sabiendo que esta técnica de caracterización permite conocer los compuestos y las fases contenidas en la muestra (Kazmerski, 1988) se consideró para todas las etapas de crecimiento del electrodo en favor de conocer detalladamente el progreso en cada depósito.

Para este análisis se utilizó un equipo de difracción de Rayos-X marca Rigaku modelo DMAX 2200, el cual cuenta con ánodo de cobre con K_α del cobre de ($\lambda_{\text{cu}}=1.54 \text{ \AA}$).

Específicamente las muestras se midieron con una configuración de haz rasante con un ángulo de incidencia de 0.5° en un intervalo de 2θ de 5 a 70°, con una velocidad de barrido de 2 °/min.

2.4.2 Transmitancia, Reflectancia y Absortancia

Estas tres propiedades ópticas del material permiten conocer cuál es el comportamiento óptico del material In_2S_3 antes de ser depositado en CuGaSe_2 como parte de la siguiente etapa de crecimiento con el fin de asegurar la mejor interfaz entre los dos materiales.

Dicho análisis se realizó en un equipo Jasco V-670 tipo Spectrophometer SLM-736 el cual mediante dos configuraciones diferentes logramos determinar los valores de reflectancia y transmitancia.

2.4.3 Espesor

El espesor de las muestras de In_2S_3 se midió con un perfilómetro marca AMBIOS Technology modelo XP-200 con un margen propio del equipo de $\pm 0.38 \text{ \AA}$, el intervalo de fuerza esta entre 0.03 mg a 10 mg y la resolución 10 \AA . El equipo tiene una punta fina sumamente delicada que ejerce una presión sobre la superficie de la película, así recorre la película desde una zona completamente lisa preparada con anterioridad hasta el relieve mismo del depósito, transformando este en señales eléctricas que se reflejan como datos en una gráfica.

2.5 Formación de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$, análisis de composición y Difracción de Rayos-X

El CuGaSe_2 se depositó mediante la técnica de evaporación reactiva. Dicho proceso no se realizó en la presente tesis dado que las muestras ya estaban previamente procesadas; sin embargo, a manera de profundizar, la evaporación reactiva es un proceso que consiste en una reacción química entre los elementos evaporados y el gas seleccionado para crear una atmosfera específica (dicho gas se denomina como reactivo), existen diversas formas de activar el proceso como son la temperatura, la radicación UV y el bombardeo de iones o electrones (E. Nieto, 1994).

Para el depósito químico de In_2S_3 a cada muestra con CuGaSe_2 se preparó una solución de 10 mL totales entre cloruro de indio (InCl_3 , Sigma Aldrich, CAS: 10025-82-8), ácido acético (CH_3COON , J.T. Baker, CAS: 64-19-7) y TA (CH_3CSNH_2 , Sigma Aldrich, CAS: 62-55-5). Se tuvo que ingeniar un mecanismo de retención para la muestra durante el tiempo de depósito, dado que esta tiene que estar en posición vertical para optimizar el proceso de depósito, el mecanismo utilizado involucra un caimán atado con un alambre al vaso de precipitado, así evitando cualquier alteración a su posición original.

Se realizaron siete muestras en total, las cuales pasaron por un tiempo de calentamiento de 10 minutos aproximadamente hasta alcanzar la temperatura de 80 °C y posteriormente 35 minutos manteniendo esa temperatura, finalmente la forma de limpieza comienza sumergiendo la muestra en agua tibia (30 °C), agitándola suavemente durante 2 minutos, posteriormente se deja reposar durante 5 minutos mientras el agua restante es removida con la pistola de aire.

2.5.1 Análisis de composición

El análisis de composición se realizó en un microscopio electrónico de barrido por campo de emisión FE Hitachi S-5500. El objetivo principal fue conocer la composición de la muestra de $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ a partir de un análisis con EDS y comprobar en que magnitud se depositó el In_2S_3 . Este procedimiento se realizó con las 7 muestras obteniendo resultados muy similares. Las condiciones en las que se realizó el análisis contienen un voltaje de aceleración de 16.0 kV, un análisis puntual en cualquier grano observada y un análisis regional de la superficie.

2.5.2 Difracción de rayos-X

El análisis de XRD se realizó bajo las condiciones siguientes, las muestras se midieron con una configuración de haz rasante con un ángulo de 0.5 grados en un intervalo de 2θ de 5 a 70 grados, con una velocidad de barrido de 2 grados/minuto. Con el objetivo de confirmar la existencia del In_2S_3 .

2.5.3 Cálculo de la brecha de energía

El cálculo de la brecha de energía es importante debido a que es el primer peldaño para asegurar una sólida interfaz entre los semiconductores y su interacción con el electrolito. De acuerdo con el procedimiento descrito por (S. Islam, 2015) para determinar la brecha de energía en una película de morfología similar se involucran las propiedades estructurales (espesor) y ópticas (transmitancia, reflectancia y absorptancia). El primer paso es calcular el coeficiente de absorción, el cual normaliza los datos de absorptancia a un espesor definido en la película, por lo general como se muestra en la ecuación 2.4 el resultado está en centímetros.

$$\alpha = \frac{2.303 A}{d \text{ (cm)}} \quad 2.4$$

Donde, A es la absorptancia, d es el espesor y 2.303 es el factor de conversión de \log_{10} .

La representación gráfica en función del espectro de los siguientes conceptos utilizados para determinar la brecha de energía se representa a partir de la energía en lugar de la longitud de onda. De esta forma se describe en la ecuación 2.5 la conversión de unidades entre la longitud de onda (nm) y la brecha de energía (eV).

$$hv(\text{eV}) = \frac{1239.8 \text{ (eV} \times \text{nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad 2.5$$

Posteriormente se obtiene el valor de la brecha de energía (E_g) a partir de la relación de Tauc apoyada por Davis y Mott (Tauc, 1972); (Davis, 1970), la cual se describe en la ecuación 2.6.

$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^{1/n} \quad 2.6$$

Donde, α es el coeficiente de absorción lineal; hv es la energía del fotón; E_g es la brecha de energía y n corresponde a la transición de bandas directa ($n=1/2$).

De esta forma la brecha de energía directa para $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ se puede obtener a partir de una representación lineal de la gráfica $(\alpha hv)^2$ vs hv .

2.6 Formación del electrodo

La formación del electrodo comienza con un alambre de cobre de bajo calibre con alta maleabilidad; posteriormente en uno de los extremos se realiza alguna forma que permita ampliar el área de contacto, por lo general espirales como se muestra en la figura 2.3(a). Para incrementar el área de contacto con el vidrio conductor (TEC 7, $\text{SnO}_2\text{:F}$), se realiza un proceso de aplanamiento con una prensa hidráulica a 100 lb. A continuación, se realiza el recubrimiento colocando una ligera capa de pintura plata al cobre y entre la superficie de la muestra y el cobre como se muestra en la figura 2.3(b), con dos propósitos: servir como primer adherente y aumentar la conductividad de la interfase.

Se deja secar por aproximadamente 3 horas a temperatura ambiente, mientras tanto se corta un tubo de vidrio de 0.5 cm de diámetro que cubra casi toda la longitud del cable. Finalmente se prepara el pegamento (Loctite 9462 Hysol) para después aplicarlo a todo el contorno de la muestra dejando solo una ventana expuesta, se deja reposar a 60 °C durante 14 horas para asegurar su fijación, teniendo como resultado los electrodos que se presentan en la figura 2.3(c).

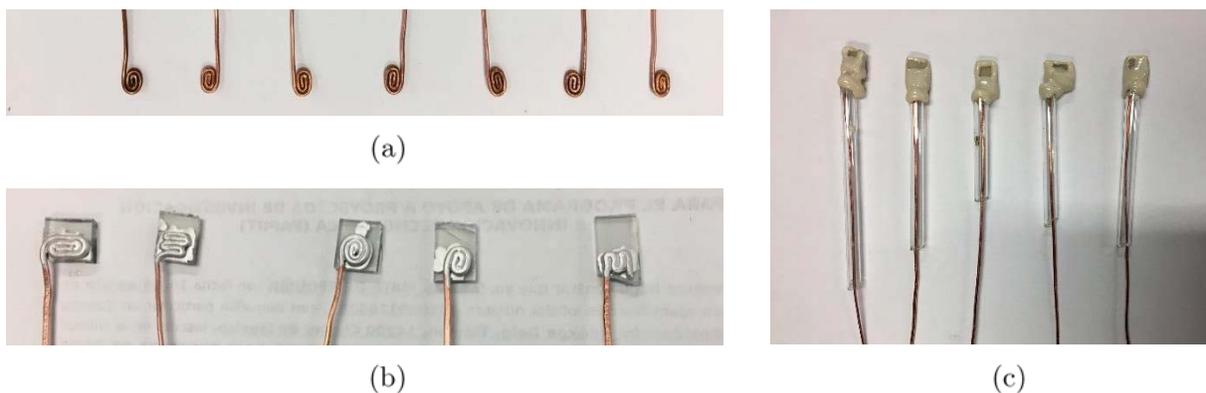


Figura 2.3 Evidencias de la manufactura de los electrodos. a) Alambre de cobre con espiral para expandir el área; b) Pintura de plata recubriendo el alambre y la interfaz con la muestra; c) Presentación final de los electrodos después del secado de la resina.

2.7 Medición de área

El procedimiento de la determinación del área del electrodo se realiza mediante un escaneo de la superficie. Es una técnica mucho más precisa que otras y está basada en el principio de conteo de píxeles para determinar un conjunto de ellos en cierta zona de la pantalla y finalmente hacer una conversión de píxeles a píxeles por cm^2 para obtener el área.

Para este procedimiento es necesario tener un escáner y una computadora para conectarlo, en segundo lugar, tener instalado el software de ImageJ con el cual se realiza el cálculo de área.

2.7.1 Alineación del electrodo en el escáner

Tratar de alinear la superficie del electrodo paralela al vidrio del escáner, se recomienda ocupar algún instrumento para detenerlo durante el escaneo, como un caimán o algún objeto con función para estabilizar.

2.7.2 Procedimiento para determinar el área

1. Abrir el panel de control y seleccionar “Impresoras y Escáneres”, seleccionar el asistente de escaneo
2. Seleccionar personalizado y escoger 2500 ddd y escala de grises
3. Seleccionar previsualizar y arrastrar el recuadro hasta englobar únicamente el electrodo
4. Seleccionar siguiente y finalizar el escaneo tomando en cuenta que el archivo se guarde el formato .tif

2.7.3 Procesar la imagen en ImageJ

1. Seleccionar el archivo, dar click derecho y abrir con ImageJ
2. Image -> Adjust -> Threshold
3. Seleccionar la segunda barra y ajustar de forma que se cubra de rojo el área deseada
4. Seleccionar Apply
5. Seleccionar el área con la herramienta wand
6. Edit -> Fill
7. Analyze -> Histogram
8. Seleccionar List y bajar hasta la última fila
9. Copiar el número a Excel
10. Calcular la superficie de área usando el número dado y dividirlo entre 892802 (número de pixeles por cm^2). El resultado es el valor del área en cm^2 .

2.8 Aplicación de la técnica de electrodeposición de platino a las muestras y su correspondiente análisis de propiedades.

Para el depósito de platino se preparó una celda electroquímica de dos electrodos a temperatura ambiente donde se colocan el electrodo a platinizar y una malla de platino en un electrolito 5M de ácido hexacloroplatínico de forma que se deje en corto circuito el ER, el CE se conecta a la malla de platino y el ET a la muestra, como se aprecia en la figura 2.4. Se tomó en consideración iluminar algunas muestras con el fin de detectar alguna mejora en la eficacia de depósito.

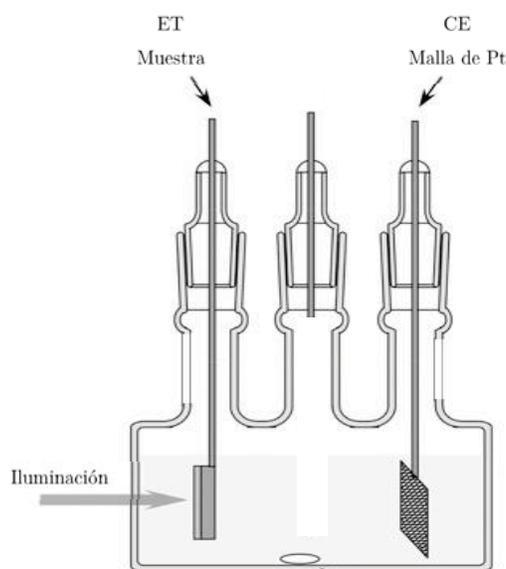


Figura 2.4 Configuración del método de dos electrodos en la celda electroquímica, adaptada de (Chen, 2013).

Se ocupó el software EC Lab para configurar la técnica de depósito. Dicha técnica fue una adaptación de cronopotenciometría, donde se aplica una corriente al cátodo durante 0.25 segundos y luego se deja de aplicar durante 1 segundo, a forma de pulsaciones, tratando de alcanzar los 20 mC/cm² en el menor número de ciclos posibles. La variación de la corriente aplicada depende del área de exposición del electrodo.

2.9 Fotorespuesta

El último paso en la etapa de experimentación comprende el análisis de la fotorespuesta de los materiales, primero se analizaron las muestras de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Pt}$, después $\text{CuGaSe}_2:\text{Pt}$ y finalmente los electrodos completos. Todos los análisis se realizaron a tres velocidades de barrido 2, 5 y 10 mV/s, mismos que se analizaron cada uno en tres pH diferentes los cuales comprenden uno ácido (pH=4), uno neutro (pH=7) y uno básico (pH=10). Todo esto con el fin de determinar en qué pH se desarrolla mejor la producción de hidrógeno y las diferentes velocidades de barrido para no perder ningún detalle en la respuesta a la luz de cada muestra.

Al igual que en la técnica de depósito de platino se utilizó el software EC Lab para configurar la técnica de voltamperometría de barrido lineal con la cual fue realizado el análisis de fotorespuesta, esperando observar cambios en la gráfica cuando está iluminada y cuando no. Para este proceso de alternación en la luz se utilizó un Arduino programado para cortar la corriente de un foco de halógeno de 20 W cada segundo dejando sin luz otro segundo, de forma que pudiera ser apreciable la reacción con el cambio en los materiales. Se utilizó una configuración de tres electrodos, considerando el ET como el ya elaborado con la heteroestructura, el ER de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) y un CE de Pt. En la figura 2.5 se muestra dicha configuración.

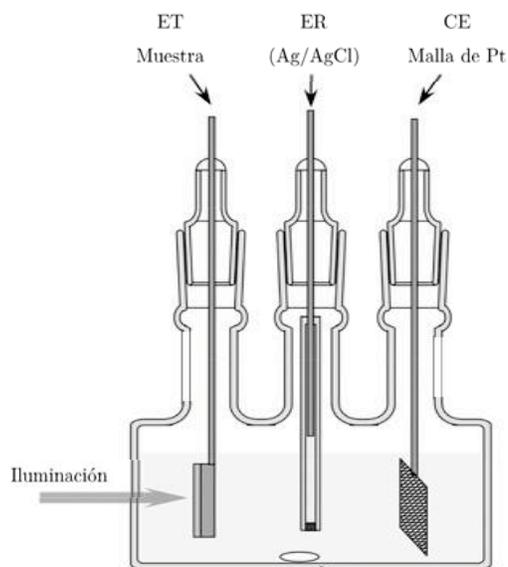


Figura 2.5 Configuración de tres electrodos para la prueba de fotorespuesta, adaptada de (Chen, 2013).

3 Análisis de resultados

3.1 Resumen

En este capítulo se desarrolla a detalle el análisis de resultados a partir de la investigación realizada en el laboratorio para la formación de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$. La película multicapa con estructura Vidrio/Mo/p- CuGaSe_2 /n- In_2S_3 /Pt tiene una secuencia de construcción y un análisis de propiedades específico para cada etapa. La película de CuGaSe_2 se preparó fuera de esta investigación; sin embargo, el método de depósito fue por evaporación reactiva. Posteriormente sobre la película antes mencionada se depositó mediante la técnica de baño químico In_2S_3 , obteniendo la heteroestructura deseada. Finalmente, con fin de favorecer la conducción y la interacción en la interfaz del electrodo se realizó un depósito de platino mediante una técnica de pulsaciones de corriente ajustada mediante cronopotenciometría.

En cada etapa del proceso de construcción se realizaron ciertos análisis de propiedades, específicamente, morfológicos, ópticos y estructurales, los cuales fueron de gran ayuda para complementar el análisis del trabajo experimental realizado en el laboratorio.

3.2 Resumen de abreviaturas

Tabla 3.1. Resumen de abreviaturas para todas las muestras y la técnica empleada en su crecimiento

Muestra	Características de depósito	Abreviatura
In_2S_3 a	Depósito de In_2S_3 mediante baño químico en condiciones de 80°C y 35 minutos, en un sustrato de vidrio (TEC 7, $\text{SnO}_2:\text{F}$)	A
In_2S_3 b		B
In_2S_3 c	Depósito de In_2S_3 mediante baño químico en condiciones de 80°C y 35 minutos, en un sustrato de vidrio	C
CuGaSe_2	Muestras de CuGaSe_2 previamente procesadas mediante evaporación reactiva y electrodeposición de Pt.	CGS A

CuGaSe ₂	Muestras de CuGaSe ₂ previamente procesadas mediante evaporación reactiva y electrodeposición de Pt.	CGS B
080722-7 31 mid	Depósito de In ₂ S ₃ mediante baño químico en condiciones de 80°C y 35 minutos, en una película de Vidrio/Mo/p-CuGaSe ₂ . Posterior electrodeposición de Pt	31
080722-7 6 3a mid		3a
080722-1 11a mid		11a
080722-3 12a mid		12a
080722-4 21a mid		21a
080722-5 22 5 mid		22
080722-9 33a mid		33a

3.3 Preparación de soluciones para la formación de la película In₂S₃

La solución precursora de la generación de In₂S₃ está formada por tres sustancias clave, el cloruro de indio (InCl₃), el ácido acético (CH₃COON) y la tioacetamida (CH₃CSNH₂), todas ellas en concentraciones diferentes, la tabla 3.2 muestra la concentración de cada reactivo y su correspondiente cantidad para un total de 40 mL.

Tabla 3.2. Concentración y cantidad de reactivos

Reactivo	Concentración	Cantidad
InCl ₃	0.1 M	4 mL
CH ₃ COON	0.5 M	8 mL
CH ₃ CSNH ₂	1 M	8 mL

El total de la suma de reactivos es 20 mL a los cuales se añadieron 20 mL de agua desionizada para obtener los 40 mL de solución.

La figura 3.1 muestra como luce la solución calculada, observando un cambio en la textura de la solución, resultado de la interacción entre las sustancias.



Figura 3.1 Solución para la formación de In₂S₃.

3.4 Formación y análisis de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$

El proceso de crecimiento del In_2S_3 se da de forma natural con la combinación de los reactivos antes mencionados; sin embargo, el proceso de formación es sumamente lento, a partir de esto se aplica un aumento en la temperatura a fin de catalizar el proceso de síntesis. Para esto se realizaron pruebas a diferentes temperaturas empezando con $70\text{ }^\circ\text{C}$ (para asegurar catalizar el proceso) y terminando con un máximo de $90\text{ }^\circ\text{C}$. Estas pruebas indicaron a qué temperatura deposita de mejor forma el sulfuro de indio, concluyendo que las muestras mantienen un promedio de similitudes a $80\text{ }^\circ\text{C}$ observando que el depósito sea lo más homogéneo posible y que no se precipite el material.

3.4.1 Curva de crecimiento del In_2S_3

El siguiente parámetro para asegurar el crecimiento óptimo de la película es realizar una curva de crecimiento, es decir, determinar un punto de balance entre la temperatura elegida y el tiempo de crecimiento, de esta forma se colocaron dos vasos de precipitado como se muestra en la figura 3.2 con vidrio normal y vidrio conductor (TEC 7 , $\text{SnO}_2\text{:F}$) comenzando el experimento a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ desde 30 minutos hasta 60 minutos extrayendo una muestra de cada vidrio en un intervalo de 10 minutos.

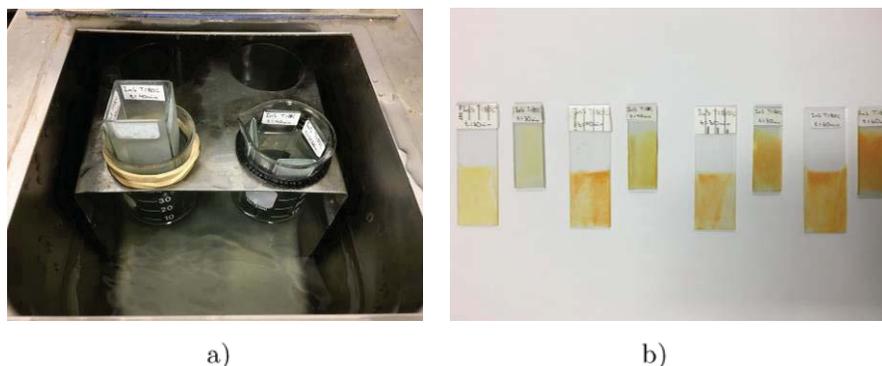


Figura 3.2 Evidencias del depósito: a) Etapa inicial de depósito, cuatro vidrios del lado izquierdo y cuatro TEC 7 del lado derecho, sumergidos en la solución que forma In_2S_3 , dentro de un contenedor para regular la temperatura; b) Etapa final, en la que se observa el depósito en diferentes tiempos de exposición.

Analizando posteriormente las muestras, se concluyó que la temperatura y tiempo adecuados para el crecimiento óptimo del sulfuro de indio son $80\text{ }^\circ\text{C}$ y 35 minutos alcanzada la temperatura en la solución de las muestras, es decir, se otorgan 10 minutos aproximadamente entre que el vaso de precipitado y el agua entran en equilibrio térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de ese momento se cuentan los 35 minutos.

3.4.2 Espesor

Es importante optimizar el depósito de sulfuro de indio, debido a que adquiere ciertas propiedades a medida que se manipula su forma de crecimiento. Una de las propiedades más importantes es el espesor, ya que concede el primer paso para el cálculo de la brecha de energía, el cual es sumamente importante para conocer la compatibilidad con el semiconductor tipo-p (CuGaSe_2). El espesor es también una medida de comparación con los resultados de la brecha de energía estandarizados realizados en bulto, de esta forma determinar en qué medida afecta al sistema en general la falta de grosor en la película.

Las muestras *A* y *B* en las que se depositó In_2S_3 en el substrato TEC 7 midieron espesores muy similares alrededor de los 120 nm. Como se puede ver en la figura 3.3a el crecimiento de la película comienza entre los 0 y los 0.2 milímetros de la muestra después de pasar la línea trazada con ácido sulfúrico, dicha línea tiene como propósito marcar como referencia un punto sin depósito para compararlo con el espesor real de la muestra. En el caso del substrato TEC 7 es difícil delimitar este punto de comparación debido a la composición estructural que permite la conductividad. Por otro lado, en la figura 3.3b se aprecia muy claramente el segmento trazado en la película, resaltando el espesor de 160 nm que en este substrato resulta ligeramente mayor que el de la muestra *A*.

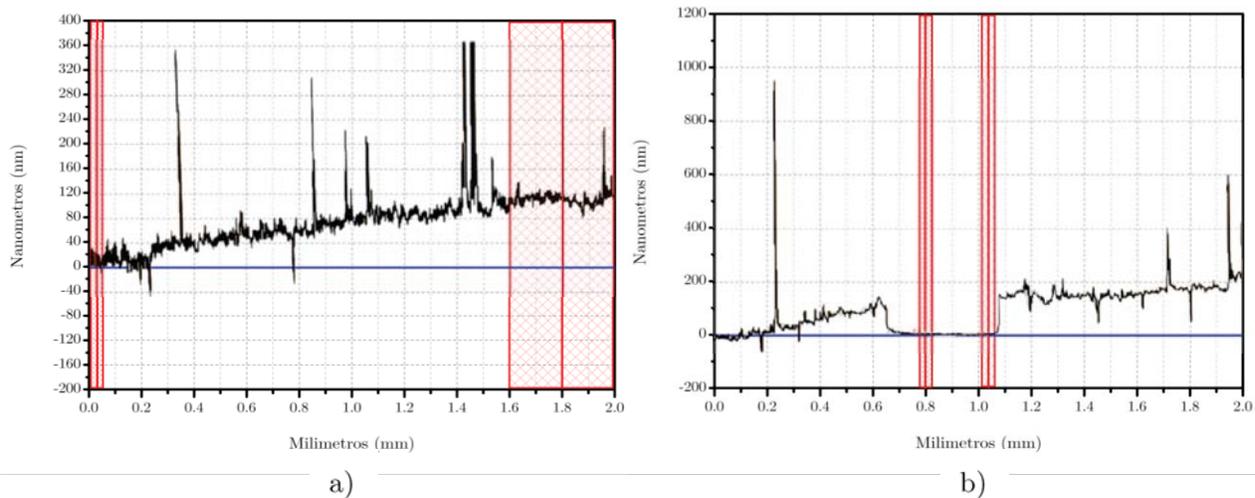


Figura 3.3 Gráficas de espesor en diferentes substratos: a) Muestra A; b) Muestra C.

3.4.3 Propiedades ópticas de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$

Las muestras *A*, *B* y *C* fueron sometidas a mediciones de transmitancia y reflectancia con las que posteriormente se determinaron los valores de absorbancia. La figura 3.4 muestra las gráficas correspondientes a la transmitancia de cada sustrato. Es importante que el depósito de In_2S_3 tenga un porcentaje alto de transmitancia en la región visible-infrarrojo (VIS-NIR) debido a que estará depositado sobre el semiconductor tipo-p (CuGaSe_2) para obtener la heteroestructura deseada y por lo tanto es necesario que la transmitancia tenga un porcentaje elevado.

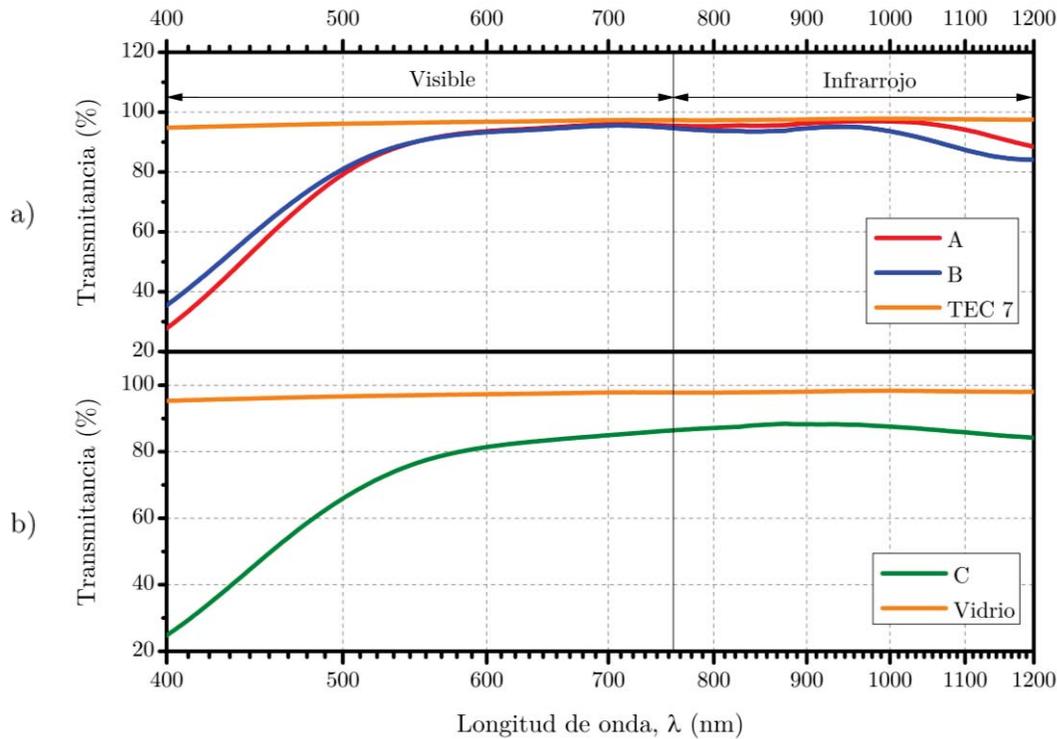


Figura 3.4 Comportamiento de la transmitancia en función de la longitud de onda (VIS-IR) en las muestras: a) *A* y *B* depositadas sobre TEC 7; b) *C* depositada sobre vidrio.

En la figura 3.4a se observa que el porcentaje de transmitancia en ambas muestras se mantiene desde el infrarrojo hasta los 550 nm de la región visible entre 80 y 95%. Posteriormente a partir de los 550 y hasta los 400 nm se presenta una caída hasta 30 y 40% en las muestras *A* y *B* respectivamente. Por otra parte, en la figura 3.4b se observa que el porcentaje de transmitancia se mantiene entre el 80 y 90% desde el infrarrojo hasta los aproximadamente 600 nm de la región visible donde el porcentaje cae cerca del 25%. La línea azul que aparece en ambas gráficas representa el porcentaje de transmitancia de cada sustrato. De forma ideal este debería estar muy cerca del 100% debido a que son materiales

transparentes, sin embargo, se pueden presentar diversas situaciones que disminuyen la precisión en el proceso de medición.

A continuación, en la figura 3.5 se describen las gráficas de reflectancia de cada sustrato. La medición de reflectancia es un parámetro que indica la cantidad de luz reflejada y completa el análisis de propiedades ópticas de un material; sin embargo, es importante en el presente trabajo porque otorga un margen de certeza mayor en el cálculo de absorbancia, la cual es de sumo interés para conocer el acoplamiento de los semiconductores y su interacción con el electrolito.

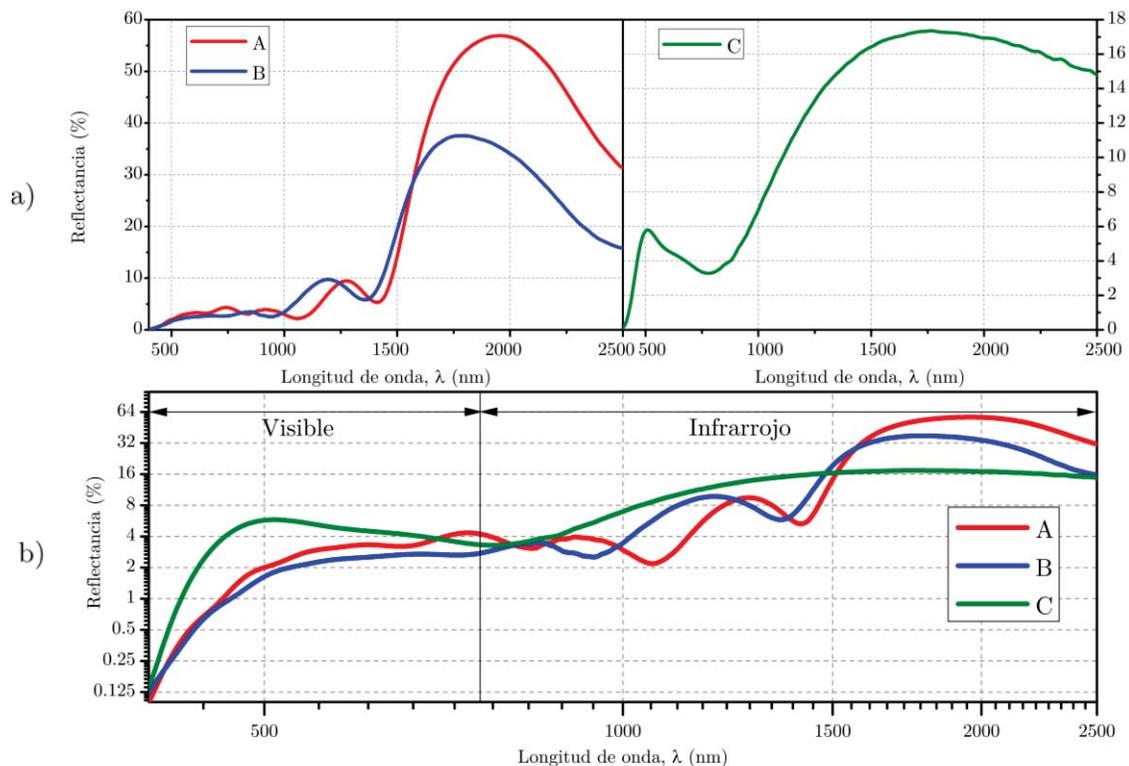


Figura 3.5 Comportamiento de la reflectancia en función de la longitud de onda (VIS-IR) en las muestras: a) A y B depositadas sobre TEC 7; b) C depositada sobre vidrio.

En la medición de reflectancia que se muestra en la figura 3.5a, las muestras A y B depositadas sobre TEC 7 alcanzan un máximo aproximado de 55% y 35% respectivamente, mientras que la muestra C depositada sobre vidrio alcanza un máximo aproximado del 17% en la región infrarroja. Dentro de la región visible se observa una disminución pronunciada a partir de los 1500 nm aproximadamente para las tres muestras.

La absorptancia es la propiedad óptica que nos permite conocer la intensidad de radiación captada por el material y a partir de esta es posible determinar la brecha de energía. Esta propiedad fue calculada a partir de la ecuación 2.3 mencionada en el capítulo 2 la cual incluye las mediciones de transmitancia y reflectancia.

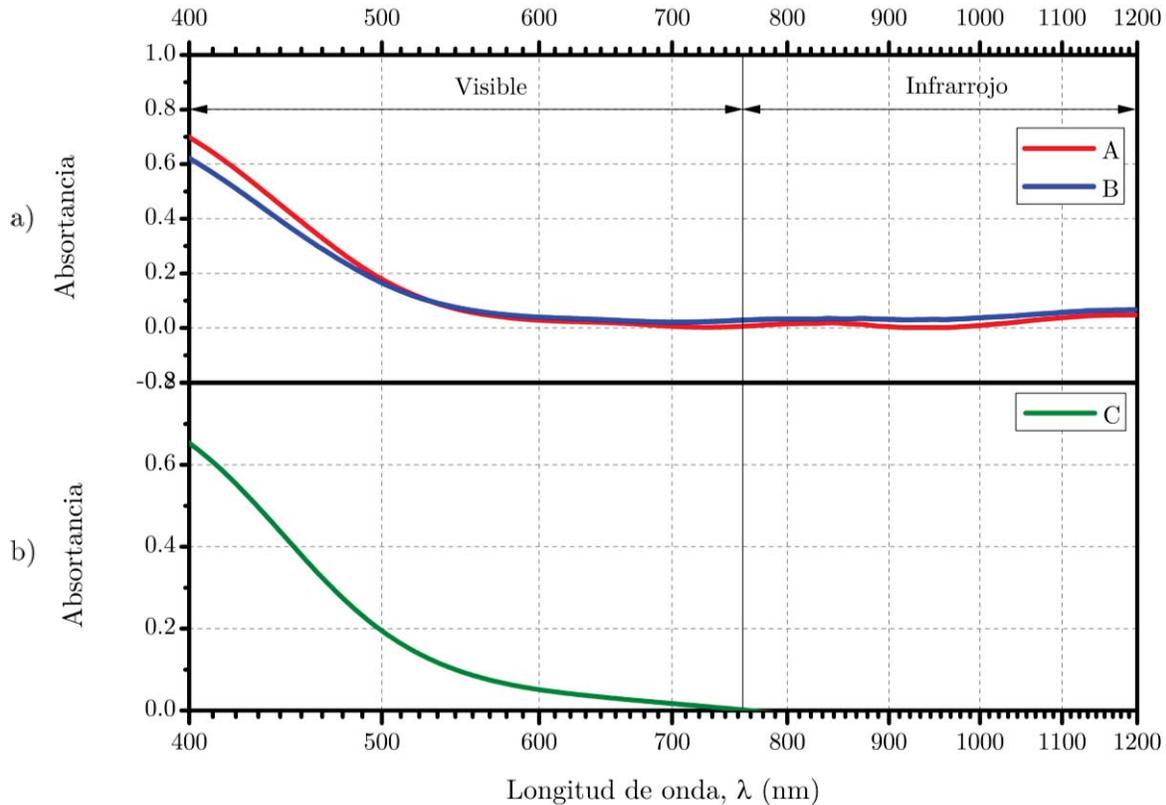


Figura 3.6 Comportamiento de la absorptancia en función de la longitud de onda (VIS-NIR) en las muestras: a) A y B depositadas sobre TEC 7; b) C depositada sobre vidrio.

La absorptancia se incrementa en la región visible a partir de los 700 nm. Para las muestras A y B el punto máximo se encuentra en 0.69 y 0.62 respectivamente, mientras que para la muestra C se encuentra en 0.65. Esto quiere decir que las películas de In_2S_3 absorben en un intervalo del 60 al 70% de la radiación incidente en la región visible.

3.4.4 Determinación experimental de la brecha de energía

A partir de los datos de absorbancia, se calcula mediante la ecuación 2.4 el coeficiente de absorción (α), el cual se presenta en la figura 3.7 como función de la energía del fotón ($h\nu$), para las muestras *A*, *B* y *C* con película de In_2S_3 sobre diferentes sustratos, pero conservando las mismas condiciones de depósito. La muestra *A* alcanza un máximo de $0.1687 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ superior al de las demás. Es importante mencionar que dicha película es la capa superficial de la heteroestructura, por lo que la absorción del material debe ser suficiente para que la energía llegue a la siguiente capa. A pesar de que la muestra *A* resultó tener el mayor valor máximo, las muestras *B* y *C* tienen resultados similares encontrando sus valores máximos en 0.1582×10^5 y $0.1443 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Los resultados no tienen mucha diferencia en cuanto al sustrato en el que fue depositado el In_2S_3 . Esto indica que el material absorbe los fotones de manera que es compatible con el semiconductor tipo-p, que a su vez permite el acoplamiento de bandas necesario para empatar la brecha de energía del agua.

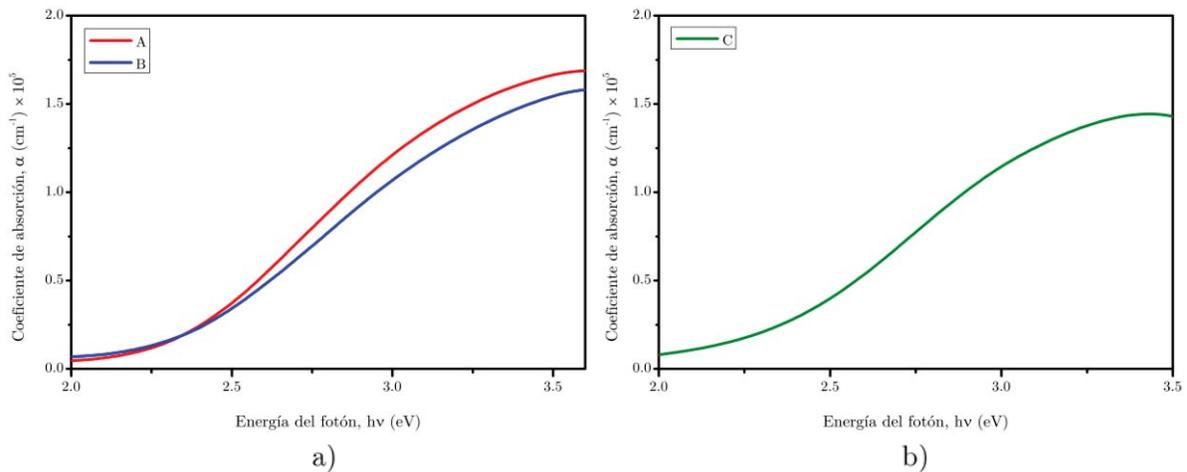


Figura 3.7 Coeficiente de absorción (α) Vs Energía del fotón ($h\nu$) para las muestras A, B y C

La determinación de la brecha de energía E_g para los valores de $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ hacen referencia a la ecuación 2.6 y se describen en la figura 3.8 donde se grafica $(ah\nu)^2$ vs $h\nu$. Para obtener dicho valor se realiza una extrapolación lineal hasta la línea base (energía del fotón). En la primera gráfica (3.8a) los anchos de banda 2.69 y 2.76 eV para las muestras *A* y *B* respectivamente, depositadas en vidrio conductor (TEC 7, $\text{SnO}_2:\text{F}$) en la segunda gráfica (3.8b) se muestra la brecha de energía de 2.56 eV correspondiente a la muestra *C* depositada en vidrio, en comparación con la brecha de energía registrada en la literatura (2 hasta 2.45 eV en el bulto dependiendo de la composición, (Lokhande, 1999)). Las muestras *A*, *B* y *C* tienen un desfase, originado principalmente por la forma de crecimiento del material.

El In_2S_3 en este caso se dejó crecer a $80\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de 40 minutos, lo que resultó en un espesor de 120 nm. A pesar del desface, la brecha de energía se conserva dentro de un margen aceptable, lo que sugiere que la película de In_2S_3 cumple los requisitos de acoplamiento de bandas tanto con el semiconductor tipo-p como con el electrolito.

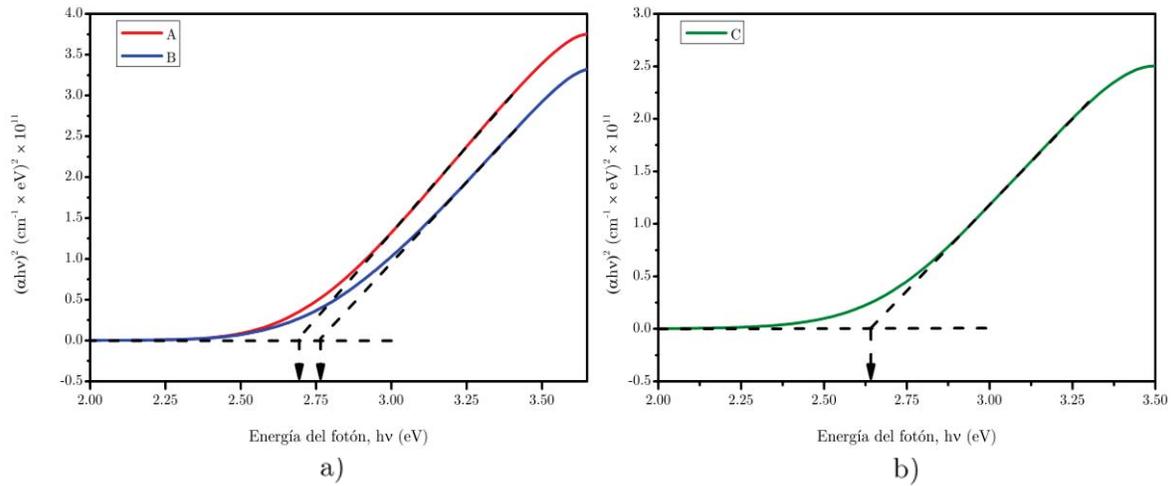


Figura 3.8 Brecha de energía directa, $(\alpha h\nu)^2$ Vs Energía del fotón, $h\nu$ de las muestras depositadas sobre diferentes substratos: a) A y B sobre TEC 7; b) C sobre vidrio.

3.4.5 Propiedades estructurales de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$

En la figura 3.9(a-d) se muestra el patrón de difracción de rayos-X para las muestras *A*, *B* y *C*, en las que de forma general se puede concluir que las películas de In_2S_3 presentan un tipo de red semiamorfa con una posible tendencia a la estructura tetragonal de acuerdo con la tarjeta PDF#25-0390; sin embargo, es importante tomar en cuenta que las condiciones de crecimiento registradas en la tarjeta no son las mismas condiciones del material y es posible que se encuentren algunas diferencias. Por ejemplo, los planos donde se registra una tendencia de crecimiento son (109), (00 12) y (22 12) se encuentran un tanto desplazados hacia la derecha, lo cual se atribuye a un posible estrés en la película derivado de la forma de crecimiento.

En particular la figura 3.9(a,b) que representa a las muestras *A* y *B* depositadas sobre TEC 7 muestran otros picos resultado de la detección en el barrido de los elementos que componen la superficie del vidrio.

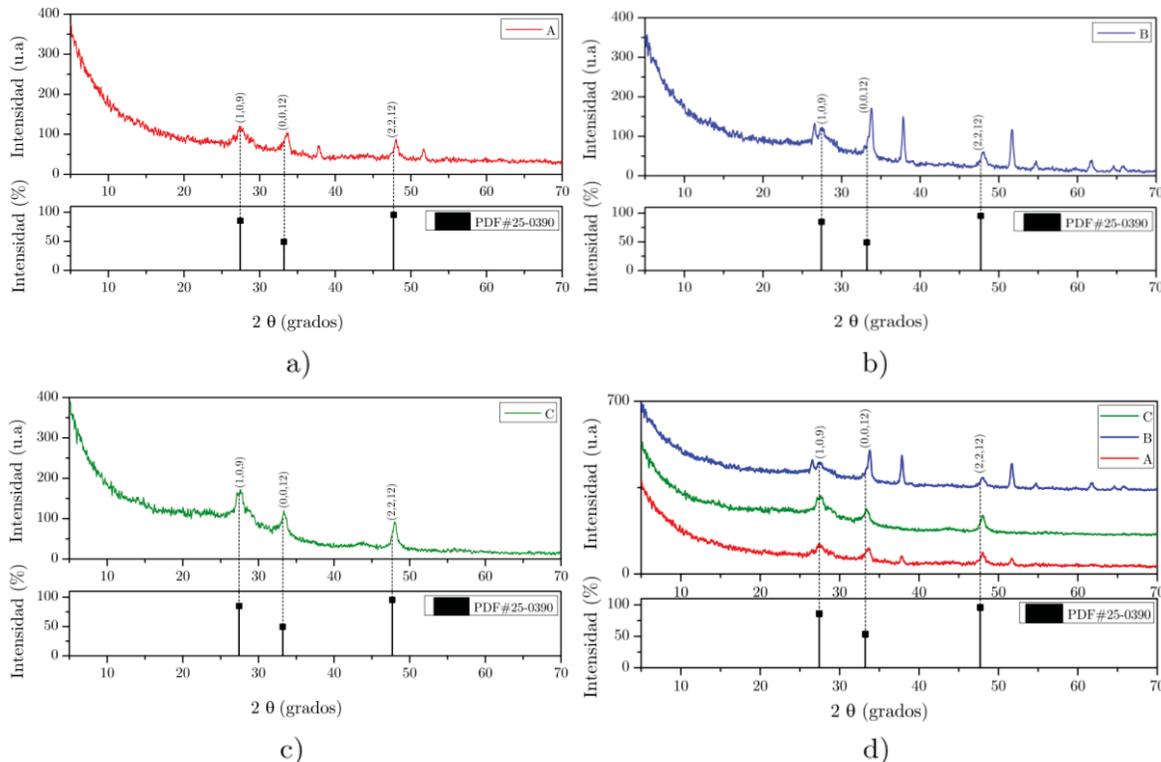


Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos-X para las muestras en diferentes substratos: a-b) *A* y *B* depositadas sobre TEC 7; c) *C* depositada sobre vidrio; d) *A*, *B* y *C* desfasadas en el eje “y”.

3.4.6 Propiedades morfológicas de las películas Vidrio/ In_2S_3 y Vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{In}_2\text{S}_3$

En la figura 3.10(a-g) se exponen las micrografías de la superficie de las muestras *A*, *B* y *C*, las cuales tienen una película de In_2S_3 cuyas propiedades ópticas y estructurales ya fueron estudiadas anteriormente. En general la técnica de depósito químico de In_2S_3 se presenta en cúmulos dispersos de material a lo largo del sustrato. Los factores que influyen en la homogeneidad de la película se basan en la temperatura y el tiempo de depósito. Después del estudio de la curva de crecimiento los valores seleccionados fueron de 10 minutos de calentamiento y 35 minutos a 80 °C considerando la extensión y profundidad del trabajo.

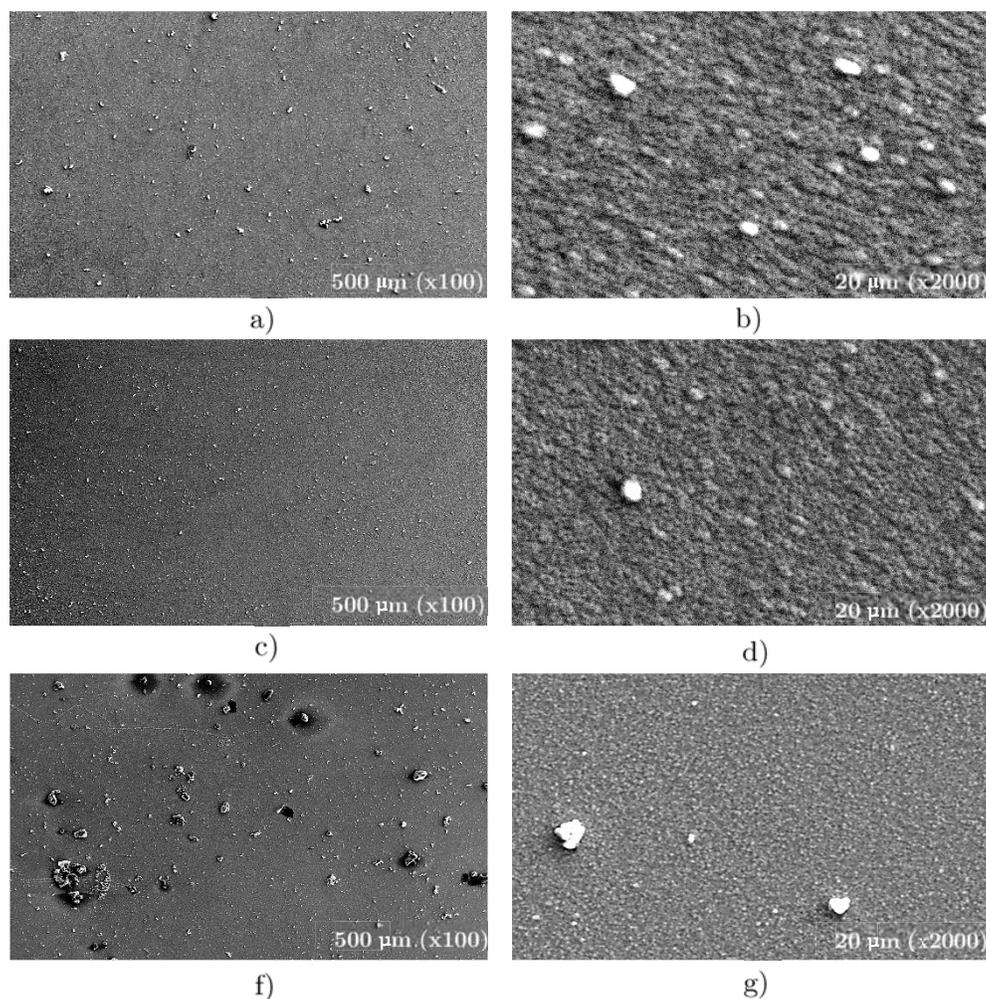


Figura 3.10 Micrografías del depósito de In_2S_3 en las muestras *A* (a-b), *B* (c-d) y *C* (f-g), de las cuales *A* y *B* están depositadas en TEC 7 y *C* sobre vidrio. Las imágenes están realizadas a un voltaje de barrido de 16 kV.

La morfología de las muestras se divide principalmente en dos categorías basadas en los sustratos utilizados. Las muestras *A* y *B* 3.10(a-d) depositadas en TEC 7 reflejan una distribución del depósito más homogénea con relación a la muestra *C* 3.10(f-g), que tiene acumulaciones de mayor tamaño. Es posible que esto se deba al tipo de superficie de cada sustrato. Para el TEC 7 la superficie es mucho más rugosa lo cual facilita la adherencia del depósito, por otra parte, el vidrio tiene una superficie lisa, la cual podría llegar a precipitar el depósito propiciando la acumulación de este en ciertas zonas. Otra de las cuestiones importantes es la forma de limpieza que se le da a las muestras al finalizar el depósito, debido a que si se realiza de forma brusca podría desprenderse la película en las zonas donde no se adhirió fuertemente, dejando acumulaciones de mayor tamaño a lo largo de la superficie.

El análisis de composición realizado con el EDS se desarrolla en las tablas 3.3-3.5 exponiendo el porcentaje atómico que representa cada elemento en la película a un voltaje de barrido de 16 kV, es importante resaltar que el In_2S_3 tiene una composición específica que se busca encontrar en la relación atómica del material, es decir, que todas las muestras deben tener una cantidad de azufre 1.5 mayor a la de indio aproximadamente.

Tabla 3.3. Análisis composicional de la muestra A para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material

Elemento	% Atómico	Relación Atómica	Elemento	% Atómico	Relación Atómica
S (K)	63.66	S/In=1.89	S (K)	61.06	S/In=1.56
In (L)	36.34		In (L)	38.94	

a) b)

Tabla 3.4. Análisis composicional de la muestra B para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material

Elemento	% Atómico	Relación Atómica	Elemento	% Atómico	Relación Atómica
S (K)	63.75	S/In=1.91	S (K)	59.69	S/In=1.48
In (L)	36.25		In (L)	40.31	

a) b)

Tabla 3.5. Análisis composicional de la muestra C para: a) una región de la superficie; b) un cúmulo de material

Elemento	% Atómico	Relación Atómica	Elemento	% Atómico	Relación Atómica
S (K)	63.95	S/In=1.77	S (K)	60.26	S/In=1.52
In (L)	36.05		In (L)	39.74	

a) b)

Las muestras *A*, *B* y *C*, seleccionadas cumplen con la relación atómica del material, sin embargo, surgen dos observaciones. La primera es que, en el análisis composicional sobre una región de la superficie, la mayoría de las muestras presentan un porcentaje atómico de indio por debajo del ideal; la segunda es que, en el análisis composicional en un cúmulo de material, es decir, en un punto específico de la superficie (siempre tratando de tomar un grano de tamaño similar) las muestras presentan una cantidad de indio suficiente y en ocasiones mayor al de azufre. A esto se concluye que la técnica de depósito utilizada y con las especificaciones de tiempo y temperatura ya mencionadas, el In_2S_3 se adhiere en cierta forma en todo el sustrato, pero mayormente se refleja en cúmulos de material, que tal vez en ocasiones a nivel visual son poco perceptibles, pero a nivel microscópico sí tienen diferencia.

3.5 Formación y análisis de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ y electrodepósito de Pt

Manteniendo las condiciones óptimas de depósito concluidas de la curva de crecimiento y las muestras *A*, *B* y *C*, se realizó el depósito de In_2S_3 sobre las películas de CuGaSe_2 , a fin de completar la heteroestructura planteada, donde finalmente se realiza el procedimiento de formación del electrodo descrito en la sección 2.6 y se describe el proceso de platinizado de los electrodos mencionado en la sección 2.8 con el fin de aumentar la conductividad.

Cabe recalcar que los fotoelectrodos construidos funcionan como cátodos, es decir, en su mayoría corresponden a un semiconductor tipo-p, que en este caso corresponde al CuGaSe_2 el cual tiene un espesor de $1.5\ \mu\text{m}$ y una brecha de energía de $1.8\ \text{eV}$ (Miller, 2002); sin embargo, por si solo el material no podría realizar con eficacia la reducción del agua, es por eso que se deposita una capa de espesor de $120\ \text{nm}$ de In_2S_3 (semiconductor tipo-n) de tal manera que se forme la unión p-n entre semiconductores y facilite el acoplamiento de bandas con el electrolito, con el propósito de fomentar las reacciones redox de disociación del agua. Dicho esto, se presenta en la figura 3.11 el diagrama de bandas que corresponde a la heteroestructura construida y la interfaz con el electrolito.

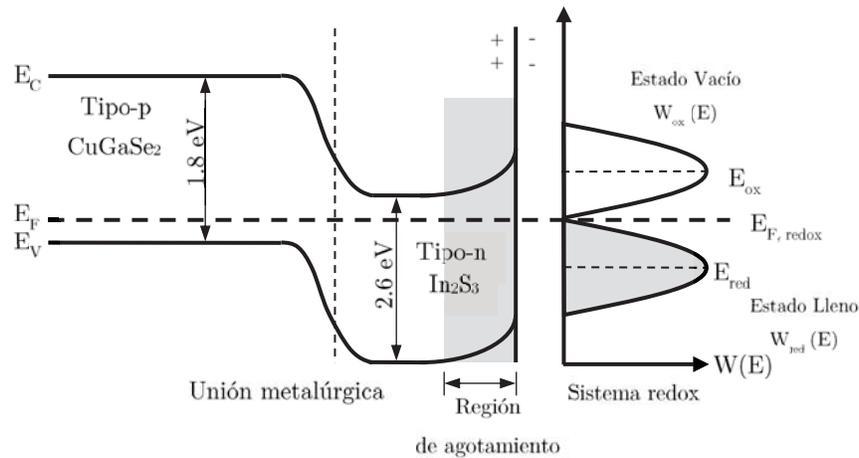


Figura 3.11 Diagrama de bandas de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ y la interfaz con el electrolito

3.5.1 Propiedades estructurales de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$

De forma general la figura 3.12 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ en cinco muestras, de las que se puede observar que la red promueve una distribución menos amorfa que las películas de In_2S_3 . Cabe mencionar que los dos materiales tienden a formar una estructura cristalina tetragonal de acuerdo con las tarjetas PDF#35-1100 y PDF#25-0390, por lo que es posible que el barrido no distinga entre materiales y en consecuencia los picos de sulfuro de indio no resalten en la gráfica. Se registra una tendencia de crecimiento de CuGaSe_2 en los planos (112), (204) y (312).

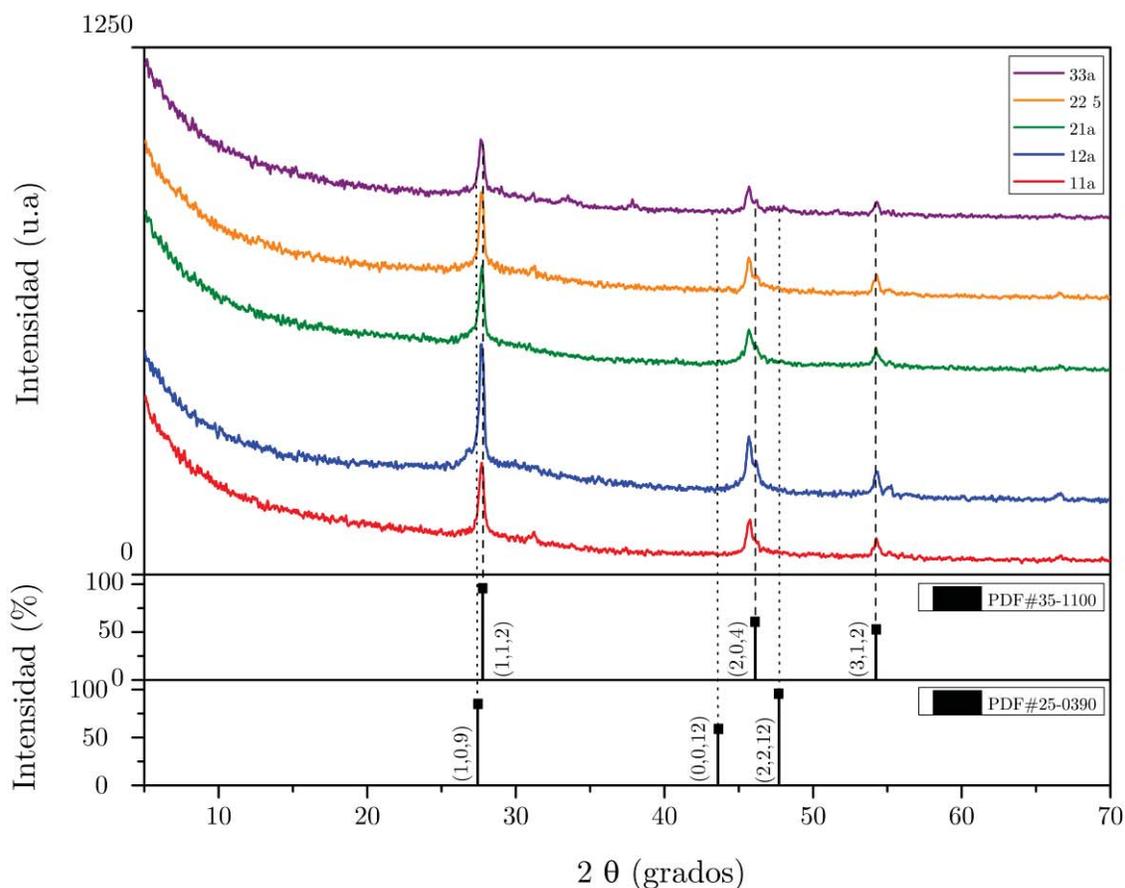
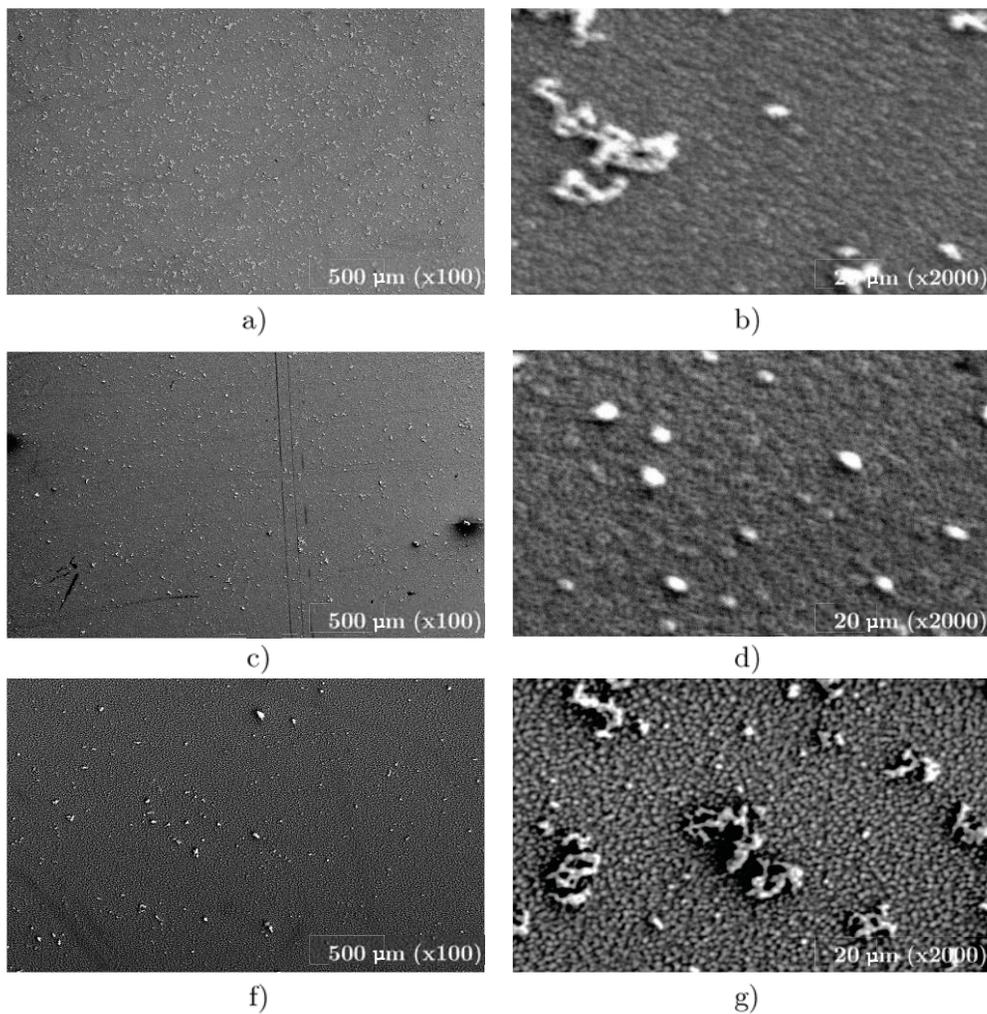


Figura 3.12 Patrón de difracción de rayos-X para las muestras con la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ desfasadas en el eje “y”.

3.5.2 Propiedades morfológicas de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$

En la figura 3.13(a-j) se muestran las micrografías de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ las cuales tuvieron las mismas condiciones de depósito y limpieza que las muestras *A*, *B* y *C* de la sección anterior. Sin embargo, a diferencia de las micrografías de la figura 3.10(a-g) el In_2S_3 está depositado directamente sobre el CuGaSe_2 donde se observan algunas diferencias. De forma general en la distribución del depósito de In_2S_3 se observa más homogénea y compacta a lo largo de la película.

En particular las muestras *12a* (c-d) y *22 5* (h-i) conservan la geometría de depósito de In_2S_3 de las muestras *A*, *B* y *C*, la cual se representa con cúmulos en forma de piedras, mientras que las muestras *11a* (a-b), *21a* (f-g) y *33a* (j-k), contienen de igual forma cúmulos, pero distribuidos en forma de ramas.



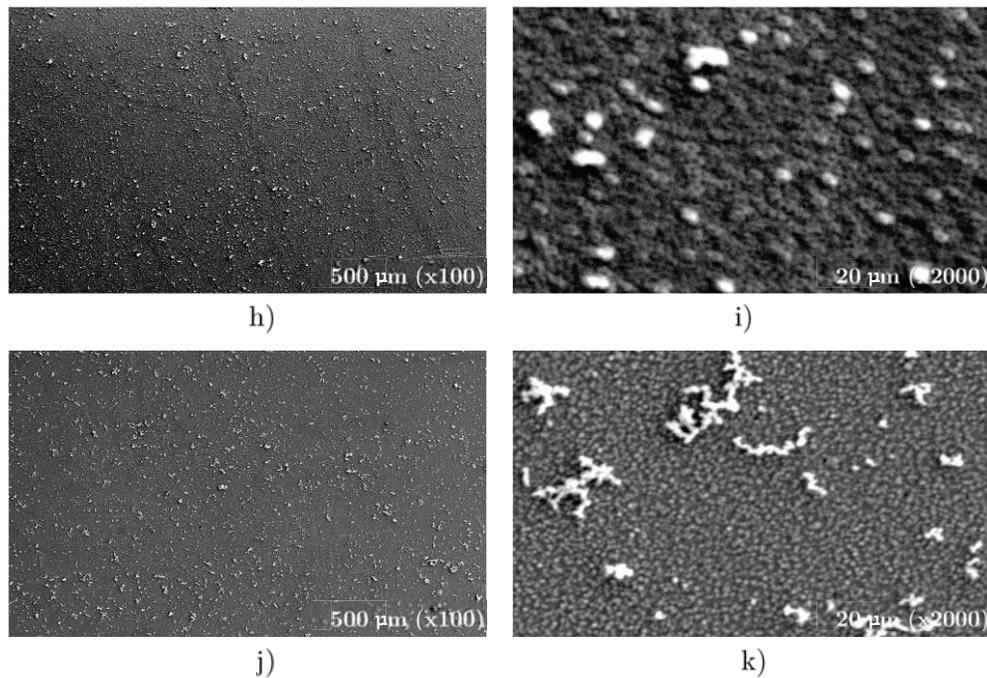


Figura 3.13 Micrografías de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ en las muestras *11a* (a-b), *12a* (c-d), *21a* (f-g), *22 5* (h-i), *33a* (j-k), el substrato es vidrio. Las imágenes están realizadas a un voltaje de barrido de 16 kV.

El análisis de composición de las muestras anteriores realizado con EDS a un voltaje de barrido de 16 kV se presenta en las tablas 3.6-3.10 y tiene como objetivo afirmar la existencia de los elementos que forman la heteroestructura. A partir de que las muestras contienen átomos más ligeros que otros, no fue posible converger en un solo orbital (K, L), lo que en consecuencia produce una distribución poco precisa de los porcentajes atómicos.

Tabla 3.6. Análisis composicional de la muestra *11a* para: una región de la superficie y un cúmulo de material.

Elemento (Orbital)	% Atómico Regional	% Atómico Puntual
S (K)	15.82	16.49
Cu (K)	22.12	21.02
Ga (K)	9.03	8.07
Se(L)	47.70	48.38
In (L)	5.33	6.04

Tabla 3.7. Análisis composicional de la muestra *12a* para: una región de la superficie y un cúmulo de material.

Elemento (Orbital)	% Atómico Regional	% Atómico Puntual
S (K)	15.43	11.20
Cu (K)	23.45	23.47
Ga (K)	10.40	10.09
Se(L)	51.26	47.47
In (L)	9.59	7.01

Tabla 3.8. Análisis composicional de la muestra *21a* para: una región de la superficie y un cúmulo de material.

Elemento (Orbital)	% Atómico Regional	% Atómico Puntual
S (K)	12.88	11.74
Cu (K)	23.15	22.00
Ga (K)	10.42	9.14
Se(L)	48.50	50.88
In (L)	5.04	5.60

Tabla 3.9. Análisis composicional de la muestra *22 5* para: una región de la superficie y un cúmulo de material.

Elemento (Orbital)	% Atómico Regional	% Atómico Puntual
S (K)	22.96	20.13
Cu (K)	20.71	43.50
Ga (K)	6.48	14.75
Se(L)	40.98	8.00
In (L)	8.87	13.62

Tabla 3.10. Análisis composicional de la muestra *33a* para: una región de la superficie y un cúmulo de material.

Elemento (Orbital)	% Atómico Regional	% Atómico Puntual
S (K)	22.48	19.45
Cu (K)	20.97	23.20
Ga (K)	6.39	10.87
Se(L)	41.58	39.74
In (L)	8.58	6.73

A pesar de que todas las muestras tuvieron las mismas características de crecimiento de materiales, los resultados en cuanto a porcentajes atómicos varían de las muestras, *11a*, *12a*, *21a* a las *22 5* y *33a*. Por ejemplo, en las últimas dos películas (*22 5* y *33a*) se observa un aumento en el porcentaje atómico de azufre y una disminución de selenio y galio, estos cambios posiblemente se deban a que no todos los aspectos en un depósito por baño químico están totalmente controlados y a que el análisis mediante EDS no mantiene el barrido enfocado a un solo orbital, es decir, este análisis contempla los orbitales *K* y *L* lo cual propicia ambigüedad en los resultados de porcentaje atómico. Es posible también que el bombardeo de electrones a la muestra tenga influencia en la formación de óxidos y compuestos como el óxido de indio y seleniuro de indio.

En este análisis no es posible realizar una relación atómica entre los compuestos debido a que se está analizado una película con dos compuestos depositados, lo que genera una mezcla que contiene átomos con diferentes propiedades que son difíciles de agrupar entre sí, por lo que no se tiene una lectura clara de la distribución atómica; sin embargo, sí se puede afirmar la existencia de los elementos que conforman la heteroestructura, lo cual da un grado de seguridad suficiente para proceder al proceso de platinizado.

3.5.3 Depósito de platino a las muestras con la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$

Tal como se describió el proceso de platinizado en la sección 2.8, retomando el trabajo de R. C. Kainthla y B. Zelenay las muestras fueron sometidas a pulsaciones de corriente de forma que se realizara un electrodeposición de platino con el fin de incrementar la conductividad en la superficie del fotoelectrodo (Kainthla, 1987). Se realizaron algunas pruebas agregando luz al proceso de las que no se encontró ninguna diferencia en los análisis con respecto a las muestras sin luz.

Utilizando el software EC-Lab se adaptó la técnica de cronopotenciometría para configurar las pulsaciones de corriente recomendadas por Young James (James, 2018), las cuales fueron modificadas posteriormente con el fin de optimizar el depósito de Pt. La figura 3.14 muestra la configuración de dos electrodos con una variante de iluminación aplicada a algunas muestras con el fin de aumentar la cantidad de platino depositado. No se encontraron diferencias significativas en los análisis de composición.

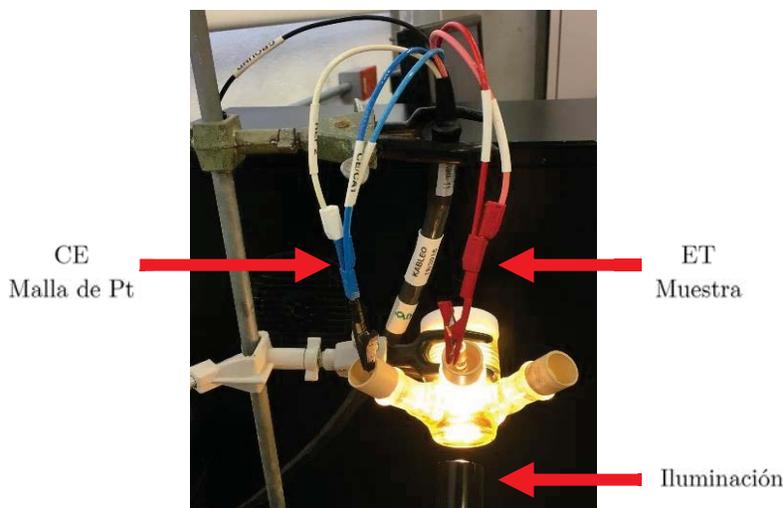


Figura 3.14 Configuración de dos electrodos en la celda electrolítica para el electrodeposición de platino

Las condiciones iniciales del depósito sugieren una cantidad de corriente en μA proporcional al área del electrodo y 40 ciclos aproximadamente para alcanzar los $10 \text{ mC}/\text{cm}^2$, sin embargo, en las primeras pruebas no se reflejó Pt en los análisis de composición y se detectó una significativa reducción en la película In_2S_3 a causa del nivel de acidez del electrolito. A partir de estas dos observaciones se plantearon las primeras modificaciones en función de lograr visualizar el Pt en la composición de la película y en disminuir el tiempo de exposición del electrodo en el electrolito con el fin de reducir lo menos posible la película de In_2S_3 .

A partir de las primeras observaciones se realizaron las muestras *31* y *3a*, cuyas condiciones y resultados del depósito se resumen en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras *31* y *3a*.

Muestra	Área cm ²	Relación de Corriente- Área	Corriente Aplicada μA	Número de Ciclos	Carga por Área mC/cm ²	Porcentaje % Atómico de Pt Punto/Región	
31	0.095	x5	475	161	20	1.14	0.32
3a	0.237	x3	711	140	20	1.33	0.55

Al aumentar la carga por área de 10 a 20 mC/cm² se observa no solo la presencia sino también un pequeño aumento en el porcentaje de Pt en el análisis de composición. Sin embargo, en estas muestras sigue presente la disminución de In por lo que seguirán las modificaciones en las condiciones del electrodepósito.

La tabla 3.12 presenta las muestras *11a*, *12a* y *33a* las cuales tienen diferentes configuraciones con el fin de encontrar Pt en los resultados de sin presenciar una disminución significativa de indio. Las muestras no sobrepasan los 40 ciclos y la corriente se aumentó considerablemente en las tres muestras con el fin de compensar la reducción del tiempo que en ninguno de los tres casos supera el minuto dentro de la solución. Para la muestra *33a* se redujo el electrolito de 5M a 2.5M con la intención de disminuir la acidez y lograr mantener la muestra dentro de la solución sin reducir la cantidad de In. Analizando la tabla 3.12, la muestra *33a* a pesar de tener la carga por área y la corriente aplicada menor de las tres, contiene el mayor porcentaje de Pt registrado. El porcentaje de In en las muestras *11a*, *12a* y *33a* es de 0.99, 0 y 1.85 respectivamente. Esto quiere decir que posiblemente la reducción de la molaridad en el electrolito conserve de mejor manera la película de In₂S₃.

Tabla 3.12. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras *11a*, *12a* y *33a*

Muestra	Área cm ²	Relación de Corriente- Área	Corriente Aplicada μA	Número de Ciclos	Carga por Área mC/cm ²	Porcentaje % Atómico de Pt Punto/Región	
11a	0.289	x3.46	1000	40	10	0.36	0.43
12a	0.307	x4.23	1300	40	8	0.18	0.61
33a	0.297	x2.69	800	40	6	0.54	0.99

Tal como se menciona, en la figura 3.15 se expone la reducción de In_2S_3 en la película en comparación con la figura 3.13(a-b) y 3.13(j-k) correspondientes a las mismas muestras. De forma particular se puede observar que la muestra 33a destacó como se menciona anteriormente porque mantuvo la morfología de forma similar a la que tenía antes de aplicar el electrodepósito.

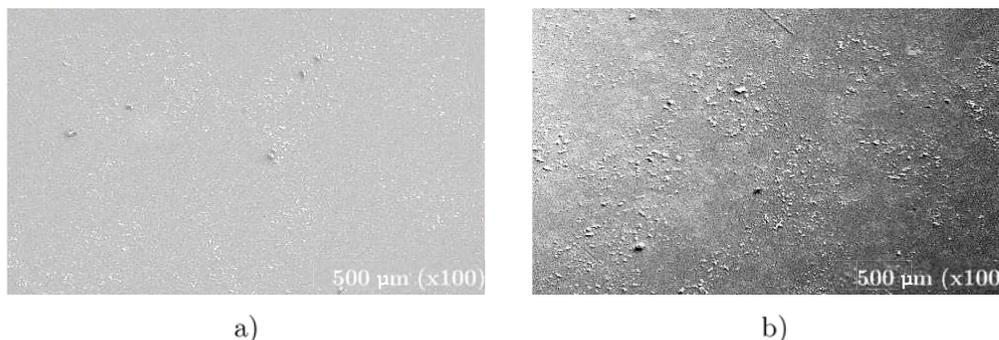


Figura 3.15 Micrografías de la heteroestructura $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ después del depósito de Pt en las muestras 11a(a) y 33a(b).

Por último, las muestras 21a y 22 5 tuvieron mejores resultados considerando que se implementaron las modificaciones que mostraron resultados deseables en el análisis de composición. Para la muestra 22 5 se utilizó una modificación en la configuración del software haciendo que el pulso de corriente se aplicara durante 0.15 segundos y se dejaran de aplicar durante 0.5 segundos, pretendiendo aplicar con más frecuencia los pulsos de corriente para disminuir la duración de depósito y por consecuencia la exposición de los fotoelectrodos al electrolito.

Tabla 3.13. Condiciones y resultados del electrodepósito de Pt para las muestras 21a y 22 5

Muestra	Área cm^2	Relación de Corriente-Área	Corriente Aplicada μA	Número de Ciclos	Carga por Área mC/cm^2	Porcentaje % Atómico de Pt Punto/Región	
21a	0.405	x3.70	1500	80	6	0.92	2.19
22 5	0.410	x3.66	1500	140	10	2.95	1.50

Los resultados del electrodepósito en estas dos muestras fueron mucho mejores que los anteriores. La morfología de las dos películas se conservó; el Pt se muestra en una cantidad suficiente a lo largo de la película considerando que son partículas casi imperceptibles al menos para notarlas en una micrografía, sin embargo, el indio siguió disminuyéndose al contacto con el electrolito de forma que perdió la relación atómica que había mantenido hasta este último proceso.

En particular las modificaciones que más aportaron al crecimiento de Pt en las muestras fueron, la reducción de la molaridad del electrolito, el aumento en la corriente y la disminución del tiempo en las pulsaciones. Considerando que el Pt se deposita en forma de granos los análisis puntuales solo ayudan a demostrar que se depositó el material. Por otro lado, los análisis que abarcan una región indican la cantidad de Pt que está distribuida en la superficie. En una gráfica C vs t el área bajo la curva representa la relación entre la carga necesaria para reducir la cantidad de Pt que muestra el análisis de concentraciones. La tabla 3.14 muestra el conjunto de propiedades de cada muestra en la configuración del electrodeposición que reflejan el porcentaje atómico de Pt presente.

Tabla 3.14. Relación de las propiedades de cada muestra con el crecimiento de Pt en la película

Muestra	Área cm ²	Corriente Aplicada μ A	Carga por Área mC/cm ²	Porcentaje Atómico de Pt %	
				Punto/Región	
11a	0.289	1000	10	0.36	0.43
12a	0.307	1300	8	0.18	0.61
33a	0.297	800	6	0.54	0.99
21a	0.405	1500	6	0.92	2.19
22 5	0.410	1500	10	2.95	1.50

3.6 Caracterización, análisis y comparación mediante fotorespuesta de las películas: Vidrio/SnO₂:F/In₂S₃/Pt ; Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂/*n*-In₂S₃/Pt ; Vidrio/CuGaSe₂/Pt en diferentes pH

El análisis de las curvas corriente-voltaje da un panorama claro sobre la respuesta que tienen los fotoelectrodos armados ante la luz en electrolitos con pH diferentes (pH 4, 7 y 10). El objetivo se enfoca en encontrar las condiciones óptimas para producir la fotoelectrólisis. En un primer plano se analizan los materiales por separado con la finalidad de observar la respuesta de cada componente para posteriormente compararlo con el comportamiento que manifiestan en un fotoelectrodo armado. Se busca principalmente observar el cambio natural de respuesta a la luz cuando se está cerca del valor cero en corriente y voltaje, así mismo registrar el comportamiento cuando avanza hacia valores negativos.

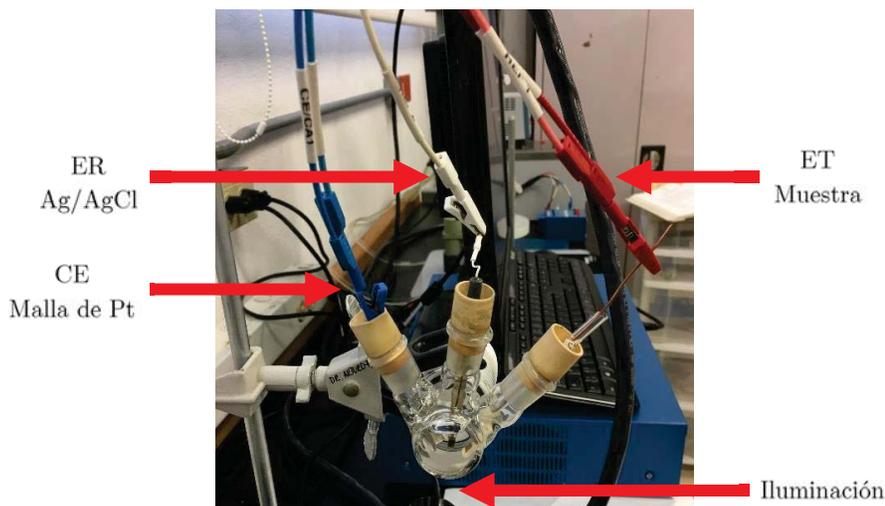


Figura 3.16 Configuración de tres electrodos para el análisis mediante fotorespuesta.

Debido a que los resultados del análisis en los electrolitos de pH 7 y 10 tuvieron diversas inconsistencias con respecto a los resultados esperados, solo se muestran los resultados obtenidos de los materiales por separado y los fotoelectrodos en pH 4.

3.6.1 Análisis de fotorespuesta en pH 4

La figura 3.17(a-b) muestra las curvas de corriente-voltaje de las películas vidrio/SnO₂:F/In₂S₃/Pt *A* y *B* inmersas en un buffer de pH 4 (solución de ftalato ácido de potasio, pH 4.01 ±0.01 a 25 °C), en las que se observa cierta respuesta hacia la radiación incidente. Es importante mencionar que el depósito de In₂S₃ tiende a precipitarse cuando se expone a una solución muy ácida, por lo que es posible que este proceso esté alterando los resultados de fotorespuesta.

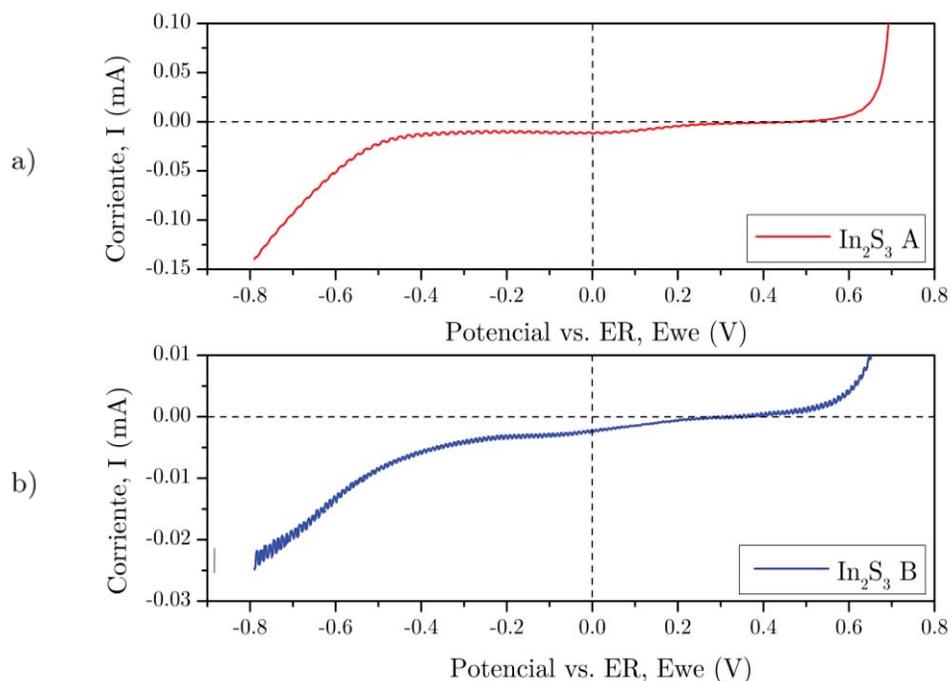


Figura 3.17 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura vidrio/SnO₂:F/In₂S₃/Pt en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) In₂S₃ A; b) In₂S₃ B.

En particular el cambio en la respuesta del electrodo In_2S_3 *A* se produce a -0.44 V y contiene una amplitud mínima, pero suficiente para afirmar la fotorespuesta. En el caso del electrodo In_2S_3 *B* la fotorespuesta es más perceptible y esta comienza desde el punto de cero corriente y cero voltaje, sin embargo, no es hasta -0.22 V que se pronuncia la caída, en cuanto a la amplitud en la corriente se observa un intervalo entre -0.021 y -0.025 mA, por lo que se puede interpretar como una unión rectificadora.

Para las películas de vidrio/Mo/CuGaSe₂/Pt *A* y *B* expuestas en la figura 3.18(a-b) se observa que, existe una fotorespuesta más intensa que la de las muestras de In₂S₃ encontrando el punto de inflexión desfasado a la izquierda en los valores de -0.175 y -0.290 V para las muestras *CGS A* y *CGS B* respectivamente, a partir de los voltajes de inflexión incrementa la fotorespuesta hasta alcanzar una amplitud final en el intervalo de -0.01 a -0.61 mA para *CGS A* y -0.01 a -0.30 mA para *CGS B*.

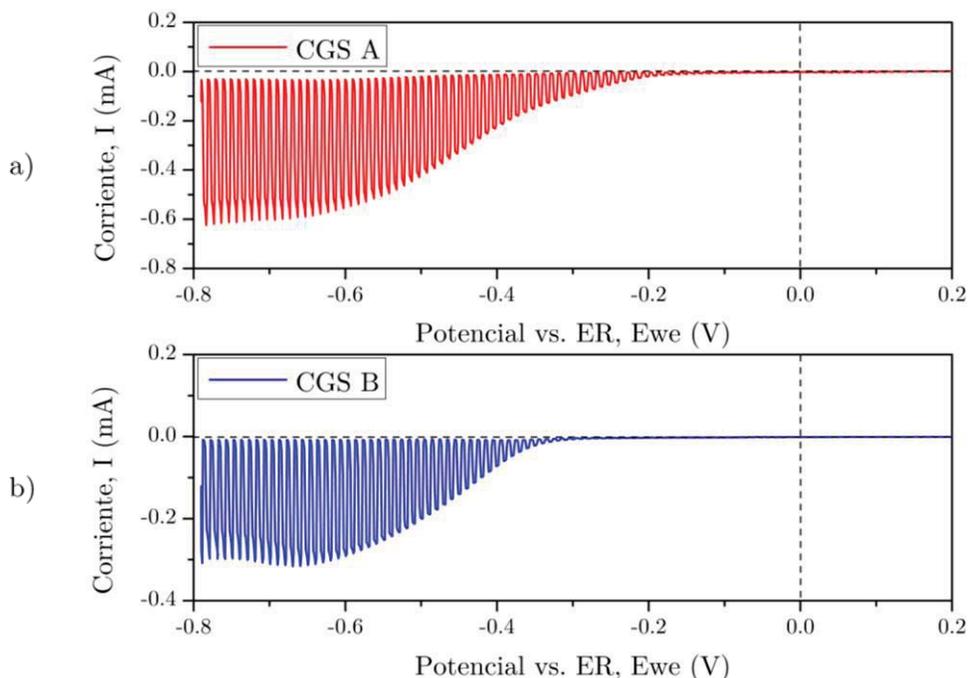


Figura 3.18 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura vidrio/Mo/CuGaSe₂/Pt en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) CGS A; b) CGS B.

Las curvas corriente-voltaje de los electrodos *11a*, *12a* y *33a* armados con la estructura Vidrio/Mo/p-CuGaSe₂/n-In₂S₃/Pt se exponen en la figura 3.19(a-c), siendo importante mencionar que todos los fotoelectrodos tuvieron propiedades de electrodeposición de platino diferentes lo que en consecuencia podría generar variaciones en los resultados.

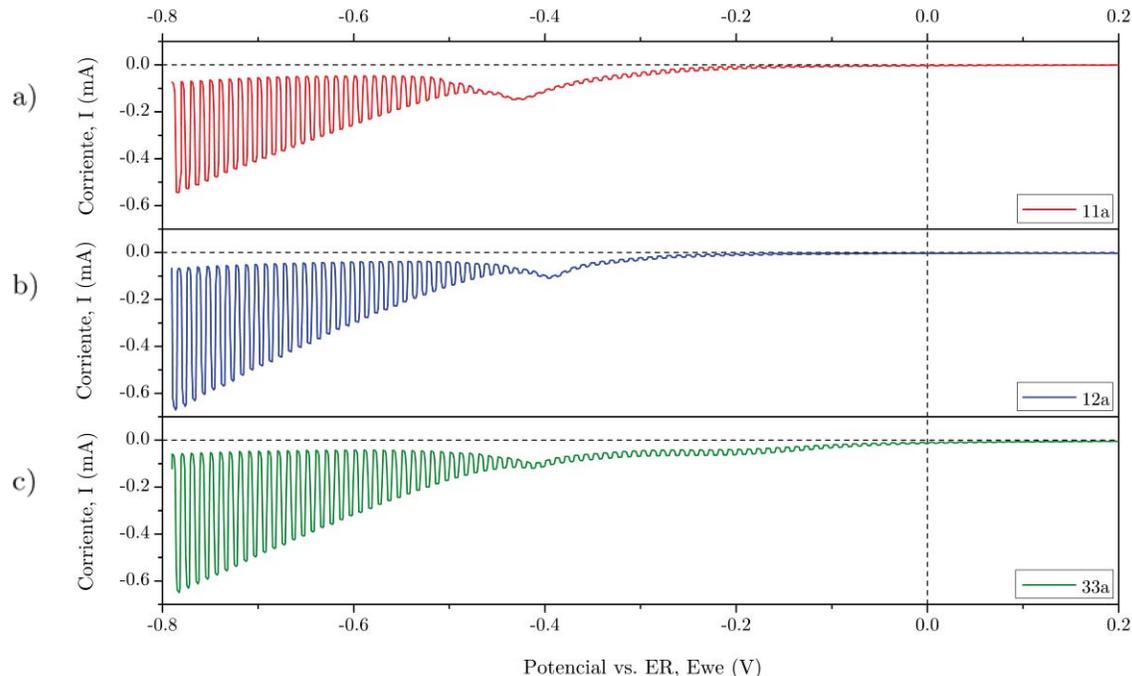


Figura 3.19 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura Vidrio/Mo/p-CuGaSe₂/n-In₂S₃/Pt en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) 11a; b) 12a; c) 33a.

Los electrodos como era de esperarse tienen un comportamiento similar en relación con el de los materiales que los conforman. Se puede observar el desfase hacia el lado izquierdo que comienza a tener fotorespuesta a partir de los -0.2 V en las tres películas, sin embargo, esta se intensifica en -0.44, -0.42 y -0.42 V para 11a, 12a y 33a respectivamente. La amplitud de corriente para los tres electrodos va desde -0.1 hasta -0.6 mA aproximadamente. No se encuentran diferencias significativas a pesar de que el electrodo 33a, tuvo un procedimiento de electrodeposición de platino diferente al de los otros dos.

Finalmente, las curvas corriente-voltaje para los fotoelectrodos 21a y 22 5 se presentan en la figura 3.20(a-b). Recordando que estas películas fueron las que desarrollaron mejor concentración de platino a partir de las modificaciones en el depósito, así mismo demostraron una pérdida menor de indio, lo que posiblemente ayude a que se conserve mejor la heteroestructura. El comportamiento de la muestra 22 5 es muy similar a las demás, observando el fenómeno de fotorespuesta en un voltaje desfasado a la izquierda cercano a -0.3 V, siendo cada vez más intenso hasta alcanzar una amplitud de corriente en el intervalo de -0.05 a -0.7 mA.

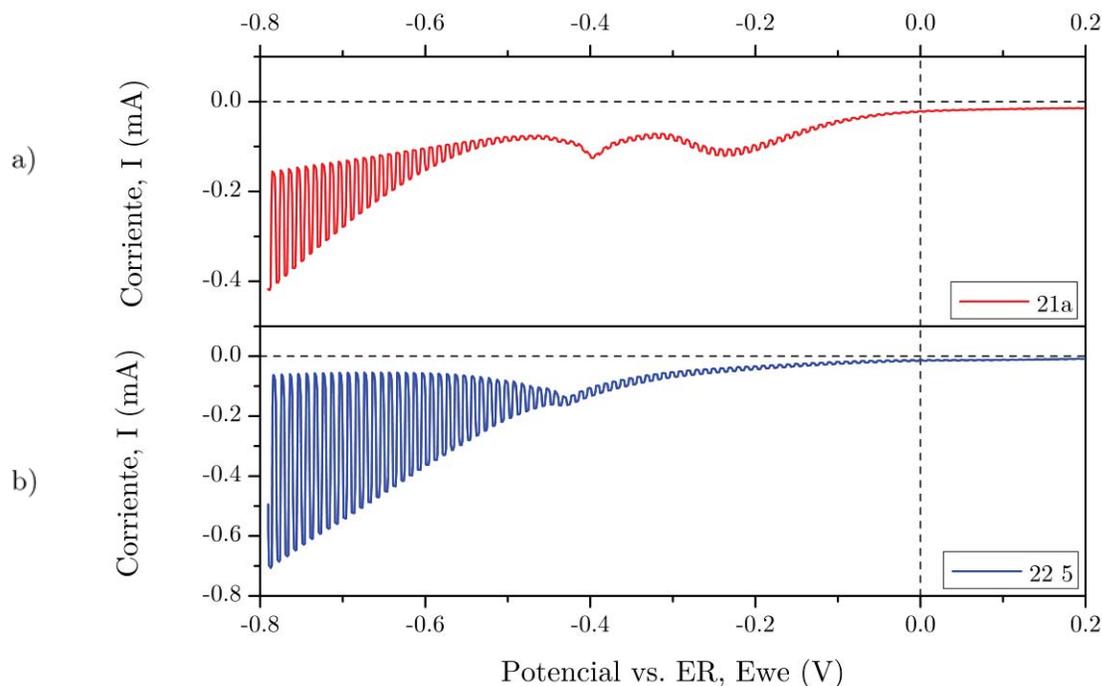


Figura 3.20 Curva corriente-potencial de los electrodos con la estructura Vidrio/Mo/p-CuGaSe₂/n-In₂S₃/Pt en un buffer de pH 4 a 5 V con ER de Ag/AgCl para las muestras a) 21a; b) 22.5.

En el caso de la muestra *21a* el comportamiento es diferente al de los demás electrodos. Esta presenta una serie de alteraciones antes de encontrar el punto de inflexión en -0.5 V valor con el mayor desfase de todas las muestras. Es posible que este comportamiento se deba a la influencia de una concentración mayor de In₂S₃ en la película y su reacción con el electrolito ácido.

4 Conclusiones

En el presente trabajo se elaboraron electrodos con la siguiente estructura Vidrio/Mo/CuGaSe₂/In₂S₃/Pt cuyo propósito es fomentar el proceso de fotoelectrólisis para la producción de hidrógeno. La caracterización de los materiales mediante propiedades ópticas, morfológicas y estructurales es de suma importancia para el análisis general de su comportamiento. El trabajo se enfocó en plantear un primer panorama respecto a la configuración de materiales considerados en un principio, así como conocer algunos aspectos importantes que conduzcan investigaciones posteriores a profundizar en el tema.

4.1 Caracterización de las películas de In₂S₃ y CuGaSe₂

La caracterización óptica se realizó únicamente para el In₂S₃, se determinaron las propiedades de transmitancia y reflectancia espectrales en el intervalo del espectro que abarca la región visible y cercana al infrarrojo. A partir de estas dos propiedades se calculó la absorbancia espectral con la cual se determinó la brecha de energía del material, cuyos valores encontrados para las condiciones de 80 °C y 35 min tuvieron un promedio de 2.67 eV. El espesor de la película medido por la técnica del perfilómetro es de 120 nm.

De acuerdo con los resultados determinados por difracción de rayos-X de la película de In₂S₃ se encontró que la fase predominante bajo las condiciones de preparación antes mencionadas fue la PDF#25-0390 de estructura tetragonal. En cuanto a las micrografías obtenidas del SEM se observa un crecimiento homogéneo de geometría granular a lo largo de la película tanto para sustratos de vidrio como para vidrio conductor (SnO₂:F).

En tanto, en los resultados de rayos-X la fase predominante de la estructura Vidrio/Mo/*p*-CuGaSe₂ fue la PDF#35-1100, la morfología es homogénea en toda película.

Ambas estructuras contienen la misma fase tetragonal por lo que en los análisis posteriores mediante XRD el patrón de la película de CuGaSe₂ se sobrepone a la de In₂S₃. La morfología observada en la

configuración final de los fotoelectrodos es similar a lo ya mencionado anteriormente, teniendo un crecimiento homogéneo de geometría granular, sin observar cambios significantes.

4.2 Película de Pt

El propósito de depositar Pt en la superficie del fotoelectrodo es la de promover la colección de fotoportadores de carga los cuales aumentan la fotoconductividad en el sistema. Las condiciones óptimas encontradas mediante la técnica de electrodeposición fueron: 1500 μA para un área aproximada de 0.400 cm^2 y registrando una carga en área cercana a los 10 mC/cm^2 , se alcanzaron porcentajes atómicos de 0.92 y 2.19 % de forma regional y puntual respectivamente.

4.3 Fotorespuesta

El análisis de fotorespuesta se realizó en tres electrolitos con pH diferentes, tomando un ácido (pH 4), un neutro (pH 7) y uno básico (pH 10), a tres velocidades de barrido 2, 5 y 10 V. Las condiciones que mostraron resultados más consistentes fueron: pH 4 a 5 V. Con estas condiciones el $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Pt}$ mostró un comportamiento similar al de la unión rectificadora. Por otra parte, las muestras $\text{CuGaSe}_2/\text{Pt}$ manifestaron fotorespuesta desfasada cercano al voltaje de -0.175 V, que en comparación con la misma muestra a un pH de 7 y 10 se registró como el voltaje más cercano a cero, la amplitud de corriente va de -0.01 a -0.61 mA.

Para los fotoelectrodos la fotorespuesta desfasada se encuentra en un voltaje cercano a -0.45 V con intervalos de corriente que van desde -0.1 hasta -0.6 mA aproximadamente.

4.4 Trabajo a futuro

Tras demostrar la generación de fotorespuesta de los electrodos, el siguiente paso estaría orientado a realizar estudios tanto electroquímicos como cromatográficos para cuantificar la cantidad de hidrógeno que se produce. Sin embargo, algunos otros aspectos como mejorar la homogeneidad del depósito de In_2S_3 y lograr que se precipite el mínimo de material al someterlo a procesos con soluciones ácidas. La evolución de los materiales y la reducción en los costos será el siguiente gran paso para lograr el despunte de la fotoelectrólisis.

Bibliografía

- da Silva Veras, T. (2016). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International journal of hydrogen energy*, 2020-2022.
- A. Fujishima, K. H. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 37-38.
- Arey, B. (2010). Characterization of Thin Films and Coatings. En S. T. Baer D. R., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)* (págs. 823-826). William Andrew Publishing.
- BioLogic, S. I. (2015). *EC-Lab & BT-Lab Software: Techniques and Applications*. BioLogic Science Instruments.
- Bozoglan, E. (2012). Sustainable assessment of solar hydrogen production techniques. *Energy*, 85-93.
- Chandler, D. L. (26 de Octubre de 2011). *MIT News Office*. Obtenido de <http://news.mit.edu/2011/energy-scale-part3-1026>
- Chapman, D. L. (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*
- Chen, Z. (2013). *Photoelectrochemical Water: Standards, Experimental Methods*. New York: Springer.
- Chin Wei Lai, S. S. (2013). Preparation of hybrid WO₃-TiO₂ nanotube photoelectrodes using anodization and wet impregnation: Improved water-splitting hydrogen generation performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2156-2166.
- Davis, E. A. (1970). Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical. *Phil. Mag.*, 903-922.
- E. Nieto, J. F. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones . *Cerámica y Vidrio* , 245-258 .
- Gerischer, H. (1971). Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 263-274.
- Gonzalez, C. (2012). Synthesis and Characterization of In₂S₃ Thin Films of In₂S₃ thin films deposited by chemical bath deposition on polyethylene naphthalate substrates. *Journal of Electronic Materials*, 695-700.

- Gouy, M. G. (1910). Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. *J. Phys. Radium*, 457-468.
- Grimes, C. A. (2008). *Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. New York: Springer.
- Helmholtz, H. (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys*, 337-382.
- Herfner, R. A. (2002). The age of Energy Gases In the New Millennium. *The GHK Company*, 7-12.
- Hortal, M. B. (2005). Electrólisis del agua. En A. L. Mario Aguer Hortal, *El Hidrógeno Fundamento de un futuro equilibrado* (págs. 78-80). España: Diaz de Santos, S.A.
- James, Y. (2018). Comunicacion Personal.
- Kainthla, R. C. (1987). Significant Efficiency Increase in Self-Driven Photoelectrochemical Cell for Water Photoelectrolysis. *Electrochemical Science and Technology*, 841-845.
- Kazmerski, L. L. (1988). Analysis and characterization of thin films: A tutorial. *Solar Cells*, 387-418.
- Lokhande, C. D. (1999). Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization. *Thin Solid Films*, 18-23.
- Miller, E. R. (2002). Photoelectrochemical Production of Hydrogen. *University of Hawaii at Manoa: Hawaii Natural Energy Institute*.
- Nakada, E. (1999). Photosynthetic bacterial hydrogen production combined with a fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Pages 1053-1057.
- Nikolaidis, P. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 597-611.
- Poerschke, R. (1992). *Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag.
- Raymond, N. D. (1982). Improvement of Photoelectrochemical Hydrogen Generation by Surface Modification of p-Type Silicon Semiconductor Photocathodes. *American Chemical Society*, 467-482.
- Royal Society of Chemistry. (17 de Julio de 2018). *Royal Society of Chemistry*. Obtenido de <http://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>
- S. Islam, M. A. (1 de Septemper de 2015). Optical, Structural and Morphological Properties of Spin Coated Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 155-161.
- Simon, K. N. (2012). An overview of hydrogen gas production form solar energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6782-6792.
- Tauc, J. W. (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev.*, 3144-3151.

Valladares, M. R. (2017). *Global Trends and Outlook for Hydrogen*. International Energy Agency: Hydrogen.

Vayssieres, L. (2009). *Solar Pathways to Hydrogen*. Chichester: Wiley.