



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE DEPÓSITO Y
CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE HEMATITA CON LA TÉCNICA DE
DEPÓSITO POR VAPORES QUÍMICOS**

TESIS

para obtener el grado de

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

Iván López Carrasco

Co-Director de Tesis

Dr. Olexandr Bondarchuk

Co-Director de Tesis

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Huajuapán de León, Oaxaca, Marzo del 2019

Dedicatoria

Este trabajo de tesis se lo dedico a mi papá, mi mamá y mi hermano por su incondicional apoyo durante mi vida como hijo, hermano y estudiante.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me apoyaron durante este trabajo de tesis.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por brindarme el espacio para llevar acabo mi desarrollo académico y este trabajo de tesis.

A mi Co-director el Dr. Iván R. Corrales Mendoza por su guía, su conocimiento compartido y paciencia durante el tiempo que lo tuve como profesor y como asesor de esta tesis.

A mi Co-director el Dr. Olexander Bondarchuk por sus enseñanzas, sus observaciones, su tiempo y sus datos curiosos durante este trabajo de tesis.

A mis sinodales por su tiempo y colaboración en la revisión de este trabajo de tesis.

Al profesor Heriberto por todas sus enseñanzas, consejos y tiempo que apporto a este trabajo de tesis.

A Karen Cinthya Aguilar Mendoza por su amistad durante mis últimos años de carrera, así como el tiempo y las risas que compartió conmigo.

A Luis Fernando Vásquez Galán por su amistad y tiempo compartido desde la primaria.

A los técnicos de los diferentes talleres de la UTM por su apoyo y disponibilidad durante el tiempo que se usaron los talleres.

Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano por facilitar las instalaciones de análisis del LINAN (Tuxtepec) (LN-2015-01-252013, INFRA-2015-01-252013 y LN-2016-271911) para realizar las mediciones de difracción de rayos X.

Índice General

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos	iii
Índice General.....	v
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas.....	xii
Resumen.....	xiii
Abstract.....	xiv
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Planteamiento del problema	3
1.2. Justificación	5
1.3. Hipótesis	6
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. Objetivo General.....	6
1.4.2. Objetivos específicos	6
Capítulo 2. Marco Teórico	9
2.1. Radiación solar y sus características	9
2.2. Semiconductores y sus características.....	11
2.3. Fundamentos de foto-electrolisis	13
2.4. Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃).....	16
2.5. Depósito por vapores químicos (DVQ)	19
2.5.1. Componentes del sistema DVQ.....	20
2.5.2. Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol (DVQAA).....	23

2.6. Cinética de reacción en el proceso de DVQ-AA.....	27
2.7. Métodos y técnicas principales para la caracterización de materiales fotocatalíticos.....	28
2.7.1. Difracción de rayos X.	28
2.7.2. Microscopía con electrones.....	29
2.7.3. Voltamperometría cíclica.	32
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	37
3.1. Diseño y construcción del sistema de depósito por vapores químicos.....	37
3.1.1. Esquema general del sistema	37
3.1.2. Diseño de piezas del reactor de DVQ	39
3.1.3. Sistema de control de temperaturas del reactor de DVQ.....	47
3.1.4. Diseño de piezas del sistema de suministro de gases.....	49
3.1.5. Diseño del contenedor blindado para la caracterización de voltamperometría cíclica.....	52
3.2. Crecimiento de películas de hematita	53
3.3. Caracterización de las películas de hematita	55
Capítulo 4. Resultados	59
4.1. Sistema de depósito por vapores químicos.....	59
4.2. Software para controlar la temperatura del reactor de DVQ	66
4.3. Contenedor blindado para caracterización por voltamperometría cíclica ..	77
4.4. Películas de hematita.....	78
Capítulo 5. Conclusiones.....	83
5.1. Trabajos a futuro.....	83

Bibliografía	85
Anexo 1.....	91

Índice de Figuras

Figura 1-1 Esquema general del sistema de depósito por la técnica de DVQAA.	4
Figura 2-1 Ángulo del sol respecto al Zenit.	10
Figura 2-2 Espectro de radiación solar.	11
Figura 2-3 Procesos en la fotoelectrolisis del agua	15
Figura 2-4 Las posiciones del bordes de las bandas prohibidas de semiconductores en contacto con un electrolito acuoso a pH = 0.	17
Figura 2-5 Ilustración esquemática de la estructura cristalina de la hematita. Adaptado.....	18
Figura 2-6 Esquema general de un sistema DVQ y pasos clave durante el proceso de DVQ.	22
Figura 2-7 Diagrama esquemático del proceso de DVQAA para el depósito de películas y polvos.....	26
Figura 2-8 Ilustración esquemática del SEM.	30
Figura 2-9 Ilustración esquemática del TEM.	31
Figura 2-10 Convenciones comúnmente usadas para reportar datos de voltamperometría cíclica.....	33
Figura 2-11 Experimento para voltamperometría cíclica. C- contra-electrodo, T- electrodo de trabajo, R- electrodo de referencia.	34
Figura 2-12 Gráficos usados para entender experimentos de voltamperometría cíclica.	35
Figura 3-1 Esquema general del sistema de depósito.	38
Figura 3-2 Cople roscado.	39
Figura 3-3 Niple roscado.....	40
Figura 3-4 Tapa de brida.	41

Figura 3-5 Reflector.....	43
Figura 3-6 Porta lámparas.....	44
Figura 3-7 Diseño para manufacturar porta muestras.....	45
Figura 3-8 Diagrama a bloques del sistema de control de temperaturas.	47
Figura 3-9 Cambio típico de temperatura en el reactor durante el experimento:	48
Figura 3-10 Reservorio para solución.	50
Figura 3-11 Esquemático del soporte de Nylamid en forma de coplee.....	51
Figura 3-12 Contenedor blindado usado en la caracterización por voltamperometría cíclica.	52
Figura 3-13 Comportamiento de la temperatura en el horno durante el tratamiento térmico de las películas de Fe_2O_3	55
Figura 3-14 Celda electroquímica con sus componentes.....	56
Figura 3-15 Conexión de los electrodos de la celda con los puertos del KEITHLEY 2410 para una conexión tipo 4 wire.	57
Figura 4-1 Sistema de DVQ armado en su totalidad.	59
Figura 4-2 Brida compuesta de un <i>niple</i> , un <i>cople</i> roscado y una tapa.....	60
Figura 4-3 Tapa de brida terminada con conexiones y soporte de Nylamid.	61
Figura 4-4 Soporte derecho a) y soporte izquierdo movable b).....	61
Figura 4-5 Penúltima etapa del maquinado del suscepter.	62
Figura 4-6 Suscepter en forma de cuña terminado.....	63
Figura 4-7 Reflector con forma semicircular.	63
Figura 4-8 Reservorio para los precursores en forma de aerosol.	64
Figura 4-9 Conector para el reservorio de los precursores.	65

Figura 4-10 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de calentamiento del reactor.	68
Figura 4-11 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de estabilización del reactor.	69
Figura 4-12 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de enfriamiento del reactor.	70
Figura 4-13 Temperatura vs tiempo en el reactor durante su calentamiento hasta 400°C (curva café) y valores esperados (curva azul) para calentamiento con la velocidad programada de 25 °C/min.....	72
Figura 4-14 Temperatura vs tiempo en el reactor durante su calentamiento hasta 300°C (curva verde) y valores esperados (curva negra) para calentamiento con la velocidad programada de 45 °C/min.	72
Figura 4-15 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de estabilización del reactor a 600°C y valores de temperatura esperados según los datos introducidos por el usuario.	73
Figura 4-16 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de estabilización del reactor a 100°C y valores de temperatura esperados según los datos introducidos por el usuario.	73
Figura 4-17 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de enfriamiento desde 450°C y valores de temperatura esperados para el enfriamiento con una velocidad programada de 3°C/min.	74
Figura 4-18 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de enfriamiento desde 500°C	74
Figura 4-19 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante el experimento y valores de temperatura esperados con una temperatura de depósito 400°C.....	76

Figura 4-20 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante el experimento y valores de temperatura esperados, temperatura del depósito 450°C.....	76
Figura 4-21 Contenedor blindado para caracterización por voltamperometría cíclica.....	77
Figura 4-22 Película de hematita obtenida después del tratamiento térmico a 550°C.....	78
Figura 4-23 Difractograma de rayos X para la película de hematita.....	79
Figura 4-24 Micrografía de la película de hematita a 12000 aumentos (a) y a 28000 aumentos (b).....	80
Figura 4-25 Datos de EDS de la película de hematita. El área investigada es marcada con un rectángulo (zona A) en el inciso (a) de la figura.	81
Figura 4-26 Voltamperometría cíclica registrada para la película de hematita bajo luz azul del LED Thorlabs M455L2 que pulsa con una frecuencia 0.03 Hz (curva 1) y en la oscuridad (curva 2).....	82

Índice de Tablas

Tabla 3-1 Condiciones de los depósitos	54
Tabla 3-2 Parámetros del experimento de voltamperometría cíclica	57
Tabla 4-1 Características del sistema	66
Tabla 4-2 Temperatura, velocidades de calentamiento y enfriamiento logrados en el reactor	66
Tabla 4-3 Comparación de valores de temperatura y real y programada	75
Tabla 4-4 Composición química de la zona A en la Figura 4-25	81

Resumen

En el presente documento se describe el diseño y construcción de un Sistema de Depósito por Vapores Químicos (DVQ) que fue armado como parte de esta tesis en la Universidad Tecnológica de la Mixteca para su posterior uso en el proceso de obtención de películas delgadas. Se reportan los esquemáticos de las principales piezas maquinadas para el sistema de DVQ, así como características de éstas tales como: función, material de fabricación y propiedades mecánicas y químicas. Además, se hace una breve descripción de los modos posibles de trabajo del equipo armado: depósito por vapores químicos a presión atmosférica (AP-CVD), a presión reducida (LP-CVD), asistida por aerosol (AA-CVD) y con fuentes metal-orgánicas (MO-CVD).

Se describe la síntesis y los resultados del estudio electroquímico de las películas de hematita que fueron crecidas con el sistema de DVQ armado. Así mismo, se muestran los resultados de: la microscopia de barrido con electrones (SEM), la dispersión de energía de rayos X (EDS) y la difracción de rayos X (DRX). Las películas de hematita formadas sobre sustratos de vidrio con una capa de ITO (ITO, óxido de indio dopado con estaño) poseen valores de fotocorriente comparables con los reportados en la literatura. El material obtenido tiene aplicación en la división fotoelectroquímica del agua (PEC Water Splitting, por sus siglas en inglés), donde se puede obtener hidrógeno.

Abstract

This document describes the design and construction of a Chemical Vapor Deposition System (DVQ) assembled as part of this thesis at the Universidad Tecnológica de la Mixteca for later use in the process of obtaining thin films. The schematics of the main machined parts for the DVQ system are report, as well as characteristics of these as: function, material of manufacture and mechanical and chemical properties. In addition, a brief description is made of the possible modes of work of the armed system: chemical vapor deposition at atmospheric pressure (AP-CVD), at reduced pressure (LP-CVD), assisted by aerosol (AA-CVD) and with metal-organic sources (MO-CVD).

It is describe the synthesis and the results of the electrochemical study of the hematite films grew with the armed DVQ system. Likewise, the results of the scanning electron microscopy (SEM), the X-ray energy dispersion (EDS) and the X-ray diffraction (XRD) are show. Hematite films formed on glass substrates with ITO (tin-doped indium oxide) have photocurrent values comparable with those reported in the literature. The material obtained have application in the photoelectrochemical water splitting (PEC Water Splitting, for its acronym in English), to obtain hydrogen.

Capítulo 1. Introducción

De acuerdo a información de acceso libre en [1], en 2015 a nivel mundial se registró un consumo de energía equivalente a 13,000 millones de toneladas de petróleo, donde los principales combustibles del consumo de energía mundial son: fósil con un 32.9%, carbón 29.2%, gas natural 23.8%, nuclear 4.4%, hidroeléctrica 6.8% y solo el 2.8% de energías renovables. Para comparación, en 2005 el consumo de energías renovables fue solo 0.8% y 0.4% en 2000 [1]. El crecimiento del uso de las energías renovables que se observan en los últimos años se debe a que la época del uso excesivo del petróleo y el gas natural a un costo bajo está llegando a su fin, debido a que los yacimientos de petróleo se están agotando y con los que se cuenta actualmente se estima durarán alrededor de 100 años [2]. Por otro lado, el uso de petróleo como una fuente principal de energía tiene efecto negativo en la naturaleza y es una de las causas del calentamiento global. Por estas razones, es importante buscar fuentes alternativas de energía limpia que permitan a la humanidad seguir adelante con su desarrollo y con un impacto mínimo al medio ambiente.

Como candidato potencial a ser una nueva fuente de energía para su uso como combustible en las tecnologías que van apareciendo en la sociedad se considera al sol. Esta fuente de energía es gratuita, limpia y sus reservas son casi inagotables en comparación con el combustible a base de carbono o petróleo. Por este hecho, actualmente el desarrollo de los métodos para la asimilación de la energía solar tiene especial atención en todo el mundo.

El sol irradia a la atmósfera de la tierra con la energía de $3.8 \times 10^{26} \text{ J/sec}$ [3] que es más que suficiente para cubrir las necesidades actuales de la humanidad. Sin embargo, no toda esta energía llega a la superficie terrestre, gran parte es absorbida o reflejada por la atmosfera en el resultado de diferentes procesos físicos, así mismo, la transparencia de la atmósfera con la luz solar varía dependiendo de la longitud de onda. En promedio a la superficie de la Tierra llegan aproximadamente 1.37 kWh/m^2 (4.932 MJ/m^2) [3]. Para algunos países

como México este valor puede ser más alto. Conforme a la Secretaría de Energía de México, el país tiene alta irradiación solar (5.2 kWh/m^2) [4], en la gran mayoría de su territorio, mientras que Alemania tiene solo 3.20 kWh/m^2 en promedio anualmente. Estas condiciones naturales le dan gran ventaja a México y le pueden ayudar a convertirse en el líder dentro mercado de energías solares. Conforme al programa de desarrollo gubernamental, la implementación de energías renovables en México tiene prioridad nacional, lo que estimula el desarrollo de tecnologías solares y la búsqueda de la manera óptima de la asimilación de energía solar.

Una de las formas de asimilar la energía solar es mediante su conversión, por ejemplo, la obtención de hidrógeno a través del proceso de foto-electrólisis en agua, esto permite que sea viable su transportación, almacenamiento y uso independiente de la hora del día y las condiciones climáticas. Durante el proceso de la foto-electrólisis del agua, las moléculas de ésta se descomponen en H_2 (un combustible) y O_2 . La separación de la molécula de agua es estimulada por la generación de electrones-huecos sobre la superficie del foto-electrodo a causa de la radiación solar que incide sobre éste, cuando está inmerso dentro de la fotocelda electroquímica. Para estas aplicaciones generalmente se usan foto-electrodos que están formados por materiales fotocatalíticos (semiconductores) depositados sobre substratos conductivos.

La eficiencia del proceso de foto-electrólisis depende de las propiedades del material fotocatalítico usado, tales como: buena absorción de la luz visible y ser químicamente estable en un electrolito acuoso. Además, los materiales utilizados para los foto-electrodos deben ser relativamente baratos para economizar su fabricación [5]. Cumplir todos estos requerimientos no es una tarea fácil. Sin embargo, el gran impacto económico y ambiental que puede dar esta tecnología para la asimilación de energía solar fomenta en la actualidad las investigaciones de nuevos materiales con mejores propiedades fotocatalíticas [2, 5, 6, 7].

En el presente proyecto se plantea la obtención de películas de hematita con propiedades fotocatalíticas aplicables en la generación de hidrógeno a partir de agua. Para depositar las películas se empleará la técnica de Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol (DVQAA) conocida como “Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition” (AACVD por sus siglas en inglés); con esta finalidad se diseñó y construyó en la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM) un sistema de DVQAA.

1.1. Planteamiento del problema

Se propone realizar el crecimiento de películas delgadas de hematina con propiedades fotocatalíticas, las cuales se usarán en la preparación de foto-electrodos para un sistema de foto-electrolisis.

Para el crecimiento de las películas delgadas se empleará la técnica de Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol (DVQAA) para lo cual se construirá un sistema de depósito horizontal de pared mixta cuyo esquema general se muestra en Figura 1-1. Para construir el sistema de DVQAA son necesarios los siguientes componentes:

- Bomba de vacío.
- Humidificador ultrasónico.
- Lámparas de calentamiento infrarrojos.
- Controladores de presión, temperatura y flujo de masa.
- Tubos de cuarzo

Como precursor en la obtención de las películas de hematita se usará el compuesto químico llamado hierro III acetilacetonato ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ que será disuelto en etanol. Se planea depositar este precursor sobre un substrato conductivo, formado por una capa de óxido de indio dopado con estaño (ITO) sobre vidrio. La capa de ITO es conductiva y transparente a la luz visible.

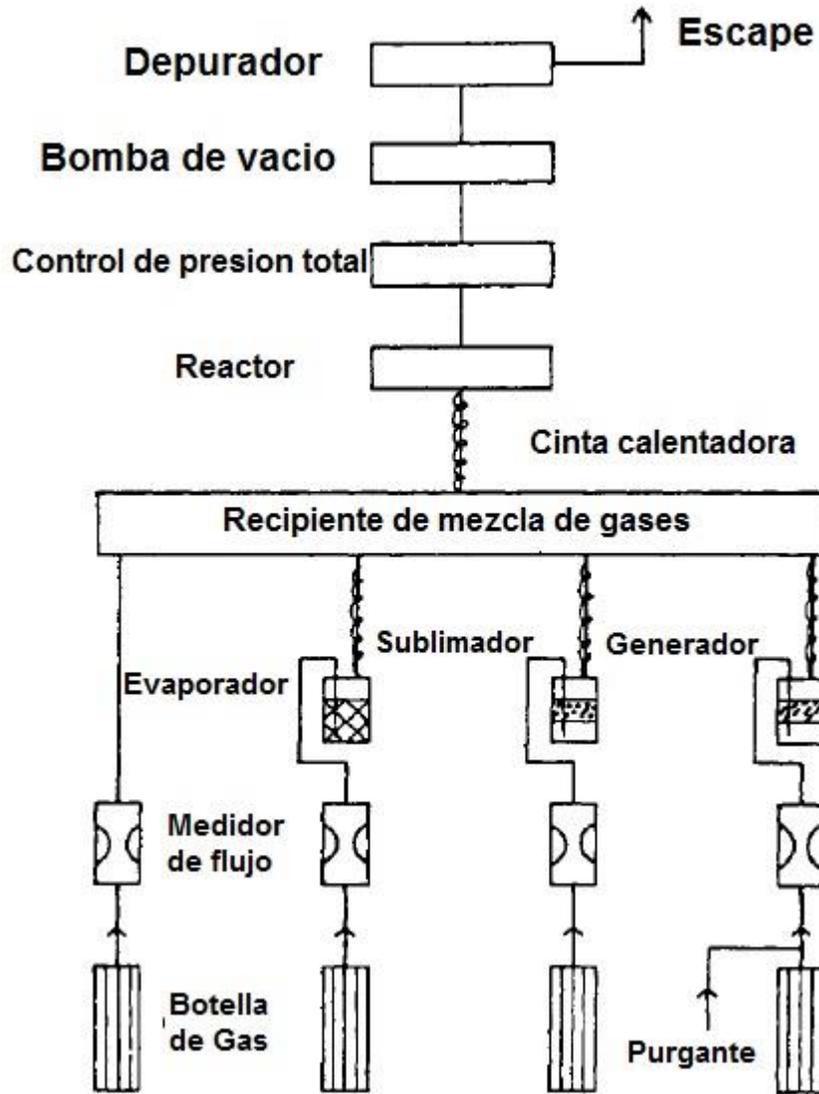


Figura 1-1 Esquema general del sistema de depósito por la técnica de DVQAA.

El proceso de depósito en el reactor de DVQAA se llevará a cabo a temperaturas que van de los 300 a 500 °C y a presión atmosférica. En caso de no obtener la estructura tipo hematina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) del óxido de hierro o la completa cristianización de la Hematita se realizarán tratamientos térmicos adicionales a las películas obtenidas de óxido de hierro.

Variando la temperatura y tiempo de depósito, así como los parámetros del tratamiento térmico, se obtendrán películas de hematita con diferente grosor y diferentes propiedades.

La obtención de hematita se comprobará usando el método de análisis estructural de difracción de rayos X. La morfología y la composición química de las películas se estudiará usando el microscopio de barrido con electrones acoplado a una sonda de EDS, así mismo se realizarán experimentos de voltamperometría cíclica para investigar sus propiedades fotocatalíticas.

1.2. Justificación

Al ritmo con que las personas estamos viviendo y al consumo energético que se está generando, la actual producción no se dará a basto en un futuro para cubrir la demanda de la población global y éste es un tema crítico. Por lo que es necesario encontrar y desarrollar nuevas fuentes alternativas de energías a bajos costos que logren cubrir la demanda existente, que sean seguras en su uso y que no sean lesivas para la naturaleza.

Debido a esto, una de las mejores opciones es la que representan los combustibles solares, en especial el hidrógeno que se genera durante del proceso de foto-electrolisis en la superficie de los foto-electrodos inmersos en agua e iluminados por la luz solar. La eficiencia de este proceso de generación de hidrógeno se determina en gran parte por los materiales fotocatalíticos que se usan en los fotoelectrodos. Uno de los materiales prometedores para estas aplicaciones es la hematita, que es químicamente estable en soluciones acuosas y posee buenas propiedades fotocatalíticas [5]. Actualmente, grupos científicos a nivel global están trabajando con este material, desarrollando materiales a base de hematita aplicables en foto-electrólisis del agua.

En el presente proyecto se propone hacer películas delgadas de hematita sobre el substrato de ITO por la técnica de Depósito por Vapores Químicos. Para realizar esto, se armará y diseñará el sistema de depósito apropiado. La técnica

de DVQ permite tener un buen control sobre el proceso de depósito de la película, así como también es un proceso de corta duración. Este trabajo permitirá crear en la UTM una instalación de depósito para la técnica de DVQAA y así realizar la obtención y estudio de diferentes materiales fotocatalíticos.

1.3. Hipótesis

Es posible construir un sistema de Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol y utilizarlo para obtener películas de hematita depositadas mediante esta tecnología sobre sustratos de ITO usando como precursor al hierro III acetilacetonato ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ o $\text{Fe}(\text{acac})_3$).

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Construir una instalación de Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol y crecer con ésta películas de hematita.

1.4.2. Objetivos específicos

- Construir y poner en funcionamiento el sistema de depósito por vapores químicos asistida por aerosol.
- Realizar el crecimiento de películas de hematita en la instalación de DVQAA usando el hierro III acetilacetonato como precursor.
- Caracterizar las películas obtenidas con difracción de rayos X (DRX) y la microscopía de barrido con electrones.

Metas

- Realizar investigación documental sobre la técnica de Depósito por Vapores Químicos y los sistemas de depósito.

- Realizar investigación documental de los fundamentos de fotoelectrólisis y de las propiedades fotocatalíticas de las películas de hematita.
- Estudiar las características y manuales de equipo que van a usarse para armar el sistema de depósito.
- Realizar investigación documental de la interacción entre los diferentes bloques del sistema de depósito con el control vía la computadora.
- Ajustar el sistema de depósito para el crecimiento de películas de hematita y escoger el modo óptimo de su funcionamiento.
- Obtener las películas con propiedades deseables variando las cantidades nominales del precursor, la temperatura de depósito y tratamiento térmico posterior.
- Comprobar la obtención de películas de hematita vía análisis estructural usando DRX y microscopia de barrido con electrones con sonda EDS.

.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Radiación solar y sus características

La radiación solar es el flujo de energía que se recibe por parte del sol en forma de ondas electromagnéticas. La radiación es atenuada cuando pasa a través de la atmósfera terrestre. Como la distribución del espectro electromagnético también depende de la atenuación, varios espectros solares pueden ser medidos en la superficie terrestre.

El parámetro más importante en la atenuación es la distancia que recorre la luz solar a través de la atmósfera con la condición de un cielo limpio. La menor distancia es cuando el sol está en el zenit (zenit es la parte de la bóveda celeste situada en la vertical del observador). La relación que existe entre el zenit y la posición real del sol es conocida como “Masa de aire óptica” como se muestra en la Figura 2-1, está dada por:

$$\text{Masa de aire óptica} = (\cos \theta)^{-1} \quad (1)$$

Cuando el valor de esta ecuación es 1, la radiación es conocida como Masa de aire óptica 1 (AM1). AM0 es para el espectro solar extraterrestre fuera de la atmósfera.

La radiación solar alcanza la superficie de la tierra a una densidad de flujo máximo de 1.0 kW/m² con una longitud de onda entre 0.3 μm y 2.5 μm [6], correspondiente a un fotón de energía entre 0.5 eV y 4.1 eV y su intensidad se distribuye como se muestra en la Figura 2-2 [8]. Como referencia, la longitud de onda del espectro visible, esta entre 0.39-0.7 μm aproximadamente.

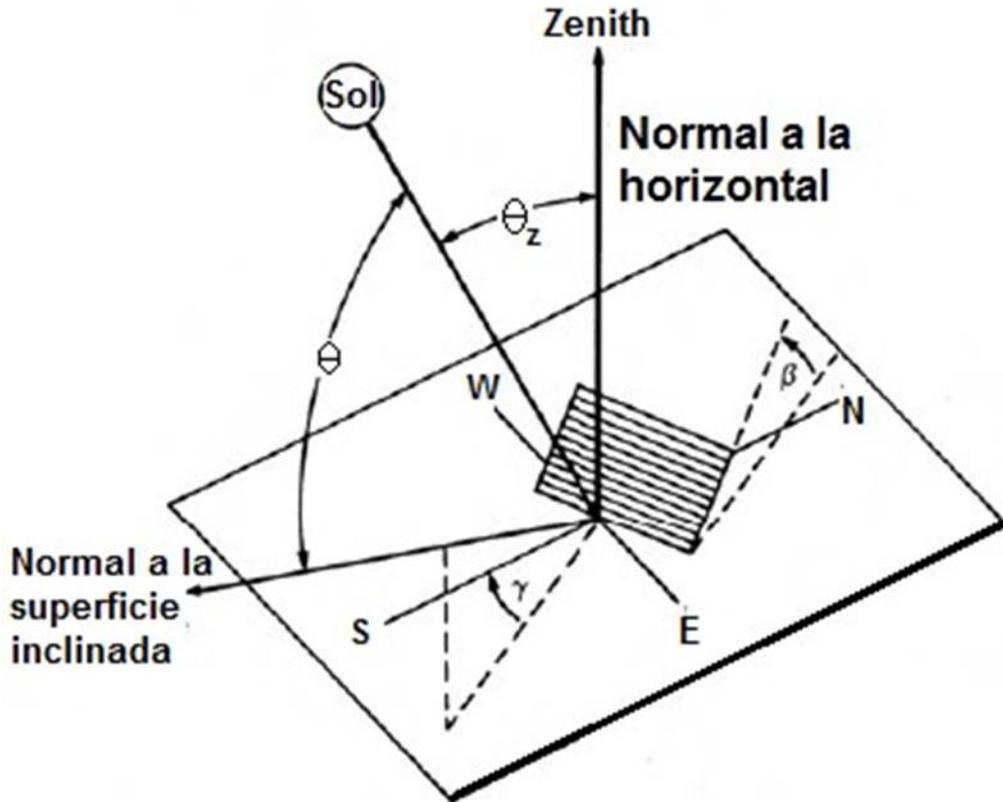


Figura 2-1 Ángulo del sol respecto al zenit.

La Figura 2-2 muestra los diferentes espectros tomando como referencia a la radiación de cuerpo negro (6000 K, temperatura de la última capa superficial del sol), la radiación extraterrestre (AM0, a una distancia media entre tierra y sol) y la radiación AM1.5 que es el estándar de la distribución espectral que se ha establecido para comparar el rendimiento de las celdas fotovoltaicas.

El espectro solar puede ser dividido en tres regiones [6]:

- a) Región ultravioleta ($\lambda < 0.4\mu\text{m}$) ~5% de la irradiancia
- b) Región visible ($0.4\mu\text{m} < \lambda < 0.7\mu\text{m}$) ~43% de la irradiancia
- c) Región infrarroja ($\lambda > 0.7\mu\text{m}$) ~52% de la irradiancia

Las proporciones mostradas arriba son recibidas en la superficie terrestre con una inclinación del sol alrededor de 45 grados con respecto al zenit.

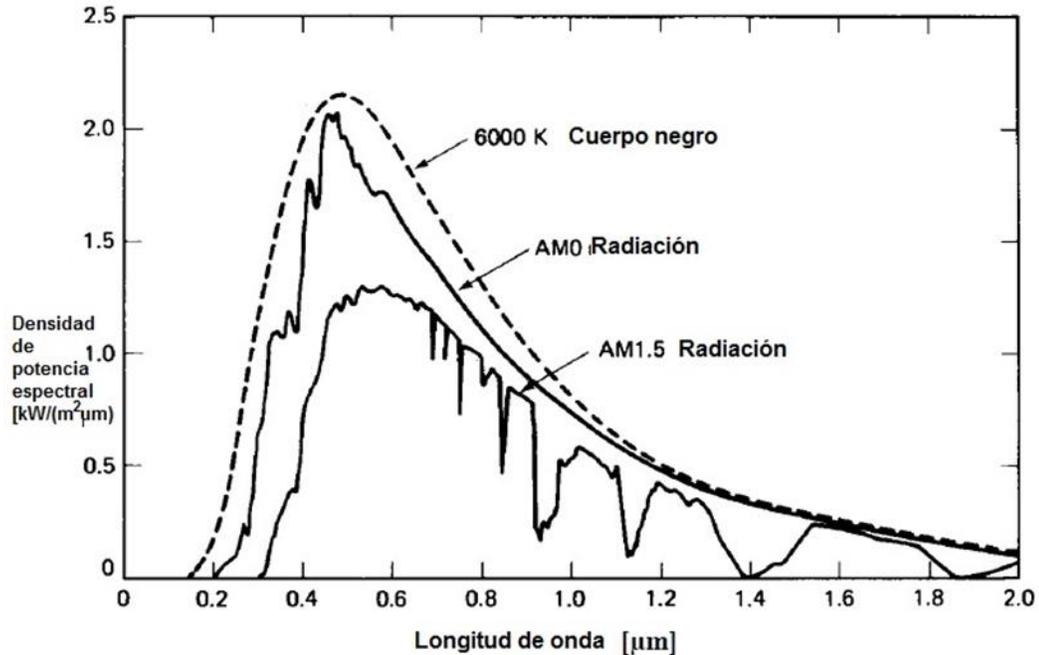


Figura 2-2 Espectro de radiación solar.

La atenuación de la radiación solar es debida a la dispersión y absorción por las moléculas, partículas de polvo y/o aerosoles en la atmosfera, especialmente vapor, oxígeno, ozono y dióxido de carbono causan absorción. De estos compuestos, el ozono absorbe radiaciones con longitud de onda por debajo de $0.3 \mu\text{m}$.

2.2. Semiconductores y sus características

Los semiconductores son materiales que tienen su conductividad entre los conocidos como metales y los aislantes. Se pueden mencionar dos posibles definiciones de los semiconductores [9]:

- Un material con resistividad eléctrica que se mantiene en el rango de 10^{-2} - $10^9 \Omega\text{cm}$.
- Un material cuya banda de energía para excitaciones electrónicas permanece mayor a 0 y menor 3 eV.

Dentro de los semiconductores uno de los más conocidos y usados en la electrónica moderna es el silicio. A los semiconductores es posible dividirlos en dos categorías: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

Un semiconductor intrínseco es uno que está hecho de un material semiconductor muy puro, puede afirmarse que un semiconductor intrínseco es uno donde el número de huecos en la banda de valencia es igual al número de electrones en la banda de conducción; esta concentración es llamada concentración de portadores intrínsecos denotada por n_i [10].

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que su estado puro es modificado deliberadamente añadiendo cantidades muy pequeñas de impurezas. Para ser más específico, las impurezas se conocen como dopantes o agentes dopantes. Debe tenerse en cuenta que la adición de tales impurezas es realmente pequeña y un dopante típico podría tener una concentración del orden de 1 parte en cien millones de partes o equivalente a 0,01 ppm [10], donde los átomos de impureza que aumentan la concentración de electrones se llaman donantes denotada por N_D , mientras que los átomos de impureza que aumentan la concentración de huecos se llaman aceptores donantes denotada por N_A .

Se consideran dos tipos de semiconductores extrínsecos: semiconductor tipo p cuando hay una mayor concentración de huecos; y semiconductor tipo n cuando hay una mayor concentración de electrones. Cualquier operación de un dispositivo semiconductor depende de los portadores de carga dentro del semiconductor y causan corrientes eléctricas. Para determinar y / o comprender el funcionamiento del dispositivo es importante conocer de manera precisa el número de portadores de carga [8], por lo que uno tiene que conocer la función de la densidad de los estados de energía permitidos de los electrones y la función de ocupación de los estados de energía permitidos.

La concentración total de electrones n , en la banda de conducción y la concentración total de huecos p , en la banda de valencia se obtiene multiplicando

la función apropiada de densidad de los estados $g_c(E)$ con la función de distribución $f(E)$ apropiada e integrándose en toda la banda de energía [8].

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E) dE \quad (2)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) [1 - f(E)] dE \quad (3)$$

Sustituyendo la densidad de estados y la función de distribución de Fermi-Dirac en la ecuación anterior, las expresiones resultantes para n y p que se obtienen, después de resolver las ecuaciones, son [8]:

$$n = N_c \exp\left[\frac{E_f - E_c}{kT}\right] \text{ para } E_c - E_f \geq 3kT \quad (4)$$

$$p = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_f}{kT}\right] \text{ para } E_f - E_v \geq 3kT \quad (5)$$

Donde N_c y N_v son la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y la densidad efectiva de estados en la banda de valencia, respectivamente, E_v es la energía de la banda de valencia máxima alcanzable, y la energía mínima de banda de conducción alcanzable se denomina E_c .

2.3. Fundamentos de foto-electrólisis

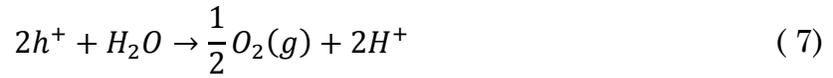
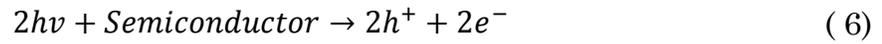
La foto-electrolisis describe la electrólisis que ocurre por el uso directo de la luz; es decir, la conversión de la luz en corriente eléctrica y luego la transformación de una entidad química (H_2O , H_2S , etc.) en energía química útil (tal como H_2) usando esa corriente. Una celda foto-electroquímica se utiliza para llevar a cabo las diversas reacciones fotoelectrolíticas. La celda se compone de un foto-electrodo, un electrodo metálico y un electrolito acuoso [11].

Para la generación de hidrógeno a partir de la foto-electrólisis es necesario que existan principalmente tres condiciones. Primero, una diferencia de

potencial mayor a 1.23 V entre los electrodos de la fotocelda, así como también, es necesario que el semiconductor que está siendo usado como foto-electrodo tenga las posiciones de los bordes de banda de conducción y la de valencia que cubran los potenciales de oxidación y de reducción del agua. Segundo, el sistema semiconductor debe ser estable bajo las condiciones de electrólisis. Tercero, la transferencia de carga desde la superficie del semiconductor deber ser lo suficientemente rápida para prever la corrosión y también reducir las pérdidas de energía debido al sobrepotencial cinético. Otras propiedades del semiconductor son mencionadas por [9, 10, 12, 13].

Para arreglos basados en la unión semiconductor-líquido, el potencial de separación del agua es generado directamente en la interfaz semiconductor-liquido. La habilidad del electrodo semiconductor de impulsar ya sea la oxidación del agua en O_2 , o la reducción del agua en H_2 , o la completa reacción de descomposición del agua, es determinada por el ancho de la banda prohibido que debe ser de 1.23 eV [14].

Los procesos que ocurren en un sistema de foto-electrólisis son (ver Figura 2-3): Un electrodo semiconductor es iluminado con fotones que tienen un nivel de energía $h\nu$ igual a/o equivalente al ancho de banda prohibido del semiconductor. El resultado es la formación de un par de portadores de carga, electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (ecuación 6). Enseguida, en la interfaz entre el foto-electrodo y el electrolito, los huecos fotogenerados h^+ reaccionan con el agua para formar oxígeno y iones de hidrógeno H^+ , el oxígeno gaseoso envuelve al foto-electrodo y los iones de hidrógeno resultante viajan a través del electrolito acuoso (ecuación 7). Al mismo tiempo los electrones fotogenerados se transfieren a través del circuito externo hacia el cátodo, reaccionan con los iones de hidrógeno en la interfaz electrolito-cátodo reduciendo los iones de hidrógeno a hidrógeno gaseoso (ecuación 8)[15, 16, 17].



La recombinación de los pares hueco-electrones es prevenida por la presencia de un campo eléctrico cercano a la superficie del semiconductor. Este campo se puede ver indicado en la Figura 2-3 por la deformación de las bandas de energía generada durante la formación del contacto tipo Schottky entre el semiconductor y el electrolito [5].

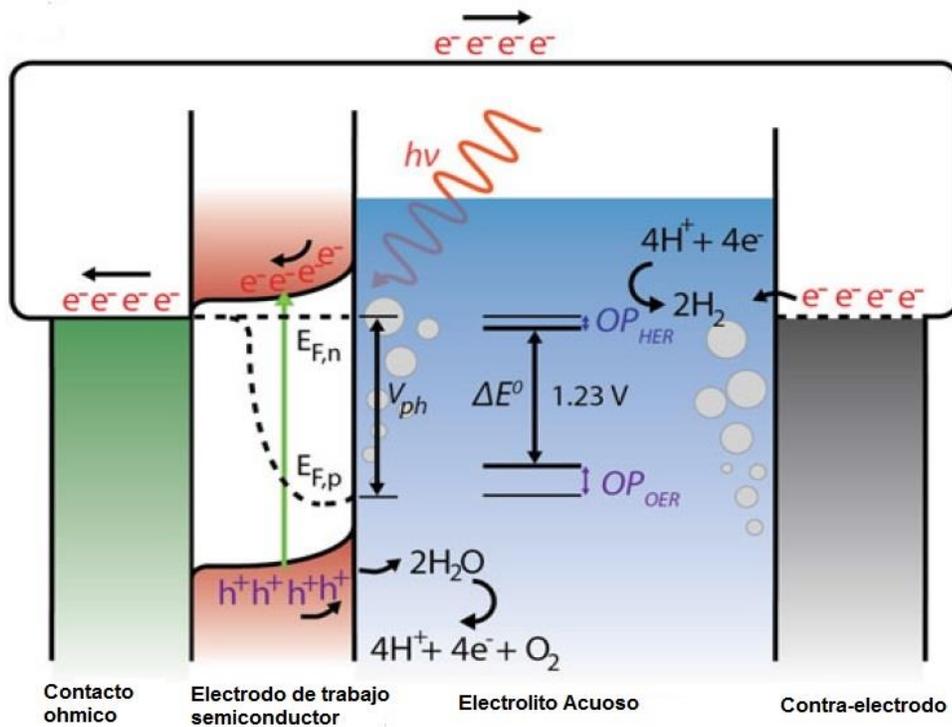


Figura 2-3 Procesos en la foto-electrólisis del agua [11].

Estos sistemas tienen una eficiencia que se ve mermada por las pérdidas de energía en las siguientes partes: electrolito, interfaz electrolito-fotoelectrodo, la estructura del fotoelectrodo, contacto entre fotoelectrodo-circuito externo,

circuito externo, contacto entre cátodo-circuito externo, estructura interna del cátodo e interfaz cátodo-electrolito. Si se considera que toda la corriente que fluye por el circuito exterior corresponde a la reacción de separación del agua, la eficiencia global de la conversión solar-hidrógeno (η_{STH}) del dispositivo puede ser determinada por la expresión:

$$\eta_{STH} = \frac{j(V_{redox} - V_B)}{P_{luz}} \quad (9)$$

Donde j es la densidad de foto-corriente, P_{luz} es la intensidad de luz incidente, V_{redox} es el potencial requerido para la descomposición del agua y V_B es el potencial de polarización externo conectado a los dos electrodos [5].

Lo ideal para los sistemas de foto-electrolisis es no aplicar un voltaje externo para mejorar la eficiencia del sistema, sin embargo, en la práctica se utiliza para ayudar a las reacciones *redox* del agua. En general existen tres opciones para esta clase de sistemas [18, 19], definidos por los materiales que son usados como electrodos. El primer arreglo consiste en un ánodo semiconductor y un metal como cátodo. El segundo es donde los dos materiales son semiconductores. Por último, el arreglo donde el cátodo es semiconductor y el ánodo es un metal [13]. Para mayor entendimiento de la cinética y mecanismo que la luz impulsa en los foto-electrodos se puede consultar a [20].

2.4. Óxido de hierro (Fe_2O_3)

El óxido férrico es uno de los semiconductores más interesantes que puede ser usado como fotoánodo debido a las características que posee como son su abundancia, no toxicidad, alta estabilidad fotoquímica y un estrecho ancho de banda prohibido de 1.9-2.2 eV que permite absorber parte de la luz visible con longitud de onda menor a $\sim 600 \text{ nm}$ que comprende cerca del 38% del espectro de luz en AM1.5. Este ancho de banda prohibido es comparado con el de otros semiconductores indicados en la Figura 2-4 en relación con el electrodo normal

de hidrógeno (NHE por sus siglas en ingles) y el nivel de vacío. Además, se presentan en la Figura 2-4 los potenciales *redox* de la reacción de oxígeno y la del hidrógeno (OER y HER, por sus siglas en ingles respectivamente) [21].

El óxido de hierro también es barato y puede alcanzar teóricamente un máximo de eficiencia de conversión energía solar a hidrogeno (STH, por sus siglas en inglés) del 15%.

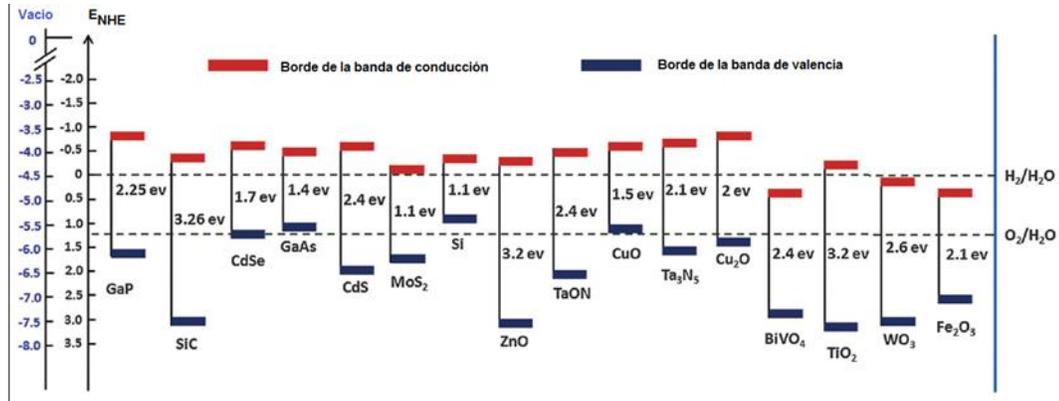


Figura 2-4 Las posiciones del bordes de las bandas prohibidas de semiconductores en contacto con un electrolito acuoso a pH = 0 [21].

Algunas limitaciones son: el bajo coeficiente de absorción debido al ancho de banda prohibido indirecto, tiempo de vida muy corto de los estados excitados, longitud de difusión de hueco corto y pobre conductividad eléctrica.

La pobre cinética de reacción de la “evolución del oxígeno” (eficiencia de inyección de carga) del electrodo de hematita es un desafío importante que limita la eficiencia de conversión solar, es decir requieren un gran potencial aplicado para lograr la evolución del oxígeno [22].

Hematita que es iso-estructural con corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), es la forma más termodinámicamente estable de óxido de hierro en condiciones ambientales y también la forma más común de óxido de hierro cristalino. Todos los óxidos férricos pueden ser transformados a hematita por un tratamiento térmico [22]. La estructura de la hematita se presenta en forma de trigonal-hexagonal y su celda primitiva es la romboédrica. Contiene átomos de hierro y oxígeno dispuestos en

una estructura trigonal-hexagonal con el grupo espacial $R\bar{3}c$ y parámetros de red $a = b = 0.5034 \text{ nm}$, y $c = 1.375 \text{ nm}$, con seis unidades de fórmula por unidad de celda. Para la unidad romboédrica, $\alpha_{rom} = 0.5427 \text{ nm}$ y $\alpha = 55.31^\circ$ [21]. En la Figura 2-5 se muestran: la celda unitaria hexagonal (a) y la celda primitiva romboédrica (c) de la hematita, los octaedros que comparten la cara en (a) y (c) se muestran en (b) y (d), respectivamente. El ion Fe^{3+} está a lo largo del eje c en los esquemas de color de la Figura 2-5[21]: Fe = gris y O = rojo.

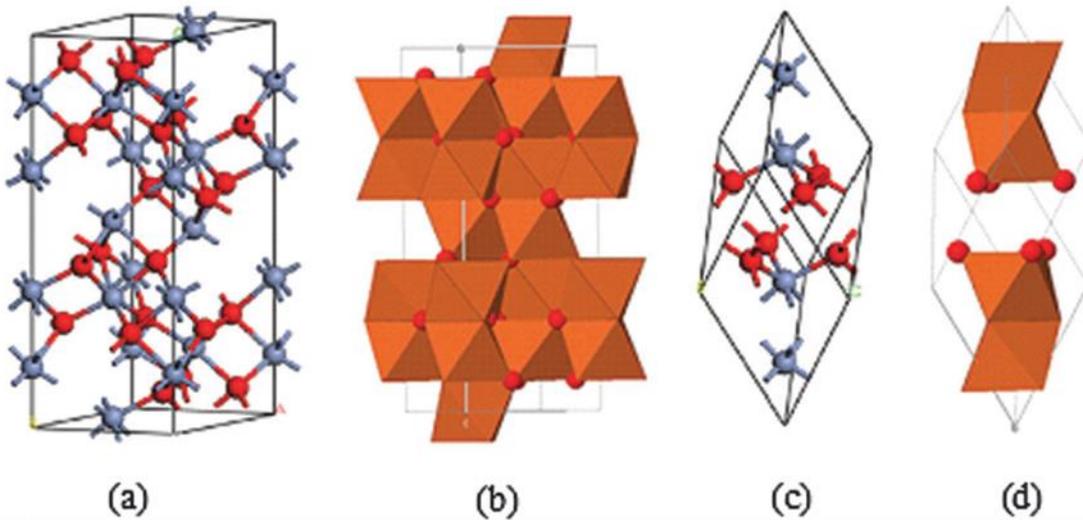


Figura 2-5 Ilustración esquemática de la estructura cristalina de la hematita. Adaptado [21].

Las bandas de absorción de la hematita comienzan cercano a la región del infrarrojo y se extiende hasta la región del UV, lo que corresponde al 38% del espectro de la radiación solar [21, 22]. La máxima fotocorriente generada de la oxidación del agua bajo una iluminación solar de AM1.5G, es teóricamente 12.5 mA/cm^2 y la que se logra experimentalmente actualmente es de 2.1 mA/cm^2 1.23 V contra un electrodo de referencia de hidrogeno (RHE por sus siglas en ingles) [21]. Otra consideración que debe hacerse es que los parámetros eléctricos de la hematita dependen fuertemente del grosor de la muestra que se tenga [23].

En la literatura se ha reportado que el óxido de hierro y otros semiconductores han sido sintetizados por el método convencional de DVQ, los cuales se han implementado como fotoelectrodos [24, 25].

2.5. Depósito por vapores químicos (DVQ)

El depósito por vapores químicos es un proceso donde un material precursor, a través de su conversión a vapor, es transportado a un ambiente activo donde por reacciones químicas, ciertos elementos del precursor son depositados sobre el sustrato en forma sólida. Estas reacciones se pueden dar en la fase gaseosa (homogéneas) o dentro de la vecindad (heterogéneas) de la superficie del sustrato normalmente calentado.

El depósito químico de vapores se considera ya una técnica bien establecida que tiene sus orígenes mencionados por [26], pero fue hasta hace 40 años que realmente se ha hecho un profundo entendimiento del proceso y el aumento de las aplicaciones de DVQ dentro de las tecnologías de revestimiento para la producción de películas delgadas con propiedades de superficie mejorada como protección contra el clima, la oxidación, la corrosión, el choque térmico, reacciones químicas y absorción de neutrones. Con esto, se pueden clasificar sus aplicaciones en [27]:

- a) Extracción y pirometalurgia
- b) Materiales electrónicos y optoelectrónicos
- c) Fibras cerámicas y composites de matrices cerámicas

Las ventajas que presenta este método son: la capacidad de producir materiales puros y altamente densos; producir películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión a altos ritmos de depósito; puede ser usado para revestir uniformemente componentes de formas compleja; tiene la habilidad de controlar la estructura del cristal, la morfología de superficie y la orientación de los productos de DVQ, esto variando los parámetros del proceso de DVQ; el ritmo

de depósito puede ser ajustado fácilmente, un costo de proceso razonable de la técnica convencional de DVQ; la flexibilidad de usar un amplio rango de precursores químicos; temperaturas de depósito relativamente bajas y las fases deseadas pueden ser depositadas in-situ a bajas temperaturas a través de las reacciones en fase de vapor, la nucleación y el crecimiento en la superficie del sustrato.

Debido a todas estas aplicaciones, características, parámetros y ventajas que se logran tener con esta técnica de depósito es que no hay un sistema universal ya que cada sistema de depósito es diseñado con base a las propiedades del depósito que se desean realizar. Sin embargo, las partes que componen un sistema de DVQ sin excepción son tres: sistema de suministro de vapores químicos (precursores), el reactor de DVQ y el sistema de escape de gases afluentes.

2.5.1. Componentes del sistema DVQ

2.5.1.1. Sistema de suministro de vapores químicos (precursores)

La función del primer componente es generar los precursores químicos en forma de vapor y suministrarlos al reactor. La elección y diseño del tipo de sistema de suministro depende de si el precursor inicial está en forma sólida, líquida o gaseosa; además de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos, algunos pueden ser tóxicos, inflamables o explosivos. Es necesario considerar la fuente de temperatura, el ritmo del flujo del gas de arrastre y la presión sobre la fuente a la hora de elegir el sistema de suministro adecuado.

2.5.1.2. El reactor de DVQ

Consiste en un sistema de control de temperaturas y cámara de reacción equipada con sistema para transportar y colocar el sustrato en un lugar

específico. El reactor es el sitio donde se da el depósito a diferentes temperaturas y es elegido con base al tipo de proceso, tamaño, forma y número de sustratos.

Se clasifican principalmente en dos tipos: los de pared fría y los de pared caliente. Los de pared caliente son aquellos donde la cámara de reacción está rodeada por un horno, esto significa que las paredes del reactor y el sustrato se calientan indirectamente y se encuentran a la misma temperatura. Este tipo de sistemas son comúnmente empleados en depósitos de varios sustratos o grandes áreas y ofrecen un excelente control de temperaturas. Los problemas que existen con este tipo de reactor es que, además de las reacciones que se dan en el sustrato, también se pueden dar reacciones en las paredes del reactor formando una capa que en usos posteriores pueden desprenderse de las paredes cayendo sobre el sustrato contaminándolo o inclusive dañándolo. Más aún las reacciones homogéneas que se dan en el gas pueden afectar la estructura de las películas.

En el reactor de pared fría el sustrato es el que se calienta a mayor temperatura y las paredes están prácticamente a temperatura ambiente por lo que usualmente no se dan reacciones en ellas. Esta condición ayuda a suprimir las reacciones homogéneas en el vapor por lo que adquiere mayor relevancia la superficie del sustrato para los compuestos químicos; el problema aparece debido a este gradiente de temperaturas que introduce convección natural, resultando ocasionalmente en grosores no uniformes y modificaciones en la microestructura de las películas.

2.5.1.3. Sistema de escape de gases efluentes

El sistema de escape (sistema de manejo de gases efluentes) se compone principalmente de una bomba de vacío o sistema de extracción, el control de presión base, el depurador y ocasionalmente un sistema de reciclaje. Al elegir el tipo de bomba de vacío adecuada para el proceso se deben considerar el rango de presión necesario, la naturaleza de los gases a extraer y la capacidad de bombeo. La clase de depurador a usar depende del tipo de precursor y compuestos que se

usan o se forman en el reactor en el proceso de DVQ, ya que estos pueden ser tóxicos, explosivos o corrosivos. El cuarto componente del sistema de escape es el sistema de reciclado que se usa normalmente en sistemas a gran escala donde se involucran reactivos costosos cuya eficiencia de utilización es baja o algunos otros son reutilizables.

El conjunto de los componentes que integran al sistema se diseña y operan fijando condiciones óptimas de proceso para dar como resultado recubrimientos o películas uniformes en grosor, morfología de superficie, estructura y composición además de una buena adhesión. Cabe mencionar que debido a lo anterior y al gran número de variables termodinámicas involucradas, la mayoría de los sistemas son diseñados empíricamente [27, 28]. Un esquema general de un sistema de DVQ se puede ver en la Figura 2-6 [22].

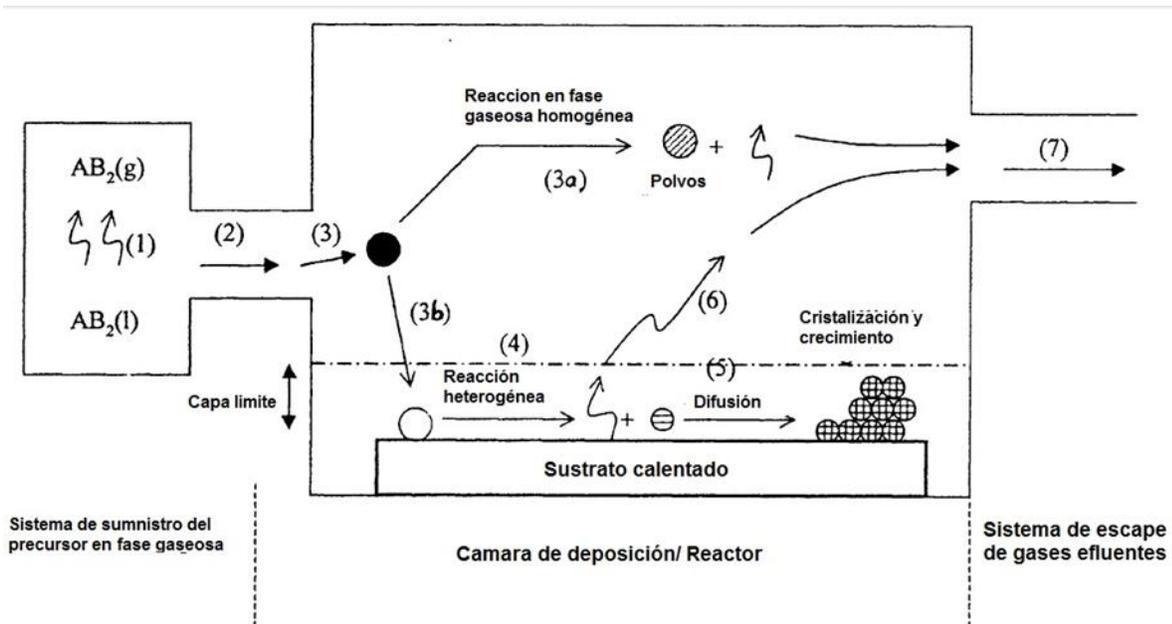


Figura 2-6 Esquema general de un sistema DVQ y pasos clave durante el proceso de DVQ.

Los procesos clave que se dan en un sistema DVQ son los siguientes [27]:

- 1) Generación de especies reactivas gaseosas activas.
- 2) Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.

- 3) Gases reactivos se someten a reacciones en la fase gaseosa formando especies intermedias.
- 4) Absorción de los reactivos gaseosos en el sustrato calentado y las reacciones heterogéneas ocurren en la interfaz gas-sólido lo cual produce el depósito y especies de subproductos.
- 5) Los depósitos se difundirán a lo largo de la superficie del sustrato calentado formando centros de cristalización y el crecimiento de la película.
- 6) Subproductos gaseosos son removidos de la capa límite a través de difusión y convección.
- 7) Los precursores gaseosos no reactivos y los subproductos serán transportados por el sistema de escape lejos de la cámara de depósito.

Por cada uno de estos procesos que ocurren en este sistema, debe realizarse un análisis termodinámico de los flujos gaseosos, químicos cinéticos y de fenómenos de transporte que se dan dentro de la cámara de reacción, así como de la nucleación del material que se está depositando. Esto debido a que es un sistema químico complejo con reacciones sin equilibrio y que las condiciones de depósito son considerablemente influenciadas por el ritmo y arreglo de los flujos de gases en el reactor de DVQ.

2.5.2. Depósito por Vapores Químicos Asistido por Aerosol (DVQAA)

El proceso de DVQAA es una variante del proceso convencional de DVQ, la cual consiste en transportar el precursor a la cámara de reacción usando gotas de aerosol que consisten del precursor disuelto en un solvente y generadas por diferentes métodos [29].

DVQAA ofrece una ruta factible para materiales precursores que no son volátiles o poseen inestabilidad térmica a la hora de ser sintetizados y con estas

dos consideraciones se pueden enumerar ventajas claras del método por sobre el método convencional DVQ [30, 31]:

- Una amplia elección y disponibilidad de precursores para productos de DVQ de alta calidad a bajo costo.
- Simplificación de la entrega y vaporización de precursores vía generación de aerosol del precursor.
- Alta tasa de depósito debido a un gran transporte de masa del precursor alcanzable.
- Posible mejora en la selección del precursor.
- Un ambiente de reacción más flexible ya que es posible operar el sistema a diferentes presiones.
- Simplificación de la síntesis de productos multicomponentes con buen control estequiométrico.

Para lograr todas estas ventajas es necesario realizar un proceso controlado que involucra la atomización de la solución de un precursor líquido a gotas de aerosol finas de tamaño submicrométrico, por lo que los depósitos se ven influenciados por el precursor utilizado, la temperatura de depósito, el solvente usado, los aditivos usados y el tiempo de crecimiento entre otros factores [31]. Donde la solución puede ser puramente líquida, una fuente única de precursor o una mezcla de varios líquidos químicos. También puede ser preparada por la disolución de un sólido o líquido en un solvente [30].

Argón y nitrógeno son los gases de arrastre más comúnmente usados y para el caso del depósito de óxidos es normal utilizar aire comprimido.

Ya que DVQAA involucra la evaporación y/o atomización, evaporación y atomización del solvente y el precursor, el mecanismo de depósito es más complicado comparado al de DVQ convencional. Por lo tanto, la atomización del precursor es la clave en el proceso y se puede considerar que hay tres métodos para generar el aerosol: a) generador de aerosol ultrasónico (humidificador),

b) chorro de aerosol neumático (pneumatic aerosol jet) y c) atomización electrostática. Cada uno de los tres métodos mencionados tiene mecanismos diferentes por lo que las tasas de generación de gotas son diferentes, así como su tamaño y distribución [27, 30].

Particularmente, el generador ultrasónico de aerosol consiste en un transductor piezoeléctrico que se encuentra debajo del precursor en fase líquida y cuando un campo eléctrico de alta frecuencia es aplicado el transductor vibra e instiga la formación de finas gotas. El diámetro de las gotas puede ser descrito con la ecuación (10), donde f es la frecuencia de excitación, k es una constante, ρ y γ son la densidad y tensión superficial del líquido,

$$d = k\left(\frac{2\pi\gamma}{\rho f^2}\right)^{1/3} \quad (10)$$

donde la longitud de onda λ para la frecuencia de excitación viene dada por la siguiente relación:

$$\lambda^3 = \left(\frac{2\pi\gamma}{\rho f^2}\right) \quad (11)$$

Gotas finas y una distribución estrecha de ellas pueden ser configuradas en altas frecuencias, con ello se facilita la vaporización del precursor. El rango en que se encuentra el tamaño de gota con este generador es de $1 - 10\mu m$. Ya atomizado el precursor, el paso que sigue es evaporar el solvente y vaporizar completamente el precursor y después de realizar esto, existen cuatro mecanismos de depósito que pueden seguirse:

Proceso 1. El aerosol es directamente rociado sobre el sustrato calentado, seguido de la remoción del solvente y el depósito de un producto final a través de la descomposición del precursor. Este proceso puede ser repetido varias veces para aumentar el espesor de la película depositada.

Proceso 2. Aquí el solvente es evaporado y extraído de la cámara antes de llegar al lugar donde se encuentra el sustrato. Terminado este proceso, el precursor se deposita.

Proceso 3. El solvente es evaporado mientras se va aproximando al sustrato calentado.

Proceso 4: Como la temperatura del depósito y del sustrato es alta, las reacciones químicas y/o de descomposición ocurren en la fase de vapor llevando a la nucleación homogénea, y, por lo tanto, a la formación de partículas finas estables en la fase gaseosa las cuales se depositan sobre el sustrato. El esquema general de estos cuatro procesos se describe en la Figura 2-7 [32].

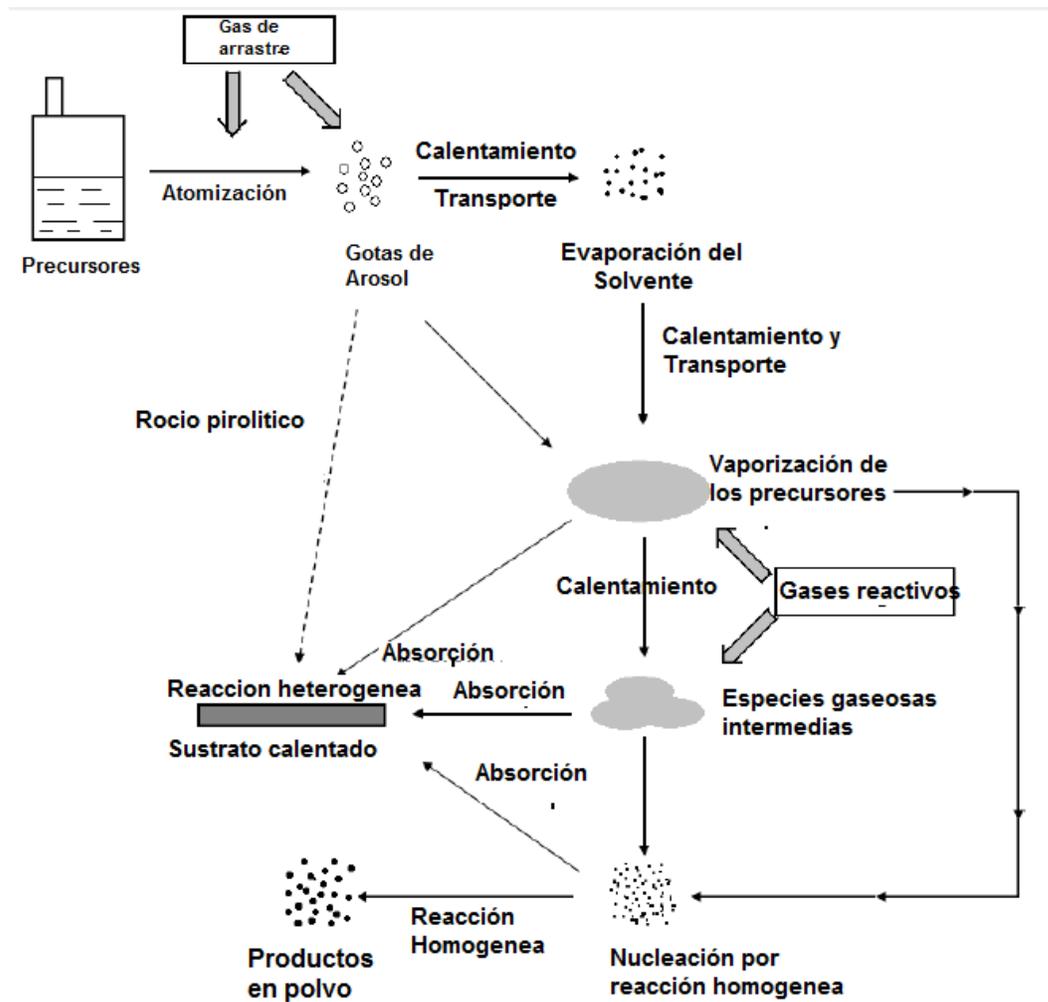


Figura 2-7 Diagrama esquemático del proceso de DVQAA para el depósito de películas y polvos.

2.6. Cinética de reacción en el proceso de DVQ-AA

La cinética de reacción se refiere al ritmo en que ocurren los procesos químicos incluyendo las diferentes condiciones experimentales que influyen en la rapidez de una reacción química, los cuales dejan información de los mecanismos de reacción de los diversos compuestos que están involucrados, así como las transiciones de estado que se llevan a cabo.

En específico la cinética de reacción de un proceso de DVQ involucra reacciones en la fase gaseosa y en la superficie del sustrato, así como la quimio-adsorción, es decir la formación de enlaces químicos en el sustrato y, además, la desorción fenómeno por el cual un gas abandona un sólido cuando este alcanza cierta temperatura., por lo que idealmente la cinética de reacción se puede derivar de un análisis de todos los caminos posibles. Este tipo de estudios solo se ha hecho en una limitada cantidad de sistemas como lo son el Si y el GaAs [27]. Como resultado de los costosos instrumentos analíticos de superficie, hay una cantidad limitada de datos de mecanismos de reacción en superficies de la mayoría de los procesos de DVQ, energía de activación o adsorción (fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos) y los factores pre-exponenciales [27].

Un camino para lograr tener alguna información cinética de un proceso es haciendo uso de la ley de Arrhenius que se indica en la ecuación (12), usando los parámetros del proceso, donde E_a es la energía de activación, R es la constante de gases, T es la temperatura de depósito y A el factor de proporcionalidad pre-exponencial.

$$\text{Ritmo de deposito} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

El principal tipo de reacción para este sistema es la descomposición térmica (pirólisis). Este tipo de reacción tiende a formar elementos, se aplica a

un amplio rango de reactantes, ocurre a bajas temperaturas a diferencia de otros tipos de reacciones y, además, no ataca al sustrato químicamente [27].

2.7. Métodos y técnicas principales para la caracterización de materiales fotocatalíticos.

2.7.1. Difracción de rayos X.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen y fueron nombrados así porque su naturaleza fue desconocida en ese tiempo. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos fueron invisibles, pero viajan en líneas rectas y afectaron las películas fotográficas en la misma manera que la luz [32]. Por otro lado, los rayos X fueron mucho más penetrantes que la luz visible y pudieron fácilmente pasar a través del cuerpo humano, madera, piezas muy gruesas de metal. Para más información de rayos X se puede consultar [32].

Los rayos X se encuentran en la región de 1-100 Armstrong del espectro electromagnético, tienen longitud de onda corta y poseen una gran energía. Estos rayos son emitidos por un filamento caliente conocido como cátodo que es mantenido a un potencial de 30 a 50 kV y golpean en un objetivo metálico llamado ánodo donde interaccionan directamente con los electrones del material que está siendo investigado, si se trata de redes regulares.

Los rayos X pueden ser usados para reconocer las estructuras atómicas de ciertos compuestos basándose en la dispersión elástica de los rayos X con la nube de electrones. Cuando un haz de rayos X monocromático se dirige a la muestra, que está situada en un plano definido en un ángulo θ , se produce la reflexión de algunos de los rayos X siempre y cuando los ángulos particulares satisfagan la ley de Bragg (13).

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (13)$$

Donde n es llamada el orden de reflexión: puede tomar cualquier valor entero consistente con que $\sin\theta$ no exceda la unidad y sea es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos dispersos por los planos adyacentes. La λ es la longitud de onda de los rayos incidentes y d' la separación entre planos de la red del cristal. Los rayos X que sufrieron reflexión son visualizados por un detector como el patrón de reflexiones.

Las direcciones de los rayos difractados son determinadas solamente por la forma y el tamaño de la celda unitaria. El patrón de intensidad depende solamente de la simetría de la estructura cristalina y de las posiciones de los átomos dentro de celda unitaria.

El patrón, posición, intensidad y forma de los picos de la difracción de rayos X son todos influenciados por la estructura atómica, es decir, distancias interatómicas y los parámetros de la celda cristalina [33].

2.7.2. Microscopía con electrones

Entre las técnicas de caracterización se encuentran las Microscopías de Barrido con Electrones y de Transmisión de Electrones (SEM y TEM por sus siglas en ingles respectivamente). El principio de operación es la interacción entre un haz de electrones y una superficie sólida resultando en un numero de procesos de dispersión elásticos e inelásticos (retro-dispersión, reflexión emisión de electrones secundarios, rayos X, fotones ópticos y transmisión de haces no desviados junto con haces desviados como consecuencia de una mono-dispersión elástica atómica, difracción o fenómeno elástico).

Lo esencial del SEM es el barrido de un haz de electrones finamente enfocado sobre una superficie. Durante el barrido los electrones incidentes son completamente retro-dispersados, reemergiendo de la superficie incidente de la muestra. Ya que el ángulo de dispersión es fuertemente dependiente en el número atómico de los núcleos involucrados, los electrones primarios que llegan

a la posición del detector pueden ser usados para producir imágenes conteniendo información topológica y de composición [33].

Por otra parte, TEM analiza el haz de electrones transmitido o dispersado hacia adelante a través de la muestra. Esta técnica es la herramienta más usada para investigar la estructura cristalina de los materiales en la escala sub-nanométrica. La técnica se puede subdividir en dos variantes: TEM de alta resolución y microscopía electrónica de transmisión por barrido de ángulo anular alto de campo oscuro.

Los principios generales de operación y los componentes que integran a los respectivos instrumentos de SEM y de TEM son resumidos en la Figura 2-8 y la Figura 2-9 respectivamente

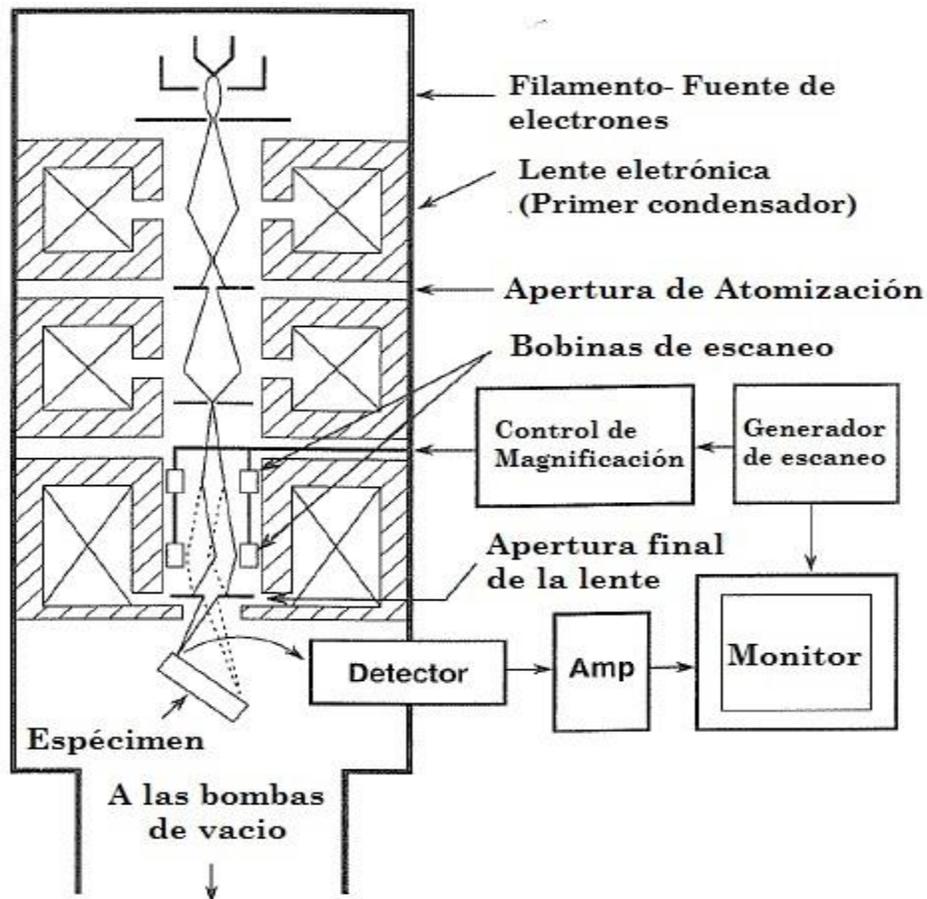


Figura 2-8 Ilustración esquemática del SEM.

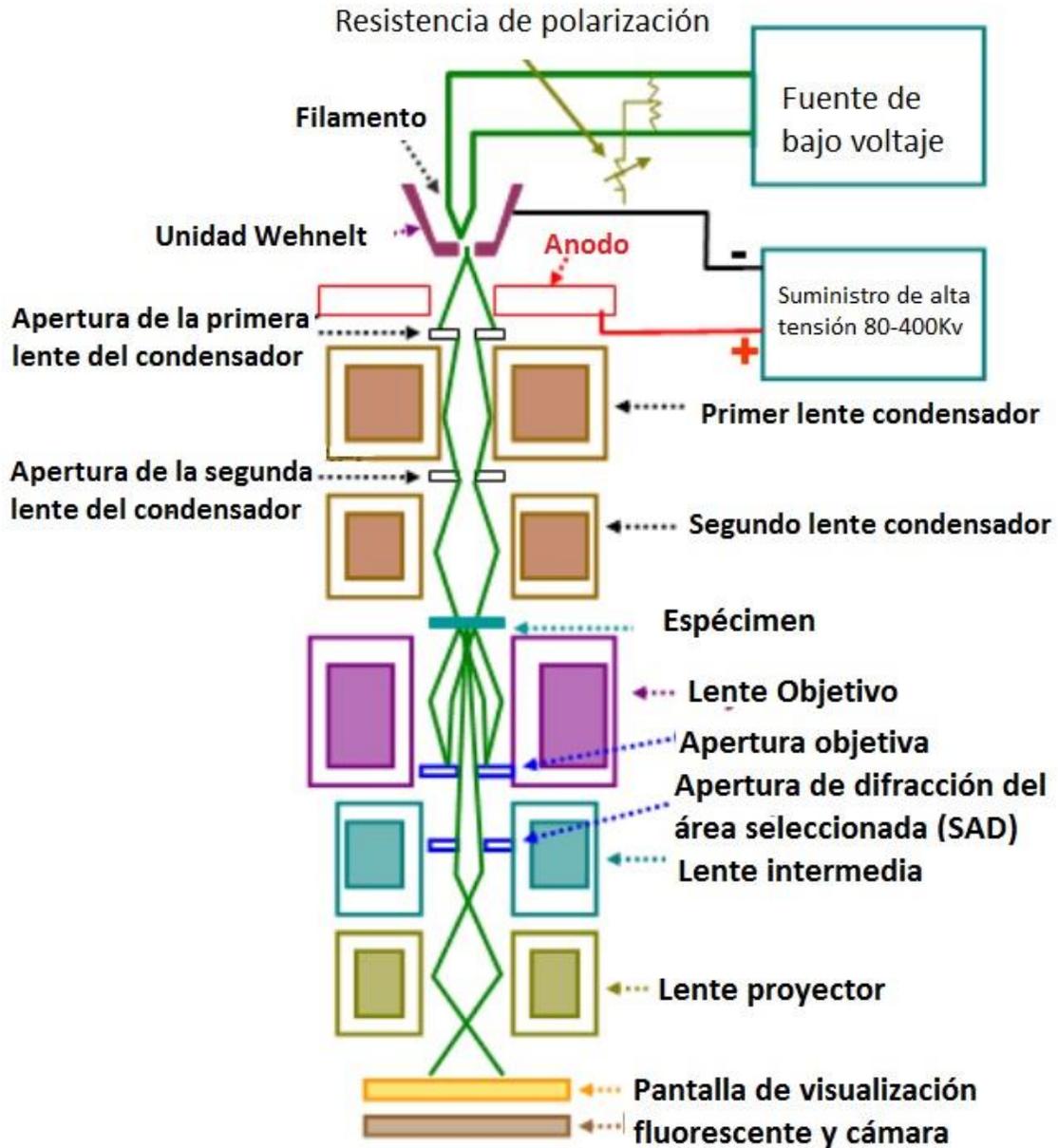


Figura 2-9 Ilustración esquemática del TEM.

La muestra para analizar en el SEM convencional debe ser conductiva y estar libre de humedad. En caso de que no ser conductiva, la muestra será recubierta con algún material, usualmente carbón u oro. El recubrimiento también ayuda a los materiales conductores para mejorar el contraste de la imagen, el recubrimiento es usualmente de 20 *nm* lo que no produce interferencias con las características de la superficie, además, el análisis se debe

realizar en alto vacío para que no haya partículas que puedan causar dispersión y las mediciones sean erróneas. En el caso del TEM la muestra debe ser muy delgada (menor a los 200 nm) y no requiere la presencia de una capa conductora, pero si es necesario también un alto vacío [33].

2.7.3. Voltamperometría cíclica (CV).

Es una técnica electroquímica la cual mide la corriente que se genera en una celda electroquímica para determinar los mecanismos de reacción del electrodo, la tasa estándar de transferencia de electrones y también el coeficiente de difusión. Se llama experimento de voltamperometría un experimento en el cual el potencial aplicado al electrodo de trabajo es variado a una velocidad de barrido constante y la corriente resultante es medida en función del potencial.

El experimento de voltamperometría cíclica se basa en variar el potencial aplicado (v/s) en el electrodo de trabajo y medir la corriente resultante contra la curva del tiempo, desde un potencial inicial a un primer potencial de vértice o cambio y viceversa. Puesto que la velocidad con la que se va cambiando el potencial es constante y se conocen el potencial inicial y de vértice, se puede fácilmente cambiar el tiempo para alcanzar el potencial, el protocolo usual es registrar corriente contra curva del potencial aplicado. El eje “x” representa un parámetro que se impone en el sistema, aquí el potencial aplicado (E), mientras que el eje “y” es la respuesta, aquí se pasa la corriente resultante (i). El eje vertical a veces no está etiquetado (en cambio, una barra de escala se inserta en el gráfico).

Normalmente se usan dos convenciones para reportar datos de CV, las cuales son la convención US y la convención IUPAC (ver en la Figura 2-10), pero rara vez se proporciona una declaración que describe la convención de signos utilizada para adquirir y trazar los datos. El eje de potencial da una pista de la convención utilizada, cada traza contiene una flecha que indica la dirección en la que se exploró el potencial para registrar los datos. La flecha indica la

dirección de inicio y barrido del primer segmento (o "escaneo hacia adelante"), y el encabezado indica las condiciones del experimento.

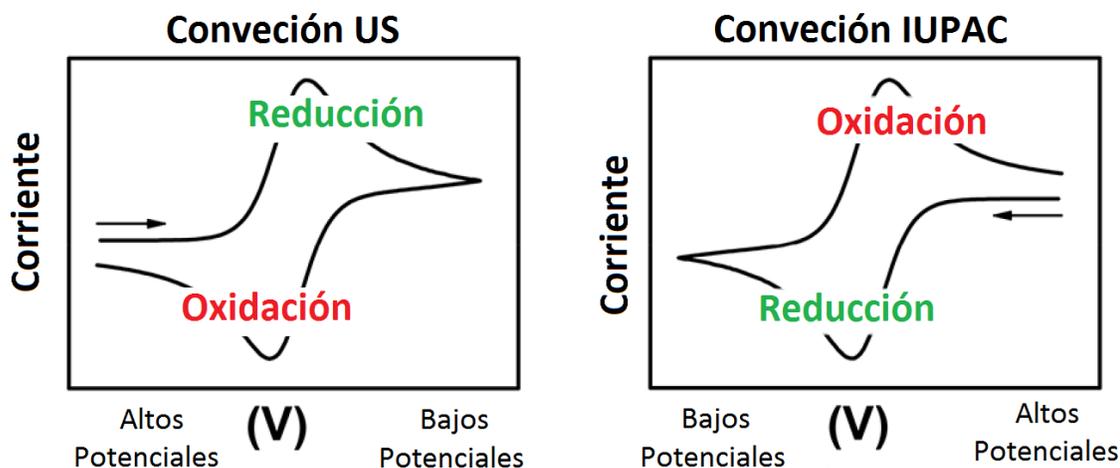


Figura 2-10 Convenciones comúnmente usadas para reportar datos de voltamperometría cíclica.

Los ciclos de un experimento pueden repetirse cuanto sea necesario y combinarse con la aplicación de luz pulsada o continua. Para ello, el desarrollo experimental utiliza una configuración de tres electrodos, en el cual se varía el potencial de un electrodo (el electrodo "de trabajo"), que se sumerge en una solución no agitada, y se mide la corriente resultante. La configuración de un experimento de tres electrodos se muestra en la Figura 2-11 [34].

Un potencial triangular que se muestra en el panel I de la Figura 2-12 barre el potencial del electrodo de trabajo entre el potencial de arranque y el potencial de conmutación y viceversa. La velocidad de exploración v (en mV/s) es un parámetro importante, por lo siguiente. La corriente fluye dentro o fuera del electrodo de trabajo hacia o desde un contra-electrodo. El potencial del electrodo de trabajo se controla frente a un electrodo de referencia, por ejemplo, un calomel saturado o un electrodo de plata/cloruro de plata. El electrodo de referencia no pasa corriente.

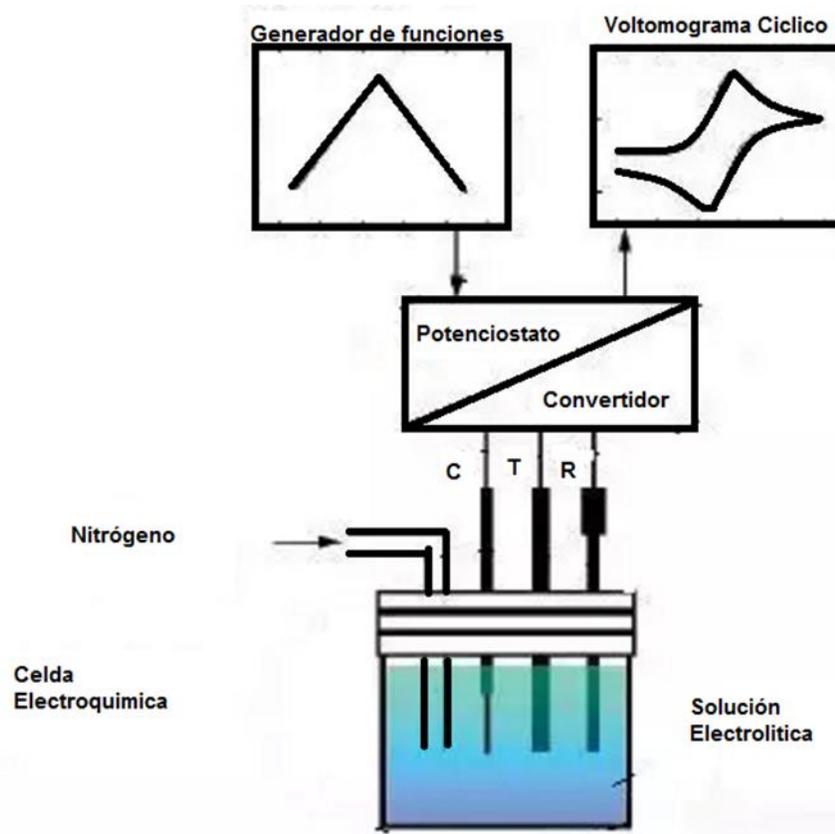


Figura 2-11 Experimento para voltamperometría cíclica. C- contra-electrodo, T-electrodo de trabajo, R- electrodo de referencia.

Los resultados típicos de un experimento de voltamperometría cíclica se muestran en el panel H de la Figura 2-12. Este ejemplo es un voltograma de la reducción reversible de una solución de 1mM Fc^+ (Ferrocenio) a Fc (Ferroceno). En el “escaneo hacia adelante”, el potencial es barrido negativamente desde el potencial de arranque E_1 al potencial de conmutación E_2 , esto se conoce como la huella catódica [35].

La ecuación de Nernst (14) proporciona para esta clase de experimentos de voltamperometría cíclica una forma eficaz de predecir cómo responderá un sistema a un cambio de concentración de especies en solución o un cambio en el potencial del electrodo. Relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) con el potencial estándar de una especie (E^0) y las actividades relativas del analito oxidado (Ox) y reducido (Red) en el sistema en equilibrio [35].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2.306 \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (14)$$

En esta ecuación, F es la constante de Faraday, R es la constante de gas universal, n es el número de electrones y T es la temperatura. La concentración de la especie en solución cerca del electrodo cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación de Nernst.

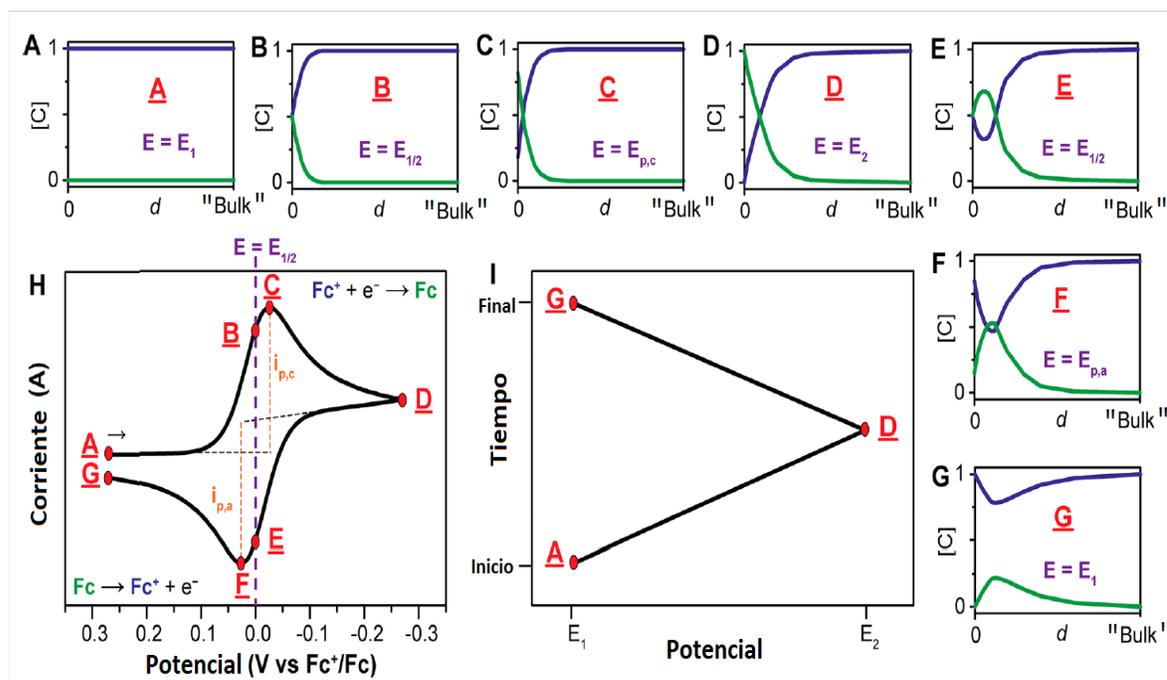


Figura 2-12 Gráficos usados para entender experimentos de voltamperometría cíclica [35].

Las concentraciones en el ejemplo de Fc⁺ vs Fc en relación con la distancia desde la superficie del electrodo dependen del potencial aplicado (ver en la Figura 2-12 panel A a G) y de cómo se mueven las especies entre la superficie del electrodo y la masa de la solución (*bulk*). Todos estos factores contribuyen a los voltamogramas en forma de "pato".

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1. Diseño y construcción del sistema de depósito por vapores químicos

A continuación, se describirá el diseño y construcción del sistema de depósito. Como primer paso se realizó un primer esquema general de un reactor horizontal de pared mixta, donde se consideraron los siguientes parámetros: geometría del reactor, el tipo de precursores químicos, sistema de calefacción y su respectivo sistema de control, los materiales que se pretenden obtener, la naturaleza de los posibles residuos químicos generados por el proceso de depósito, el sistema de extracción y manejo de residuos; de manera paralela se eligieron los materiales para elaborar cada una de las piezas que componen al reactor, considerando las propiedades física y químicas que deben tener dichos materiales para realizar su función adecuadamente, se tomó en consideración el rango de presión y temperatura que se usarán en el reactor durante los depósitos, los flujos de masa que ingresan al reactor y los diferentes sensores; el esquema se muestra en la Figura 3-1. Estos parámetros y los componentes requeridos para la integración del sistema fueron establecidos con base en lo descrito en el capítulo 1 de este trabajo, el software empleado para el diseño de las piezas maquinadas que componen al sistema de depósito fue SOLIDWORKS 2015®.

3.1.1. Esquema general del sistema

En la Figura 3-1 se muestra el esquema general propuesto para el sistema de depósito, enumerando los principales componentes que se mencionan a continuación:

1. Brida
2. Pared exterior del reactor [36]
3. Susceptor de grafito en forma de cuña
4. Susceptor cilíndrico de grafito

5. Sistema reflector (reflector y lámparas IR)
6. Reservorio para la solución precursora
7. Tubo interior del reactor [37]
8. Barómetro
9. Termopar
10. Bomba de vacío
11. Humidificador ultrasónico
12. Multímetro Digital
13. Computadora

Con la finalidad de optimizar los recursos y a su vez generar tecnología propia, se elaboraron los componentes 1, 3 a 6 y 9, con base en el diseño preliminar, de estos se hablará en las siguientes secciones. El resto de los componentes de la lista fueron adquiridos.

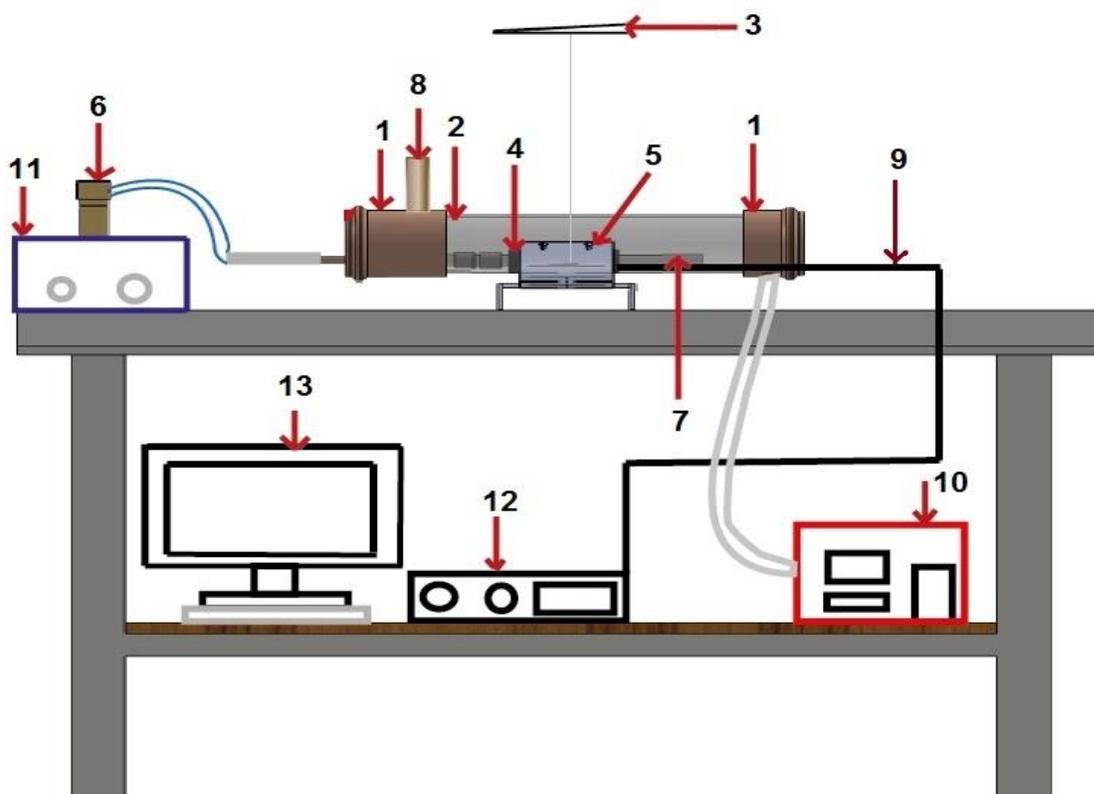


Figura 3-1 Esquema general del sistema de depósito.

3.1.2. Diseño de piezas del reactor de DVQ

En esta sección se describen los diseños de las piezas del reactor que se manufacturaron.

Las bridas del sistema constan de tres componentes: un *niple*, un *cople* roscado y una tapa, estos fueron requeridos a pares. El *cople* se muestra en Figura 3-2. Las dimensiones y geometría de esta pieza usaron como base las dimensiones de la pared cilíndrica externa del reactor, el tipo de roscado utilizado es el *Whitworth* ya que se estará trabajando con gases. Cada pieza cuenta con dos perforaciones, en la Figura 3-2 están señaladas con las letras A y B. El orificio A de la brida puede ser utilizado para conectar el sistema de suministro de precursores o un sensor de temperatura y el orificio B sirve para conectar un sensor de presión o el sistema de extracción de gases.

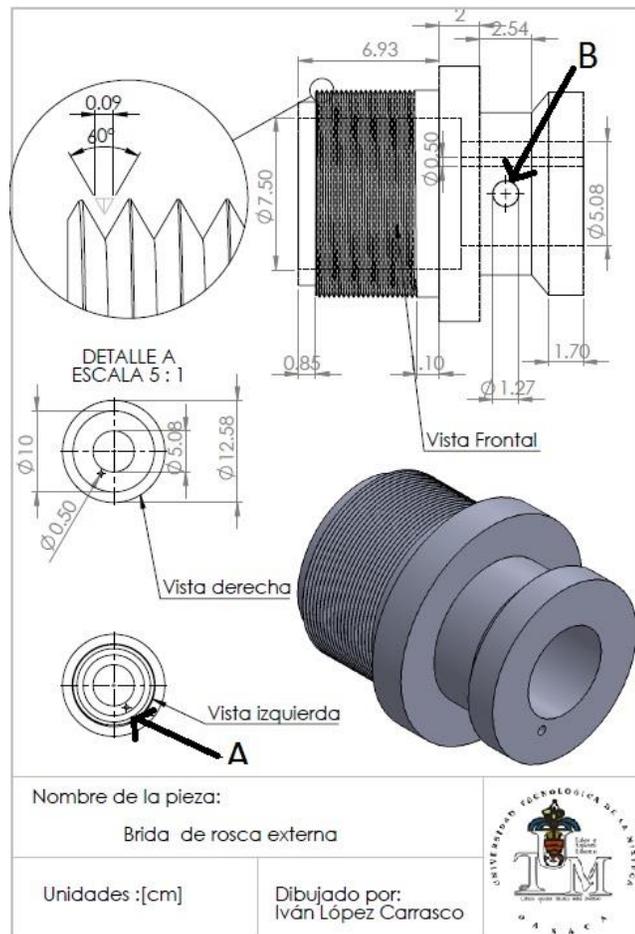


Figura 3-2 Cople roscado.

El *niple* roscado es la contraparte del *cople*, su esquema se muestra en la Figura 3-3, sus especificaciones se basaron en las dimensiones y características del *niple*.

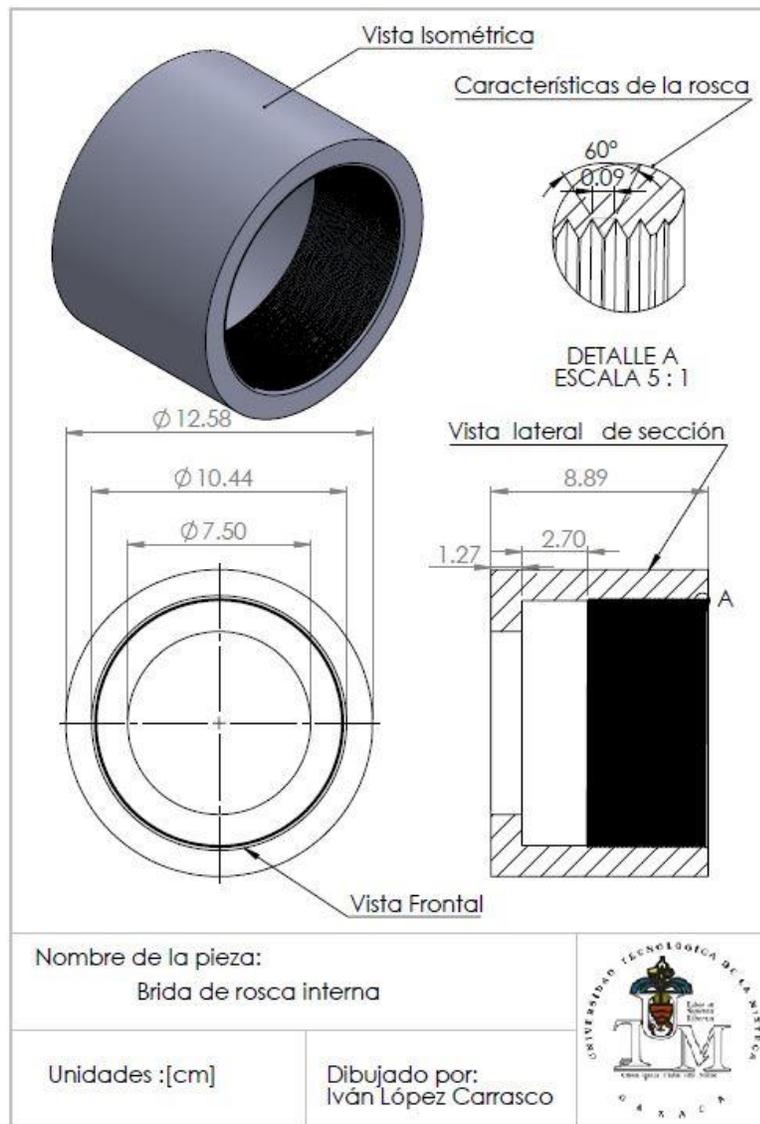


Figura 3-3 Niple roscado.

La tercera pieza que fue diseñada es la tapa de brida, que se muestra en la Figura 3-4 y sigue la norma ISO-KF. Tiene una perforación que podrá ser utilizada como vía de acceso de diversas conexiones requeridas en los posibles

modos de operación del reactor. Cabe mencionar que el diseño que se presenta en la Figura 3-4 se usó para esquematizar el sistema de DVQ, sin embargo, no se fabricó como las anteriores piezas, lo que se hizo fue adquirir el par de tapas con las dimensiones adecuadas.

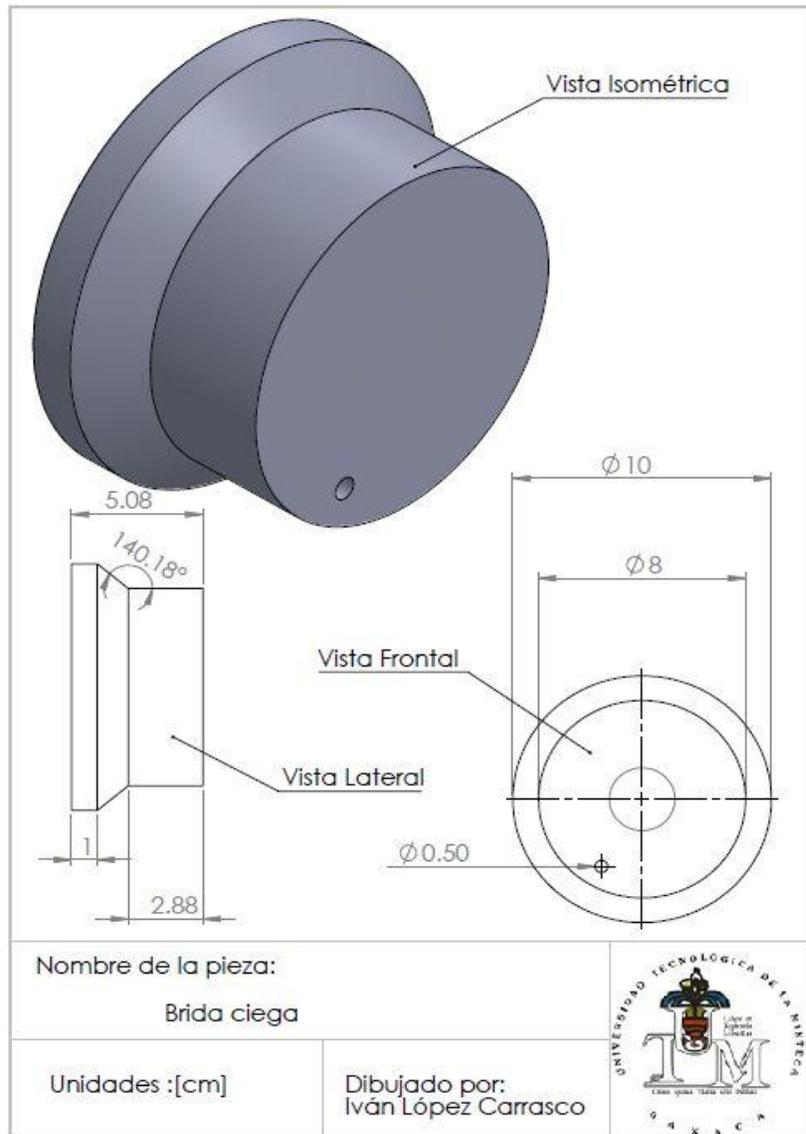


Figura 3-4 Tapa de brida.

El material del cual están hechas las piezas que conforman las bridas es acero inoxidable 304 debido sus propiedades mecánicas, químicas y el bajo costo

en comparación con otros materiales [38]. El adecuado acoplamiento de este conjunto de piezas (*niple*, *cople* y *tapa*) tiene como función principal sellar al sistema, preservando la presión base de la cámara e impedir la entrada o salida de elementos que puedan alterar el proceso de depósito. Para el sello que existe entre la brida y la pared externa de cuarzo se utilizó una grasa para vacío la cual tiene un rango de presión de vapor de 10^{-11} torr (mbar) a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 10^{-3} torr (mbar) a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, y posee un punto de fusión de $<50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La cuarta pieza que se diseñó y maquinó fue el sistema reflector, que forma parte del sistema de calentamiento del equipo de DVQ, cuyo diseño se muestra en la Figura 3-5. La función de este dispositivo es reflejar la radiación que generan las lámparas de radiación infrarroja (IR). La geometría que tiene el reflector es semicircular, se sabe que la ideal para conseguir una mayor eficiencia en la concentración de la radiación reflejada es parabólica, pero el diseño está limitado a la disponibilidad del equipo de maquinado y no fue posible obtener este tipo de curvatura. Sin embargo, la geometría que se tiene es adecuada para concentrar la radiación en la zona deseada. Además, se consideró que el reflector fuera “cromado” grafito [36]. El dispositivo se diseñó hueco para poder pasar a través de él un refrigerante que realiza la tarea de mantener al reflector a baja temperatura. El refrigerante es bombeado por un recirculador (Chiller), el cual enfría al refrigerante mediante circulación de aire.

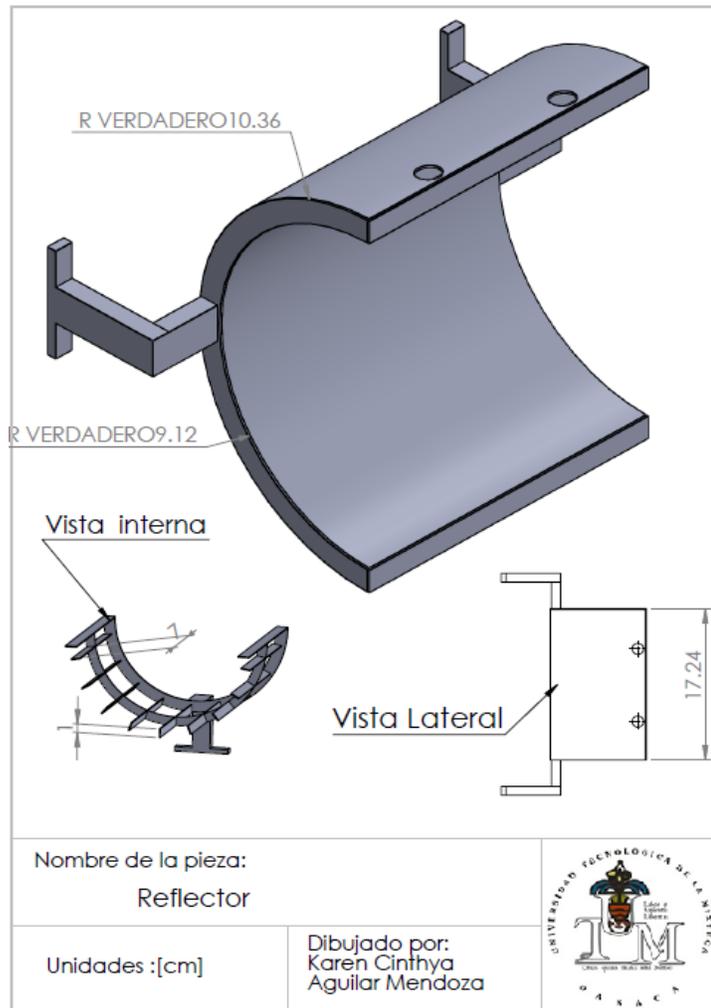


Figura 3-5 Reflector.

Un componente del reflector, cuyo esquema se muestra en la Figura 3-5 son los portalámparas que se maquinaron con una fresadora CNC y su esquema se muestra en la Figura 3-6. El material elegido para la elaboración del reflector y los portalámparas es acero bajo en carbón (hierro dulce). El reflector tuvo complicaciones en su maquinado debido a la geometría, que dificultó soldar las partes que la componen. La soldadura que se colocó tuvo que formar un cordón continuo sin agrietamientos para evitar las fugas y se procuró eliminar todas las escorias en la pieza para evitar contaminar al refrigerante.

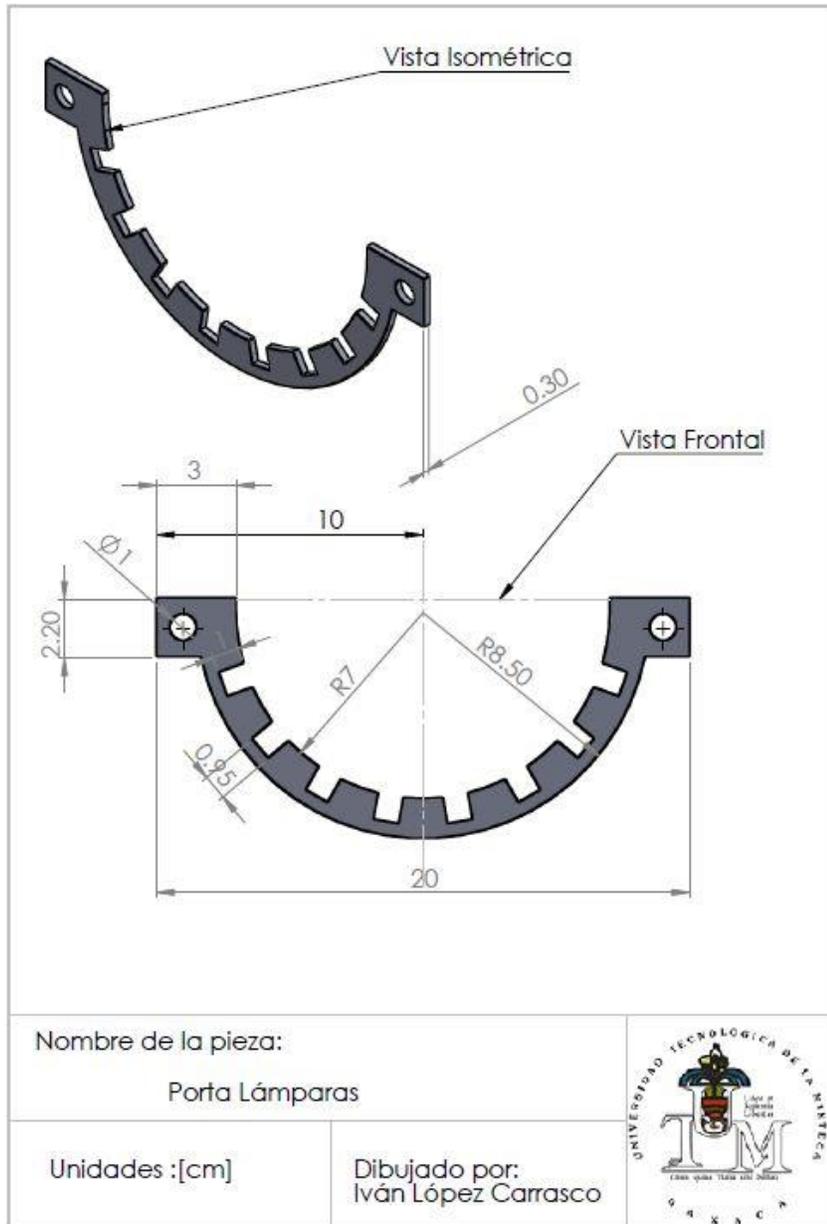


Figura 3-6 Porta lámparas.

Dentro del reactor van dos susceptores, uno en forma de cuña que va dentro de la pared interna del reactor y otro tubular que rodea a dicha pared interna, el diseño y maquinado de estos se presentara a continuación. El susceptor en forma de cuña fue maquinado de un cilindro de grafito en base al esquemático mostrado en la Figura 3-7, el maquinado de la pieza se realizó en una fresadora CNC. Para el diseño de esta pieza se tomó en cuenta el tamaño y

forma del sustrato, así como la dinámica del flujo de gases, buscando con esto tener flujo laminar.

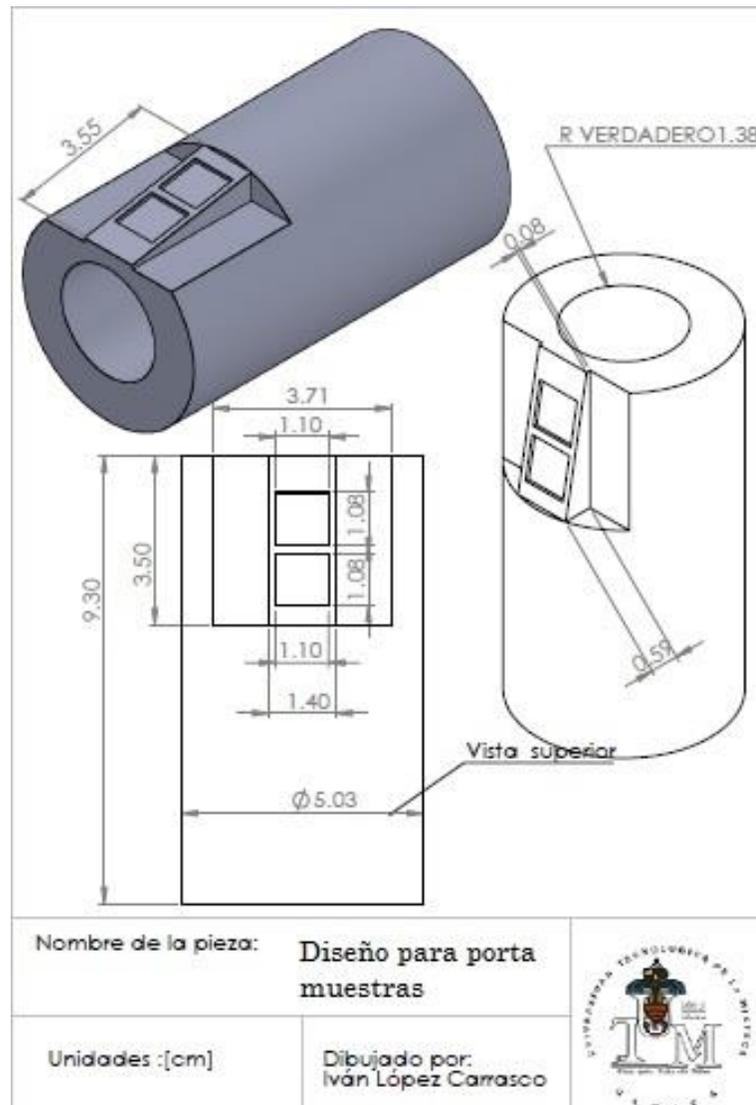


Figura 3-7 Diseño para manufacturar porta muestras.

Para el caso de suscepto tubular de grafito el maquinado consistido en cortarlo a una longitud de 20 cm y perforarlo a lo largo de su eje axial al centro de su pared a una profundidad de 5 cm y con un diámetro de 0.3175 cm, en esta perforación ira un termopar tipo K para realizar las mediciones de manera más precisa durante el proceso de DVQ.

Se eligió al grafito como material para los susceptores debido a su alta temperatura de fusión (material refractario), ser químicamente inerte, su capacidad de absorber la radiación infrarroja para convertirla posteriormente en calor y que éste puede ser maquinado [39].

Las complicaciones en el momento del acabado final se debieron a la aparición de bordes rugosos en las laterales de la cuña que fue de donde se cortó y separó del tubo de grafito. Estos se deben al material del que estuvo hecha la pieza, a sus dimensiones y a la herramienta que se usó para trabajar la pieza. La etapa de los acabados finales involucró varios días buscando no dañar las piezas ya que un pequeño error significaría la pérdida éstas y la repetición del proceso de maquinado una o más veces dependiendo de cuantas piezas se dañarán.

En todo el proceso hubo un manejo de los residuos de grafito ya que todo el maquinado de las piezas fue hecho por desgaste usando cortadores. Se procuró recolectar todos los residuos de grafito evitando con esto que las demás personas inhalaran dichas partículas y evitar una posible intoxicación.

3.1.3. Sistema de control de temperaturas del reactor de DVQ

El sistema de control de temperaturas es uno de los principales componentes del equipo de DVQ, está integrado por cuatro dispositivos que son la computadora (software de control), el controlador electrónico¹, sistema de radiación y un multímetro digital. El diagrama a bloques del sistema de control se muestra en la Figura 3-8.

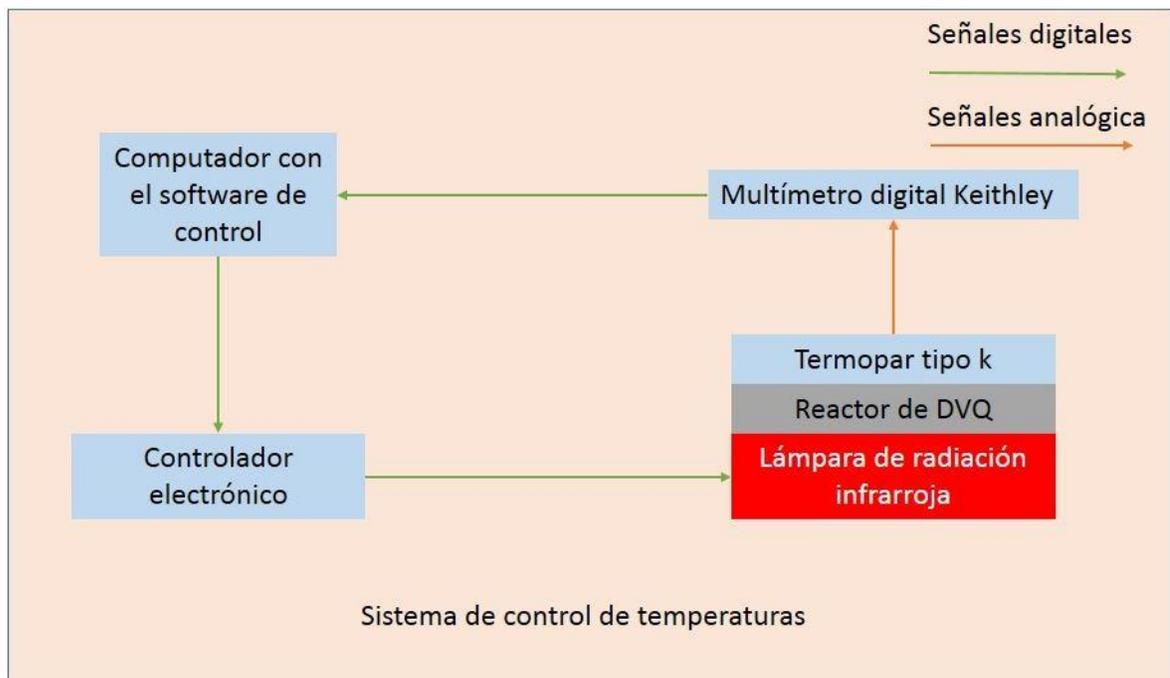


Figura 3-8 Diagrama a bloques del sistema de control de temperaturas.

Se codificó un software acorde a los requerimientos del equipo. El lenguaje de programación utilizado fue C++ en el compilador Visual Studio 2009® para un tipo de control ON/OFF. Se buscó que dicho software proporcionara rampas y mesetas de temperatura de manera controlada en intervalos de tiempo establecidos con base a la relación carga-potencia del sistema de radiación y a las condiciones iniciales establecidas por el usuario. Se realizaron diversas

¹ el hardware del controlador fue desarrollado y construido por Ing. Daniel Alberto Gómez Caiceros.

pruebas con el equipo de DVQ hasta establecer las características deseadas. Los datos de cada experimento son guardados en archivos txt, donde se incluye: tiempos de apagado y prendido de las lámparas, tiempos de trabajo y la temperatura censada cada determinado tiempo.

El software permite realizar el control de temperaturas en el reactor durante de las etapas de calentamiento (región I), estabilización (región II) y enfriamiento (región III) (Figura 3-9).

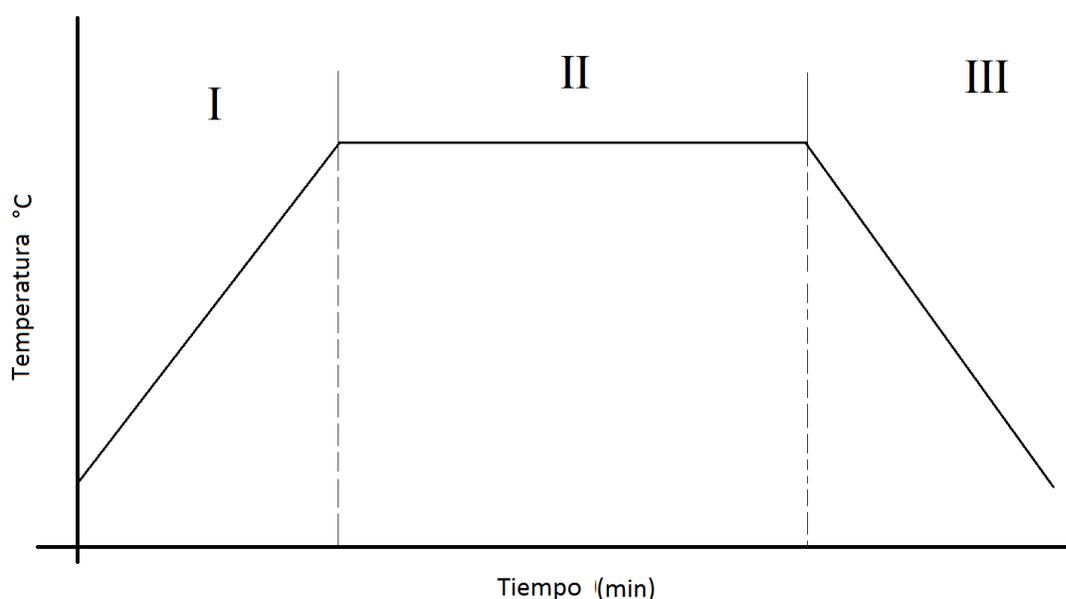


Figura 3-9 Cambio típico de temperatura en el reactor durante el experimento: I-calentamiento, II-estabilización (se realiza el depósito de las películas) y III-enfriamiento.

El segundo componente es el controlador electrónico que tiene la función de abrir y cerrar el circuito eléctrico del sistema de radiación con base a la señal que manda la computadora.

El tercer componente es el sistema de radiación, integrado por: lámparas de radiación infrarroja, susceptor de grafito con termopar y un concentrador de radiación refrigerado; este componente funge como sistema calefactor del reactor.

El último el componente es el multímetro digital Keithley 2110 5 ½ que se encarga de medir las temperaturas usando un termopar tipo K. El termopar está compuesto de dos alambres cuyas aleaciones son Chromel (90% Ni, 2% Cr) y Alumel (95%Ni, 2%Mn, 2% Al, 2 %Si). Este termopar se eligió debido a su gran sensibilidad ($\sim 40\mu\text{V}/^\circ\text{C}$), su amplio rango de temperaturas (de -180°C a 1300°C) y su bajo costo [40, 41]. La elección de este multímetro se debe a que ofrece soporte para varios tipos de termopares entre ellos el termopar tipo k y proporciona precisión y velocidad para una amplia gama de aplicaciones ya sea usando aplicaciones de sistema o uso directo sin interfaz [42].

3.1.4. Diseño de piezas del sistema de suministro de gases

El sistema de suministro de precursores químicos estuvo compuesto de dos partes: el tanque del gas de arrastre (nitrógeno) y el sistema de generación de aerosol, éste último se compone de un humidificador ultrasónico, un reservorio para la solución precursora, un conector reservorio-cámara de reacción y un soporte conector a la pared interna del reactor.

Se diseñaron y maquinaron tres piezas. La primera de ellas fue el reservorio del precursor químico, cuyo diseño se muestra en la Figura 3-10. El material utilizado para su elaboración fue Nylamid B, la sección de menor diámetro embona con un recipiente de polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés); la base del recipiente de HDPE es la que está en contacto directo con el humidificador y debido a sus propiedades, ésta deja pasar las vibraciones que provocan que el precursor se convierta en aerosol, mismo que es transportado por el gas de arrastre al reactor donde se lleva a cabo el depósito. El reservorio cuenta con tres orificios, que se aprecian en la Figura 3-10. Estos orificios, que se encuentran en la parte lateral de la vista isométrica, sirven para suministrar precursor químico y gas de arrastre al reservorio. El orificio que se

encuentra en la parte superior de la vista isométrica es por donde sale el aerosol y el gas de arrastre hacia la cámara de reacción.

Las dimensiones y geometría del conector reservorio-cámara de reacción fueron determinadas con base a los conectores que tendrá acoplados, por un lado, un coplee unión de 0.635 cm NPT y por el otro un *niple*. El *niple* se torneó de una barra cilíndrica de acero inoxidable en el taller de manufactura avanzada de la UTM. Se buscaron sus velocidades de torneado adecuado, así como la herramienta adecuada para trabajarlo, ya que al ser un material duro puede dañar la herramienta.

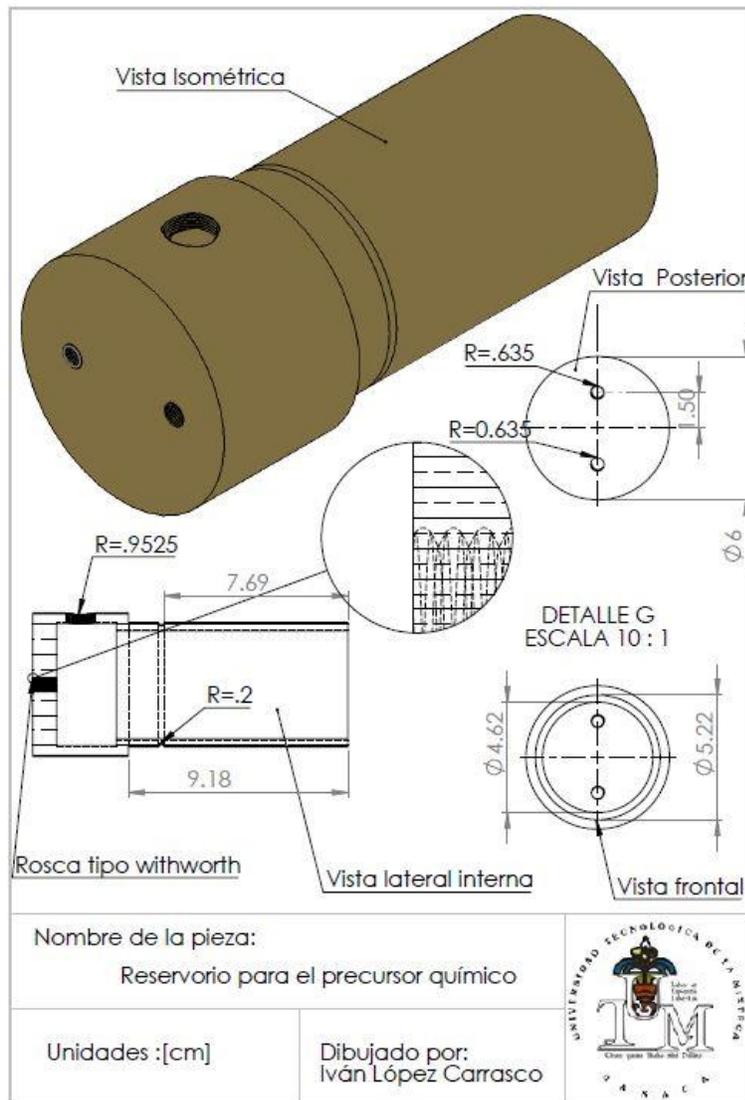


Figura 3-10 Reservorio para solución.

Se diseñó y maquinó un soporte de Nylamid B en forma de coplee, cuyo esquemático se muestra en la Figura 3-11. Las medidas que se utilizaron para dicho diseño fueron el diámetro exterior de la pared interna del reactor que es 2.5 cm y del otro lado la rosca estándar de 1.26 cm que posee el conector de la tapa de brida.

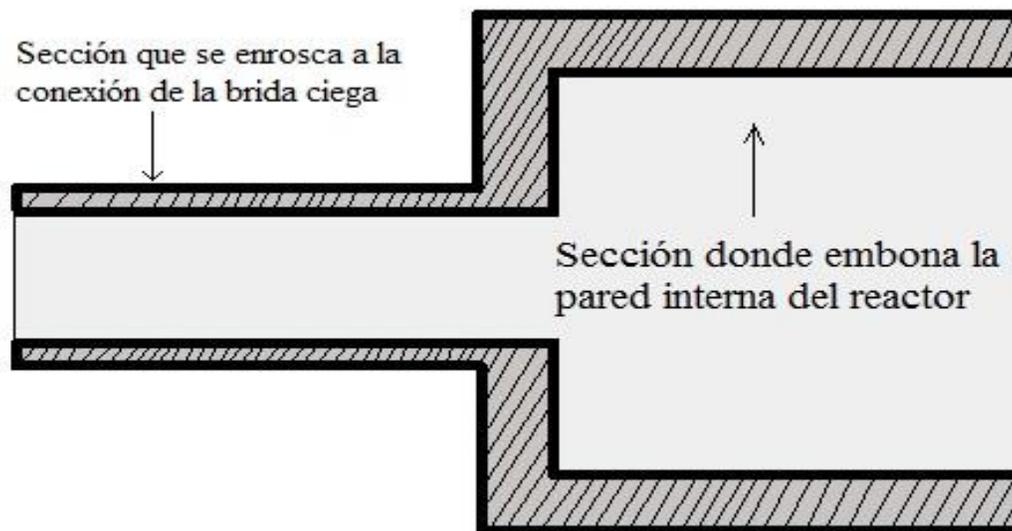


Figura 3-11 Esquemático del soporte de Nylamid en forma de coplee.

Para dichas piezas se buscó las velocidades de torneado ideales con base en las propiedades mecánicas y térmicas del material [43], ya que si no se tienen y se empieza trabajar con una velocidad errónea este material al ser un termoplástico se empieza a deformar debido a que adquiere una consistencia *chiclosa*, la solución a esto es el uso de refrigerantes durante el maquinado para evitar su calentamiento y poder trabajarla sin complicaciones.

3.1.5. Diseño del contenedor blindado usado en la caracterización por voltamperometría cíclica

Para la parte de voltamperometría cíclica se diseñó un armazón que soporta el dispositivo utilizado para las mediciones de voltamperometría cíclica (ver Figura 3-12). Para su construcción se utilizaron tanto piezas maquinadas como recicladas. El dispositivo que se presenta es preliminar debido a que recibió modificaciones con base a las necesidades que se tuvieron.

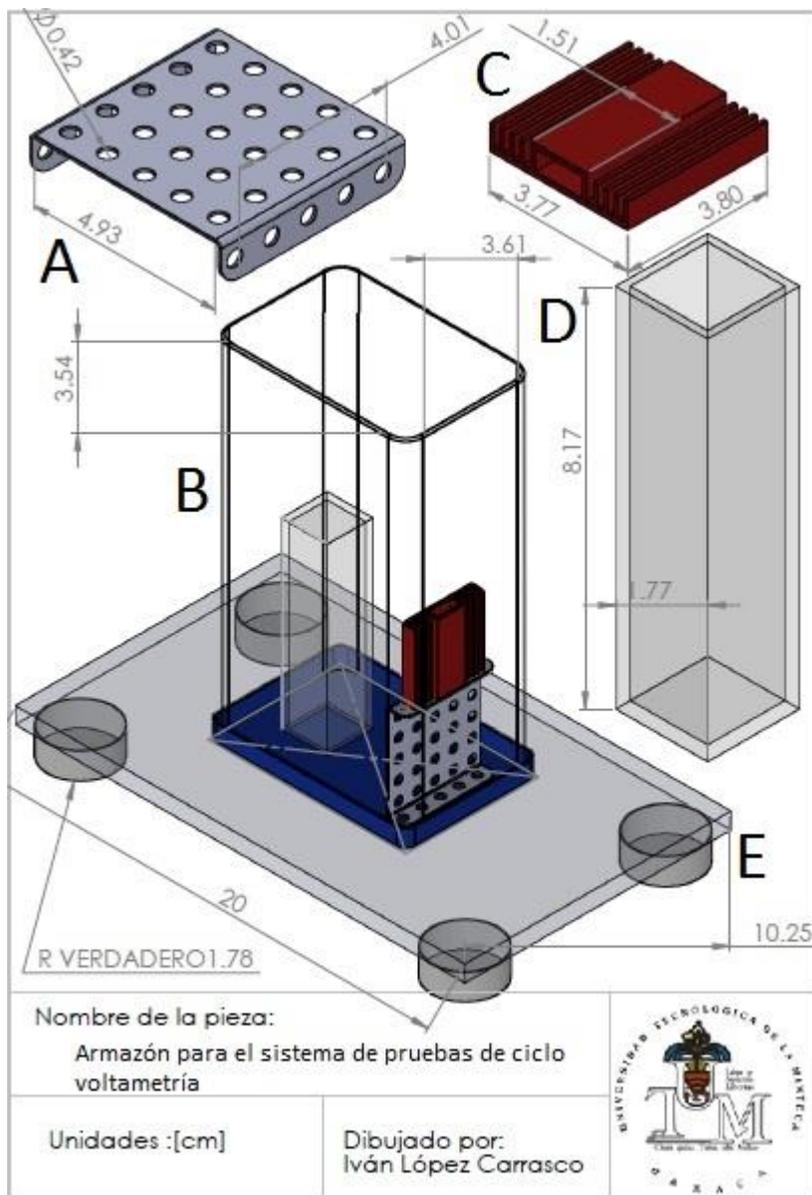


Figura 3-12 Contenedor blindado usado en la caracterización por voltamperometría cíclica

El armazón consta de cinco partes que están marcadas con letras en la Figura 3-12: una montura con perforaciones (A), un contenedor opaco (B), un disipador de calor (C), un reservorio de cuarzo para la solución (D) y una base para el dispositivo (E).

La montura cumple la función de colocar en diferentes posiciones el diodo emisor de luz del experimento. El disipador de calor va unido al diodo para reducir su temperatura.

El contenedor opaco evita la entrada de luz externa para que así la única luz que incida en el electrolito sea la del diodo.

El reservorio se coloca tanto el electrolito como los electrodos de la celda electroquímica.

La base del armazón es de plástico para evitar la posible conducción de corriente proveniente del experimento y cuenta con perforaciones para dar paso a conexiones eléctricas del experimento.

3.2. Crecimiento de películas de hematita

En esta sección se discute la metodología llevada a cabo para el crecimiento de las películas de hematita. Dicha metodología consiste en los pasos siguientes:

1. Limpieza de los componentes del sistema
2. Preparación de la solución química precursora
3. Preparación y colocación del sustrato dentro de la cámara de reacción
4. Sellado de la cámara de reacción
5. Puesta en marcha del sistema de calentamiento
6. Ajuste del humidificador para generación del aerosol
7. Realización del depósito
8. Extracción del sustrato

9. Tratamiento térmico del sustrato

10. Caracterización del material obtenido

La limpieza del reservorio, pared interna del reactor y la cristalería (probetas y matraces) consistió en un ciclo de lavado con solución jabonosa (agua-extrán MA 02 al 20%), agua corriente, agua destilada y etanol.

La preparación del sustrato consistió en el siguiente procedimiento: sónico por 5 minutos el sustrato secuencialmente en una solución de agua-extrán al 20%, agua destilada, acetona y etanol, posteriormente se deja sumergido dentro de etanol hasta el momento de ser utilizado. Antes de la colocación del sustrato dentro de la cámara de reacción, el sustrato se seca con gas nitrógeno.

Para la preparación de la solución precursora se utilizó hierro III acetilacetonato ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) de la marca *Sigma Aldrich* como soluto y etanol como solvente, se preparó una solución con una molaridad de 0.01122 M $\text{Fe}(\text{acac})_3$, la integración de la solución se realizó con un agitador magnético por un periodo de 10 minutos [44].

Se realizaron un par de depósitos, bajo las condiciones presentadas en la Tabla 3-1, a presión atmosférica, velocidad de calentamiento de $\sim 22.5^\circ/\text{min}$, tiempo de depósito de 60 minutos y enfriamiento sin velocidad controlada.

Tabla 3-1 Condiciones de los depósitos

Experimento	Temperatura de depósito ($^\circ\text{C}$)
P01	350
P02	350

Después del depósito se observó un exceso de contaminantes de carbono y se especuló la no formación de la estructura tipo hematita por lo que se

realizaron tratamientos térmicos a atmosfera abierta calentando el sustrato siguiendo un proceso como el esquematizado en la Figura 3-13.

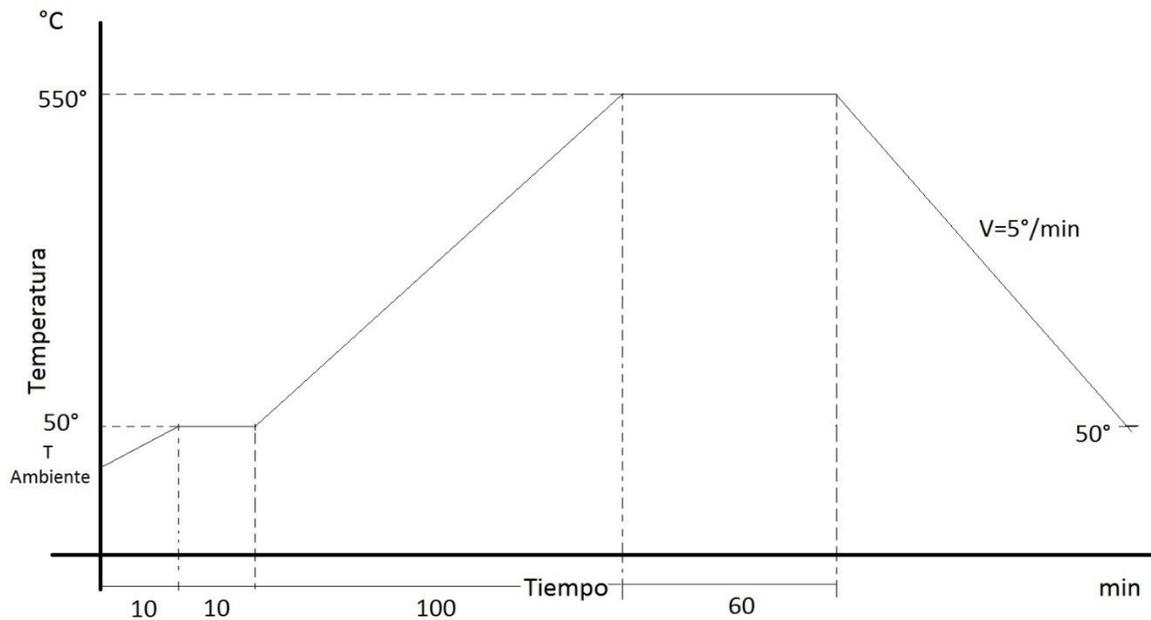


Figura 3-13 Comportamiento de la temperatura en el horno durante el tratamiento térmico de las películas de Fe_2O_3 .

3.3. Caracterización de las películas de hematita

En esta sección se describen las pruebas realizadas para obtener la caracterización estructural, morfológica y foto-eléctricas de las películas que se obtuvieron.

Respecto a la caracterización morfológica y de composición química se utilizó la microscopia de barrido con electrones, estas caracterizaciones se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido de la marca TESCAN modelo Vega 3 y una sonda de dispersión de rayos X (EDS) Brucker -2.9 eV respectivamente aplicando voltajes de aceleración entre los 15 y los 30 kV.

La identificación estructural del compuesto de las películas obtenidas se realizó utilizando un análisis de difracción de rayos X (DRX, XRD por sus siglas en inglés) en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance operando a una corriente

de 30 mA, un voltaje de 40 kV y una radiación $\text{CuK}\alpha = 1.545 \text{ \AA}$. Las condiciones de medición fueron de 4° a 70° en el ángulo 2θ con un intervalo de 0.05° , con una velocidad de barrido de 60 s° . La identificación de fases fue realizada usando la base de datos ICDD PDF-2 (ICDD – Centro Internacional de Datos de Difracción, Newtown Square, PA).

La caracterización electroquímica fue realizada en una celda electroquímica (Figura 3-14) con un electrolito de 0.1M NaOH iluminada por luz azul generada por el led M45512 (455nm, Thorlabs). La voltamperometría cíclica se realizó con base a un esquema típico de medición con 3 electrodos: un electrodo de referencia (R), contra-electrodo (C), electrodo de trabajo (T) como se muestra en la Figura 3-14. Como electrodo de referencia (R) se usó el “Radiometer Analytical REF201 Red Rod” de la marca Hach.

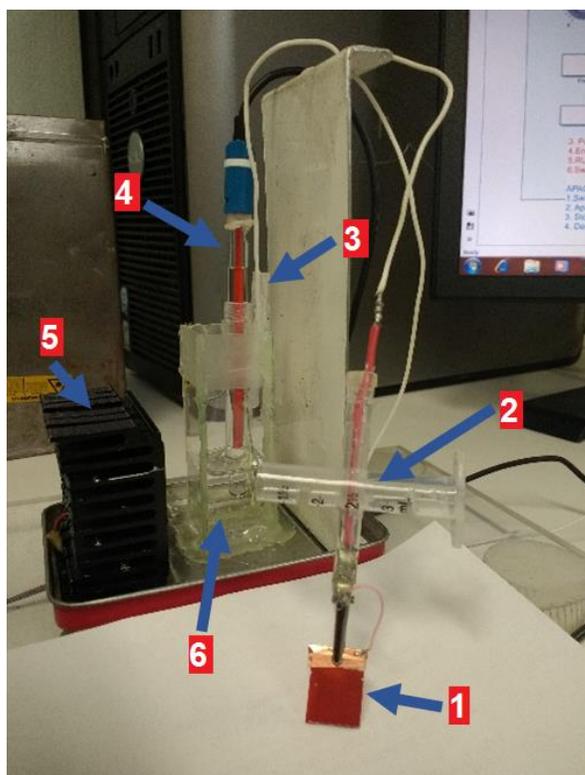


Figura 3-14 Celda electroquímica con sus componentes: la película de hematita depositada en ITO(1) el electrodo de trabajo(2), un contra-electrodo (3) un electrodo de referencia (4), una fuente emisora de luz (5) y un electrolito de 0.1M de NaOH (6).

Las mediciones de voltamperometría cíclica fueron realizadas con la unidad Keithley 2410 que funcionó en su modo “4 wire”. El proceso de medición fue controlado por computadora con el software apropiado y elaborado en la UTM. La conexión de los electrodos R, C y T con la unidad Keithley 2410 se realizó de la forma mostrada en la Figura 3-15.

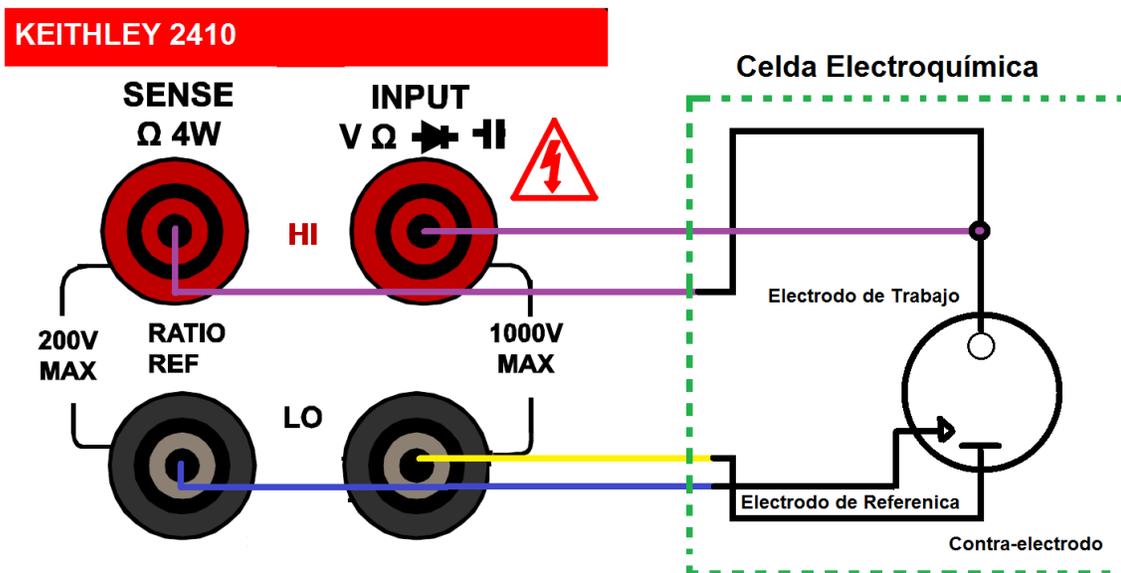


Figura 3-15 Conexión de los electrodos de la celda con los puertos del KEITHLEY 2410 para una conexión tipo 4 wire.

Los parámetros utilizados para el experimento de voltamperometría cíclica se indican en la Tabla 3-2:

Tabla 3-2 Parámetros del experimento de voltamperometría cíclica

Frecuencia (Hz)	0.1
Potencial de inicio	0.25 V
Potencial final	0.6V
Tiempo de pulso (mseg)	100
Aumento de voltaje por paso	0.5e-3V
Corriente limite	10.0e-3A

Capítulo 4. Resultados

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos al desarrollar el presente trabajo de tesis: la construcción del sistema de depósito por vapores químicos, el software elaborado para el control de la temperatura en el reactor del sistema de DVQ, el crecimiento de películas delgadas de Fe_2O_3 obtenidas con el equipo de DVQ y se discuten los datos del estudio electroquímico y estructural de películas crecidas.

4.1. Sistema de depósito por vapores químicos

El sistema de DVQ construido conforme al diseño discutido en el Capítulo 3 (pág.37) se presenta en Figura 4-1.



Figura 4-1 Sistema de DVQ armado en su totalidad.

- | | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Bridas | 7. Soporte de Nylamid | 13. Control electrónico de lámparas |
| 2. Susceptor y porta muestras de grafito | 8. Sistema reflector | 14. Tanque del gas de arrastre |
| 3. Barómetro | 9. Conector tipo <i>cople</i> | 15. Computadora |
| 4. Reservorio de los precursores | 10. Multímetro | 16. Conexión a bomba de vacío |
| 5. Humidificador ultrasónico | 11. <i>Chiller</i> | |
| 6. Soportes de la cámara de reacción | 12. Termopar | |

A continuación, se presentan las piezas del DVQ que fueron maquinadas y se describen algunas de sus características importantes.

Bridas

La Figura 4-2 muestra las bridas (tapa, niple y cople roscado) utilizadas para el sellado de los extremos del reactor del sistema de DVQ.

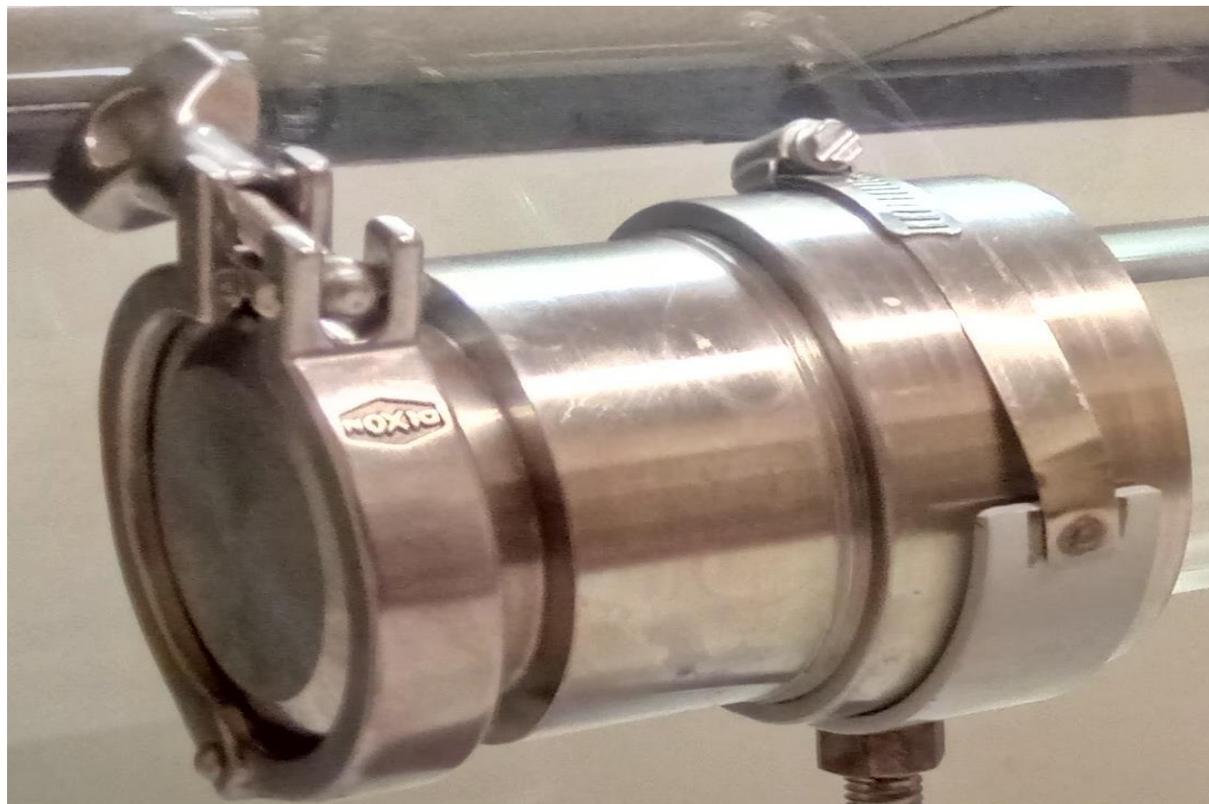


Figura 4-2 Brida compuesta de un *niple*, un *cople* roscado y una tapa.

Las modificaciones (perforaciones y conexiones) necesarias de la tapa de brida para suministro de precursores, gas de arrastre y el soporte acoplado de Nylamid se puede apreciar en la Figura 4-3.



Figura 4-3 Tapa de brida terminada con conexiones y soporte de Nylamid.

Soportes de la cámara de reacción

Debido a que el reactor debe ser colocado a cierta altura respecto a la mesa de trabajo, se maquinaron un par de soportes que se pueden apreciar en la Figura 4-4. Tanto el soporte a) como el soporte b) tienen la cualidad de poder ajustar la altura de las monturas circulares con las que cuentan. El soporte “b” tiene la característica de modificar la posición de la montura, con la finalidad de ajustar la ubicación o altura de la cámara de reacción en caso de ser necesario.



Figura 4-4 Soporte derecho a) y soporte izquierdo móvil b).

Susceptor y porta muestras de grafito

La pieza que se presenta es el susceptor y porta muestras de grafito en forma de cuña Figura 4-5 y Figura 4-6, sus dimensiones son: Base=3.5 cm, Altura= 0.7 cm e inclinación =10°.

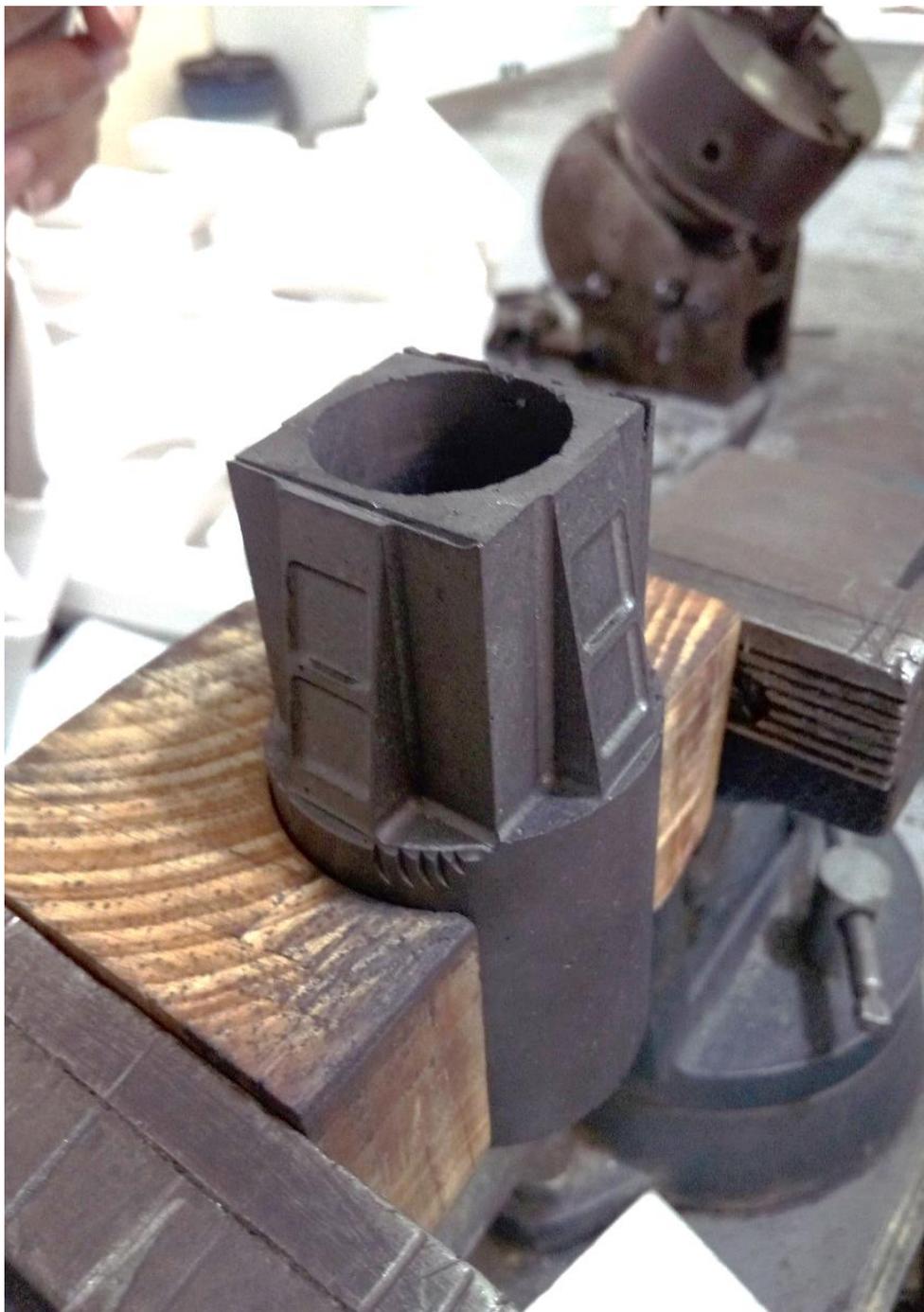


Figura 4-5 Penúltima etapa del maquinado del susceptor.



Figura 4-6 Susceptor en forma de cuña terminado.

Reflector refrigerado

El sistema reflector refrigerado se presenta en la Figura 4-7. En ella se muestran: el reflector montado sobre dos soportes metálicos desmontables, los porta-lámparas, estos porta-lámparas se aprecian de ambos lados del reflector, en ellos se pueden montar hasta 8 lámparas y las respectivas conexiones para conectar al “Chiller” (mangueras), el líquido que circula por el reflector y las mangueras es un anticongelante convencional para vehículo automotriz.

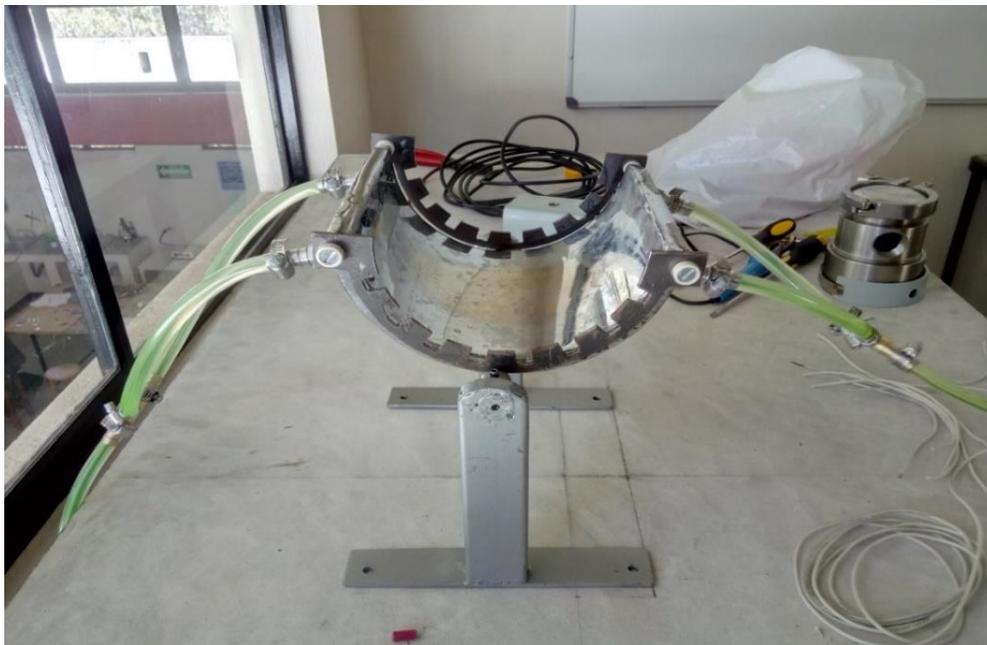


Figura 4-7 Reflector con forma semicircular.

Reservorio de los precursores

El reservorio de los precursores fue torneado de una barra cilíndrica y se muestra la pieza terminada en la Figura 4-8. En ella se aprecian la abrazadera y los conectores que debe llevar para ser montado en el sistema de suministro de gases.



Figura 4-8 Reservorio para los precursores en forma de aerosol.

Conector tipo *cople*

El conector tipo *cople* se muestra terminado en la Figura 4-9, además del conector se aprecian los conectores hembra y macho con los cuales se conecta al reservorio y a la cámara de reacción.

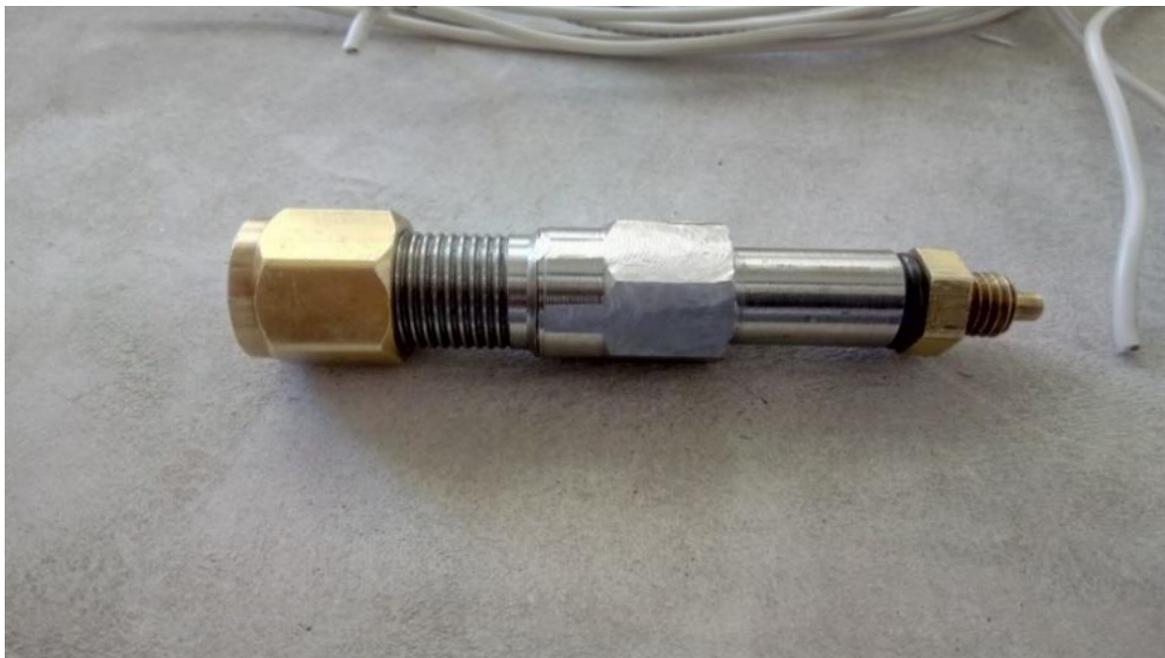


Figura 4-9 Conector para el reservorio de los precursores.

Teniendo todos los componentes, se revisaron sus acabados para verificar su funcionamiento en el sistema y se realizaron las modificaciones necesarias en cada una de las piezas. Una vez terminadas las revisiones se pasó a armar el sistema. El diagrama de éste ha sido discutido en la Figura 4-1.

El sistema construido puede ser ajustado para trabajar en diferentes modos de depósito, esto se logra debido a la gran versatilidad de los componentes en términos de las conexiones que tienen. Los modos de trabajo son:

1. A presión atmosférica (AP-CVD por sus siglas en inglés).
2. A presión reducida (LP-CVD por sus siglas en inglés).
3. Asistido por aerosol (AA-CVD por sus siglas en inglés).
4. Por fuentes metal-orgánicas (MO-CVD por sus siglas en inglés).

Para verificar el correcto funcionamiento del equipo en diferentes condiciones físicas, así como de los diferentes modos en que el sistema trabaja, se realizaron pruebas variando: la presión, la temperatura, los flujos de masa

que ingresan a la cámara de reacción y los tiempos de trabajo. Las características verificadas del equipo se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Características del sistema

Presiones de trabajo (Torr)	Rango de temperatura de trabajo (°C)	Rangos de flujo masicos del sistema $\text{Ø}_N(\text{l}/\text{min})$	Rango de Temperaturas de calentamiento (°C)	Rango de Temperatura de enfriamiento (°C)
17-645	100-600	0-6	20-40	3-10

Las pruebas mostraron que el sistema armado funciona correctamente y conforme a lo estipulado.

4.2. Software para controlar la temperatura del reactor de DVQ

Como parte del desarrollo del presente trabajo de tesis fue elaborado un software para el control de temperatura en el reactor de DVQ a través de la computadora. Se describen los algoritmos realizados en el software para las etapas de calentamiento, estabilización y enfriamiento, y se presentan además los resultados de las pruebas del sistema de control de temperatura. El código del software elaborado se encuentra en el Anexo 1.

Los rangos de cambio de la temperatura, la velocidad de calentamiento y enfriamiento que son posibles lograr con el software de control de temperatura elaborado se presentan en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Temperatura, velocidades de calentamiento y enfriamiento logrados en el reactor

Temperatura máxima de estabilización	600°C
Temperatura mínima de estabilización	100°C
Cambio máximo de la temperatura durante la etapa de estabilización	$\pm 0.6^\circ\text{C}$
Rango de velocidad de calentamiento	22-42°C
Rango de velocidad de enfriamiento	3-7.5°C

El funcionamiento del sistema de control de temperaturas del reactor se realiza de la siguiente manera (pág. 47): basándose en la temperatura medida dentro del reactor y la temperatura deseable que es calculada según datos introducidos por el usuario, el software envía un comando al control electrónico (ver su descripción en la pág. 47) de prender o apagar las lámparas en el reactor.

Los algoritmos de trabajo del software durante el calentamiento, la estabilización y el enfriamiento se presentan en forma de diagramas de flujo en las Figura 4-10 a Figura 4-12 respectivamente.

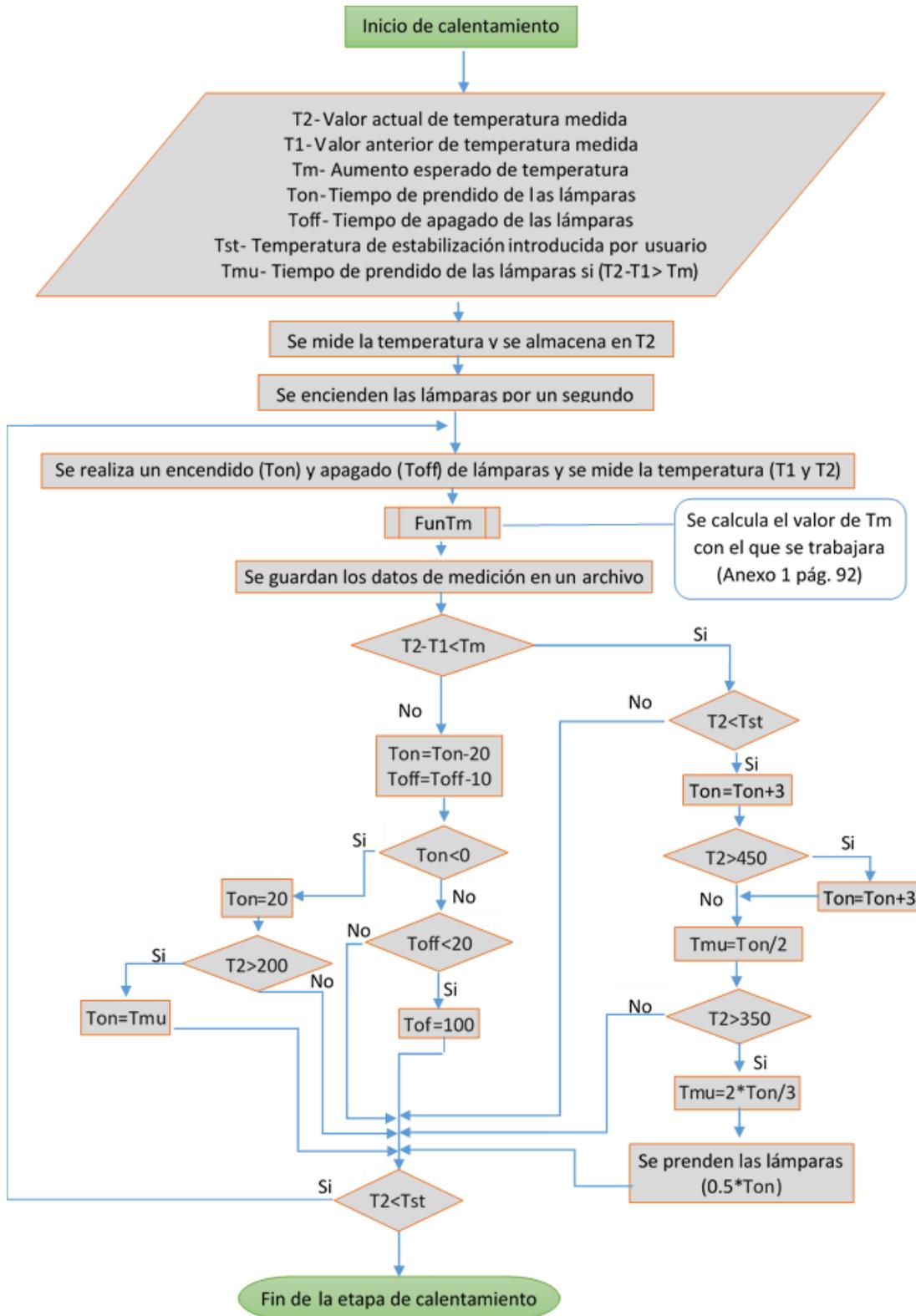


Figura 4-10 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de calentamiento del reactor.

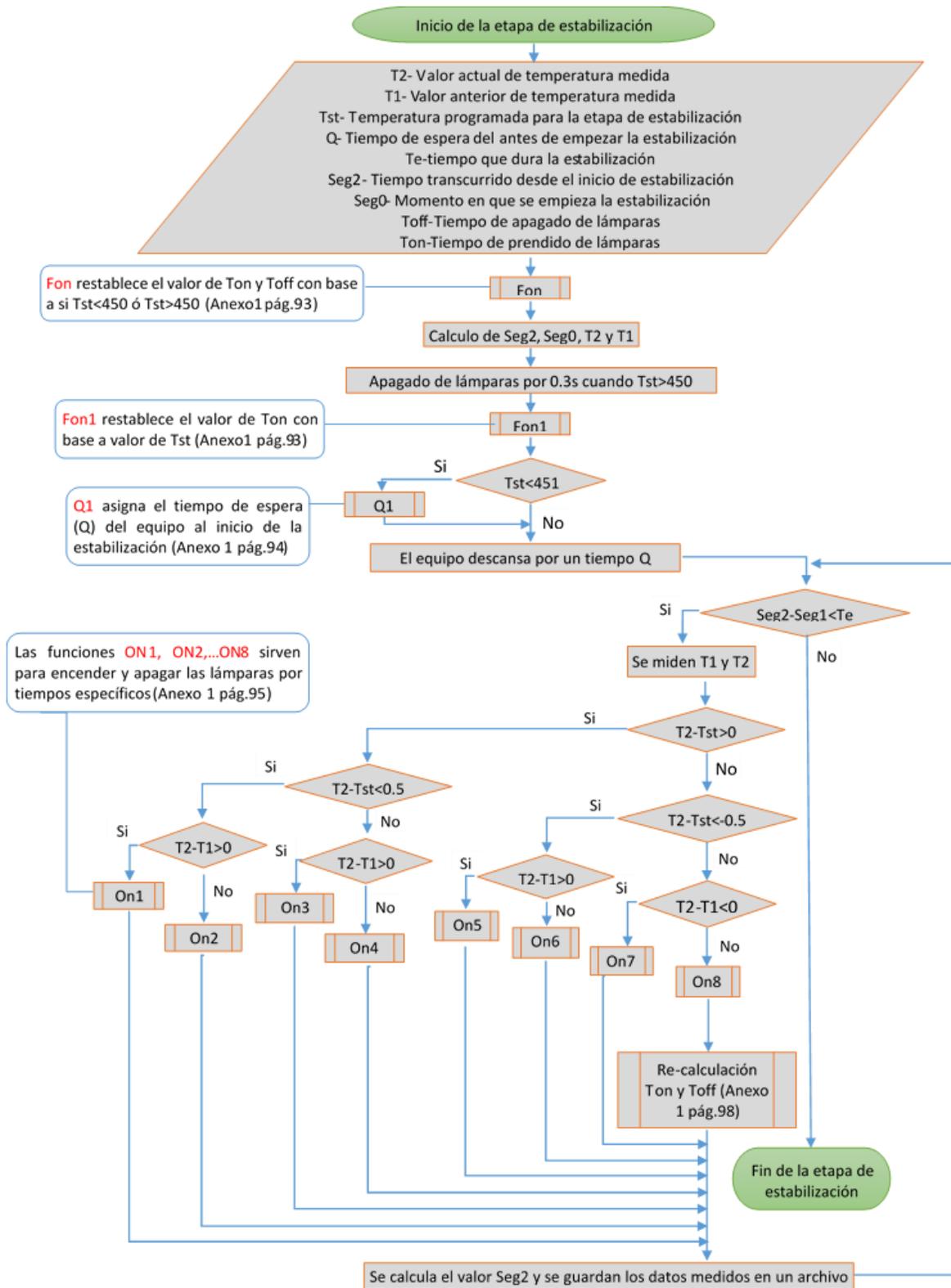


Figura 4-11 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de estabilización del reactor.

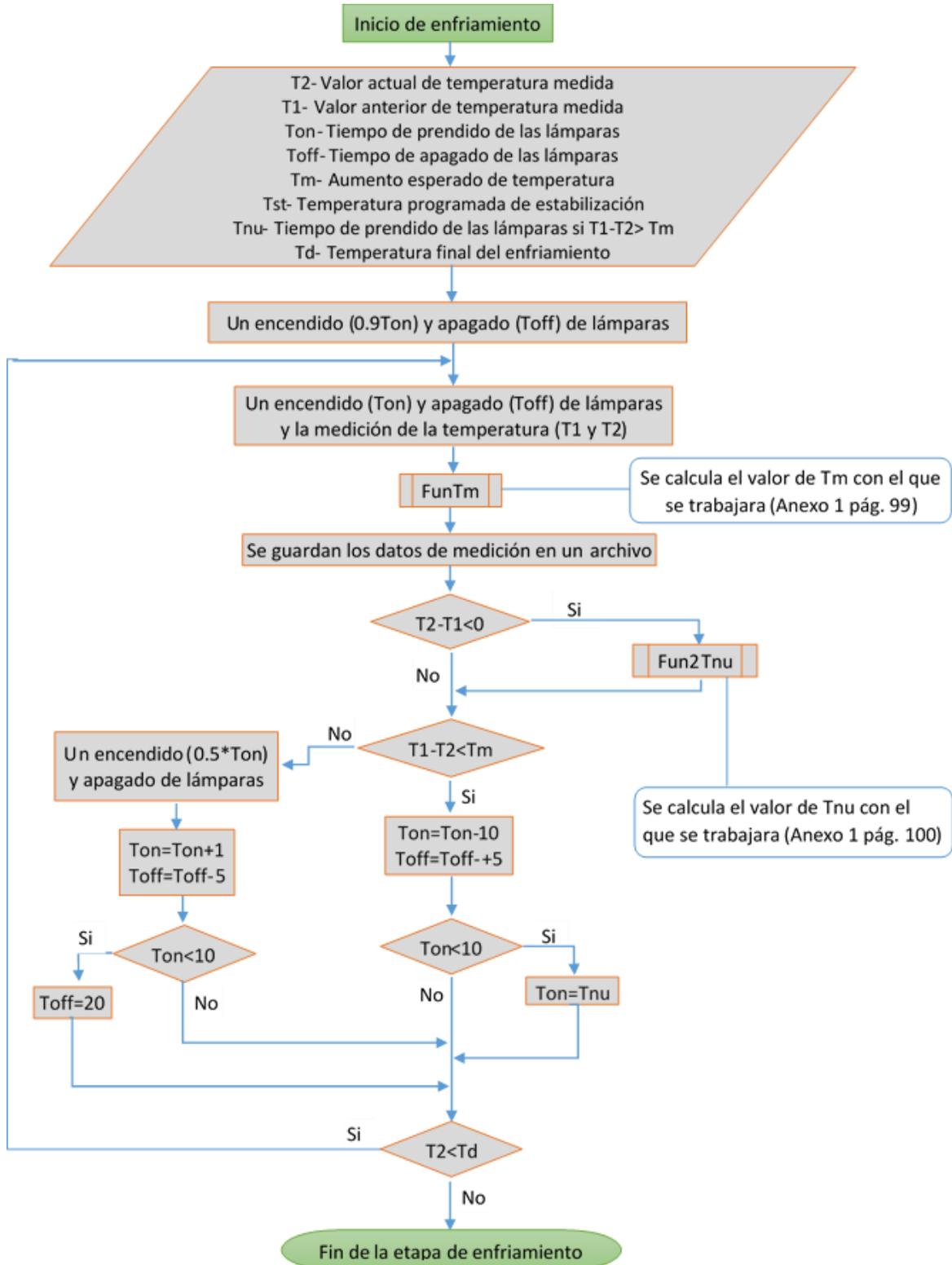


Figura 4-12 Diagrama del funcionamiento del software durante la etapa de enfriamiento del reactor.

Las pruebas realizadas del funcionamiento del sistema de control de temperatura del reactor mostraron que el software funciona correctamente. Las etapas de calentamiento, estabilización y enfriamiento se realizan conforme a los requisitos establecidos. Algunos ejemplos de estas pruebas se presentan en las Figura 4-13 a Figura 4-20, donde se visualizan los valores de temperatura que registraron en el reactor durante los experimentos y valores programados de temperatura por el usuario.

Las Figura 4-13 y Figura 4-14 que ilustran el proceso de calentamiento. Se observa que es posible concluir que el cambio de temperatura en el reactor se realiza linealmente. La velocidad del calentamiento real es un poco menor a la que fue programada, 22 y 25 °C/min respectivamente (Figura 4-13). Sin embargo, la diferencia observada entre la temperatura real y programada durante el calentamiento es aceptable para esta aplicación donde se requiere calentar el substrato sin grandes choques térmicos. Este propósito se logra también para el calentamiento con otras velocidades a diferentes temperaturas de depósito (ver ejemplo en Figura 4-14).

El trabajo del sistema de control de temperatura durante la etapa de estabilización se ilustra con los datos en las Figura 4-15 y Figura 4-16. En estas figuras se aprecian algunas variaciones de temperatura, sin embargo, estas no superan $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ y son aceptables en la realización del depósito de películas.

La etapa del enfriamiento se ilustra en las Figura 4-17 y Figura 4-18. De estas figuras es posible observar que el enfriamiento del reactor se realiza de manera lineal apropiadamente.

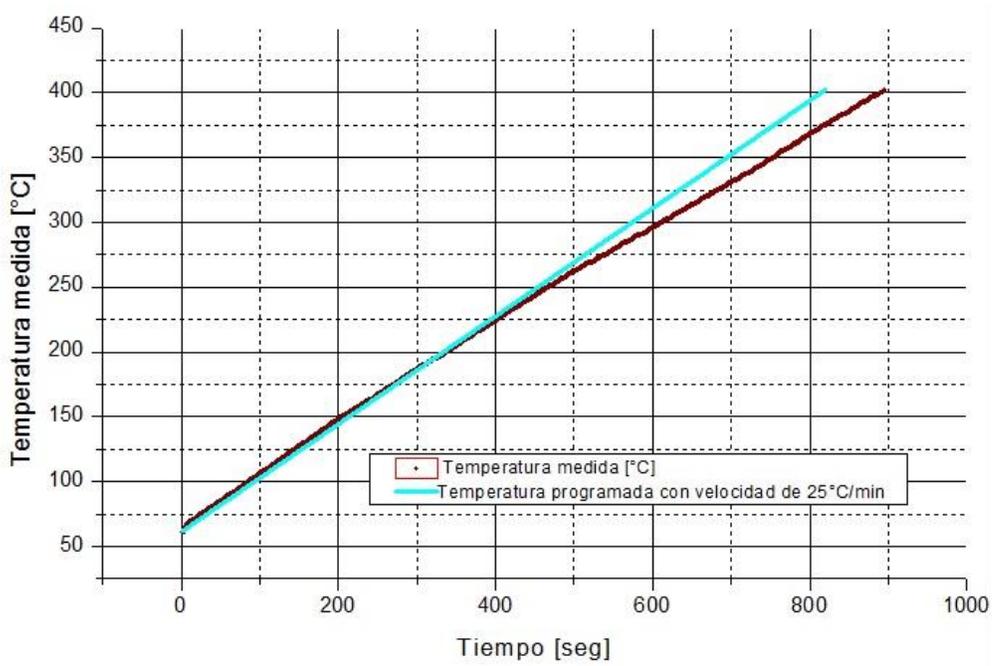


Figura 4-13 Temperatura vs tiempo en el reactor durante su calentamiento hasta 400°C (curva café) y valores esperados (curva azul) para calentamiento con la velocidad programada de 25 °C/min.

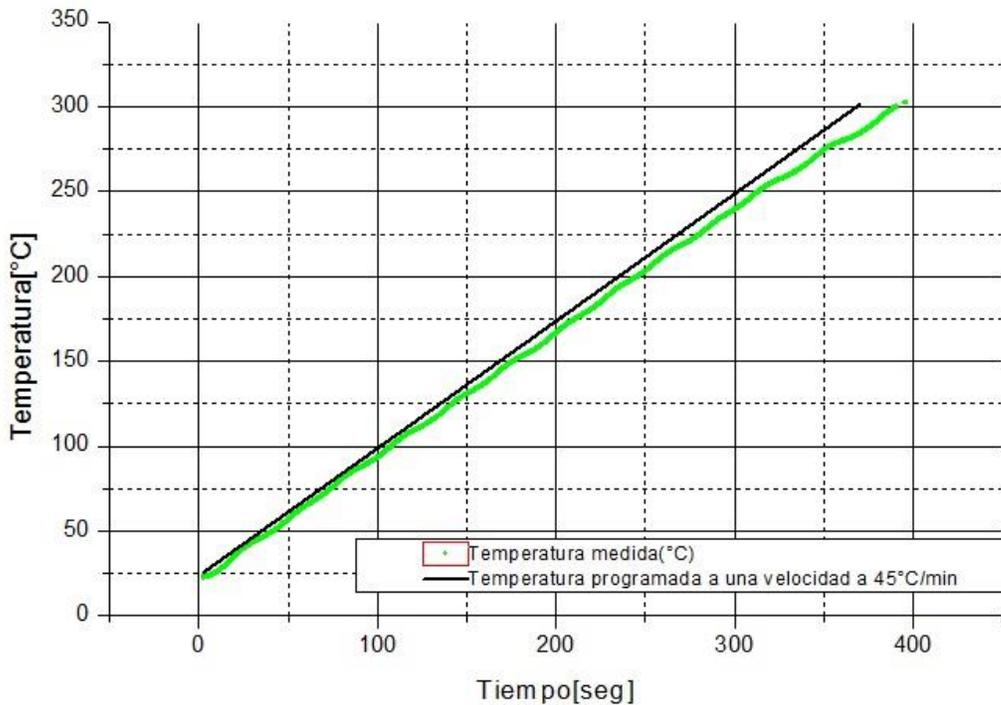


Figura 4-14 Temperatura vs tiempo en el reactor durante su calentamiento hasta 300°C (curva verde) y valores esperados (curva negra) para calentamiento con la velocidad programada de 45 °C/min.

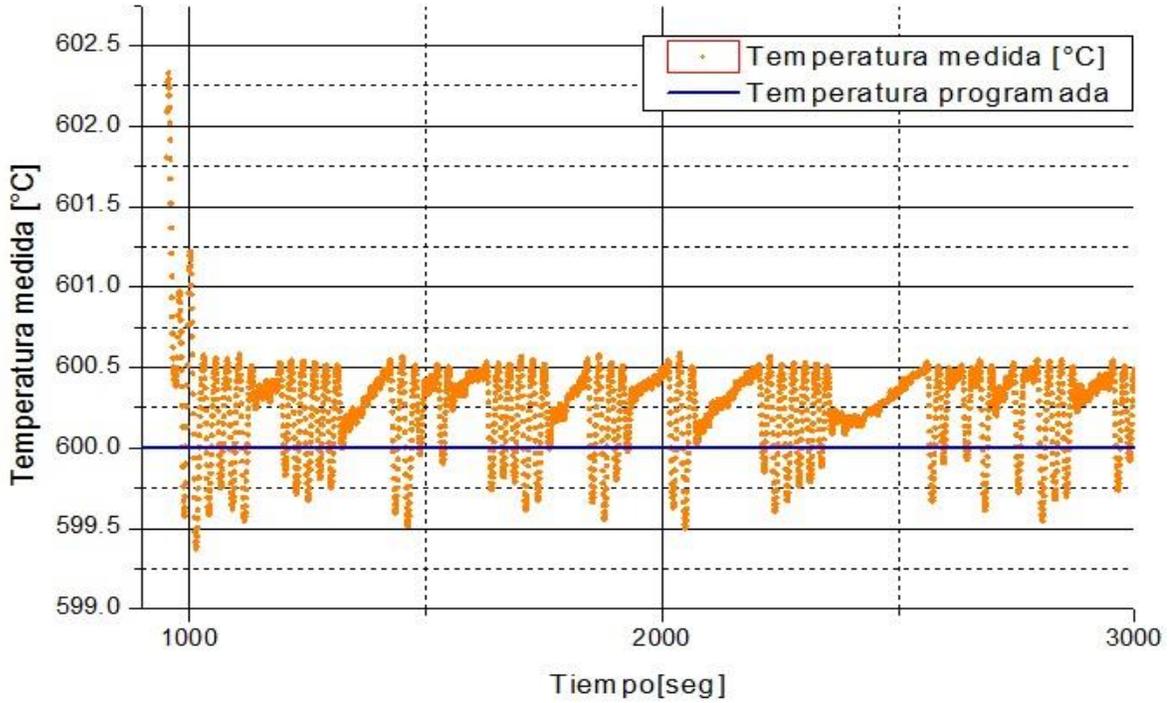


Figura 4-15 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de estabilización del reactor a 600°C (curva naranja) y valores de temperatura esperados (curva azul) según los datos introducidos por el usuario.

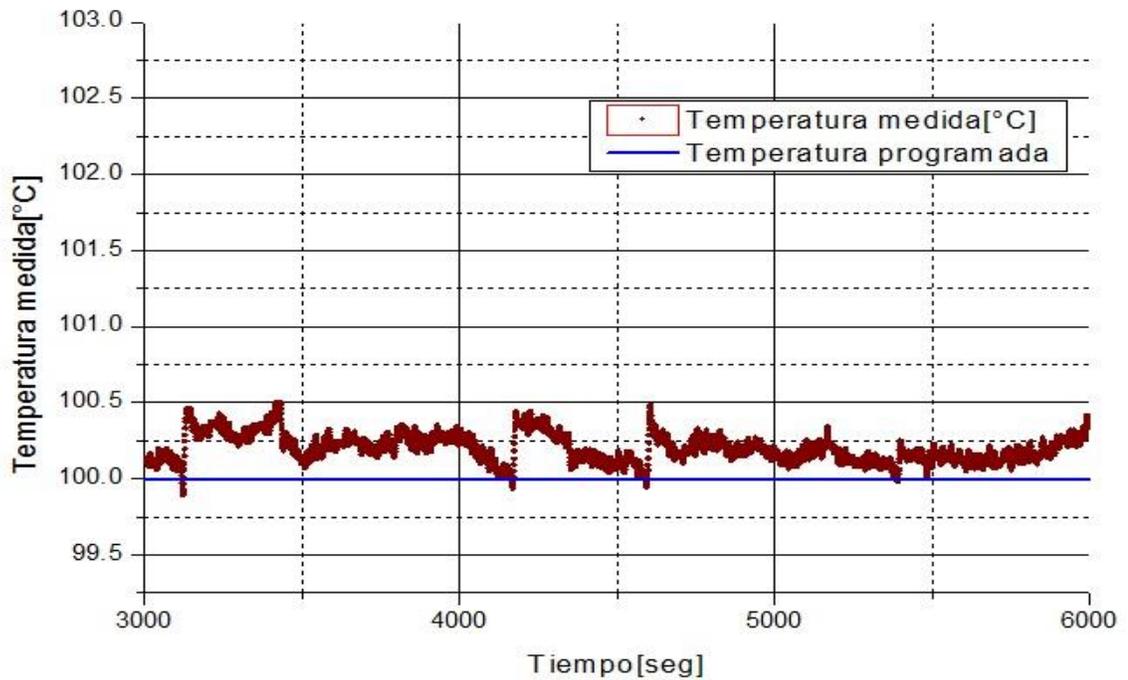


Figura 4-16 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de estabilización del reactor a 100°C (curva roja) y valores de temperatura esperados (curva azul) según los datos introducidos por el usuario.

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE DEPÓSITO Y CRECIMIENTO DE
 PELÍCULAS DE HEMATITA CON LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPORES
 QUÍMICOS

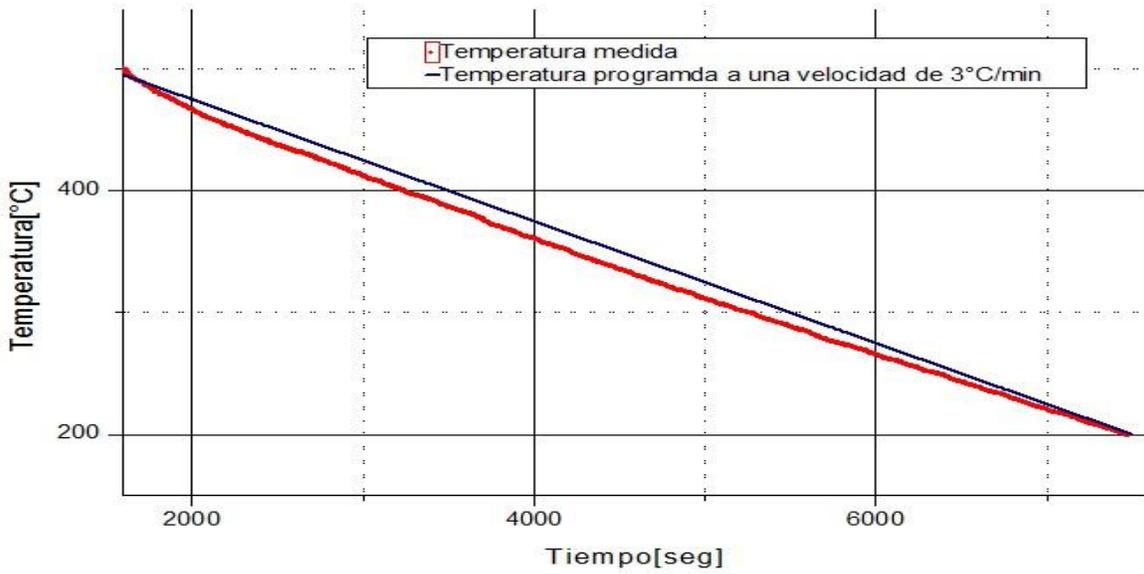


Figura 4-17 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de enfriamiento desde 450°C (curva roja) y valores de temperatura esperados (curva azul) para el enfriamiento con una velocidad programada de 3°C/min.

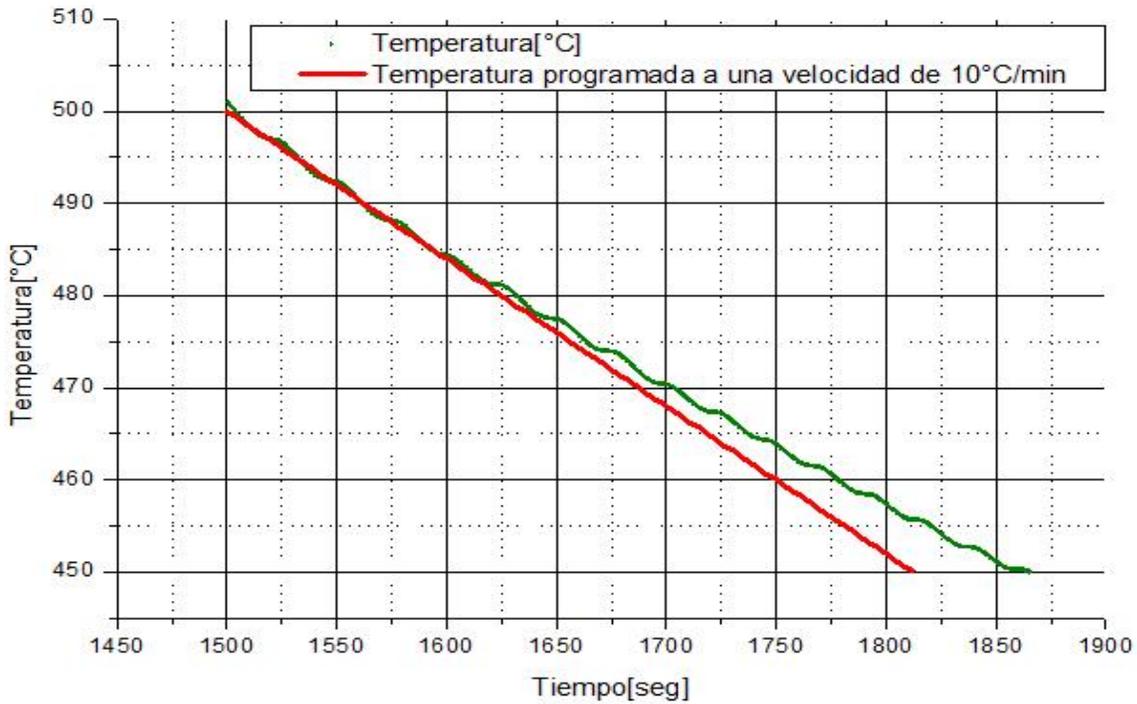


Figura 4-18 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante la etapa de enfriamiento desde 500°C (curva verde) y valores de temperatura esperados (curva roja) para el enfriamiento con una velocidad programada de 10°C/min.

En la Tabla 4-3 se presentan los resultados de las pruebas realizadas para ciclos completos de trabajo del sistema de control de temperatura: la etapa de calentamiento, la de estabilización y la de enfriamiento. Estas pruebas fueron realizadas bajo presión atmosférica y sin flujo de gases.

Tabla 4-3 Comparación de valores de temperatura y real y programada

Prueba	T(°C) inicial	Calentamiento (°C)		Estabilización(°C)		Enfriamiento(°C)	
		Velocidad programada	Velocidad real	Temperatura de deposito y su variación	Duración (min)	Velocidad programada	Velocidad real
1	23	25	23 a 24	300±0.6	10	3	3 a 5
2	23.51	25	22 a 24	350±0.6	10	3	3 a 5
3	24	25	22 a 24	400±0.6	10	3	3 a 5
4	23.5	25	22 a 24	450±0.6	10	3	3 a 5
5	24	25	22 a 24	500±0.6	10	3	3 a 5

El cambio de la temperatura real en el reactor y lo esperado cuando el depósito se realiza con flujo de gases tanto en vacío como a presión atmosférica se presentan en las Figura 4-19 y Figura 4-20 respectivamente. En estos casos, el calentamiento y enfriamiento también fueron realizados linealmente y la variación de temperatura durante de la etapa de estabilización no supera 1°C.

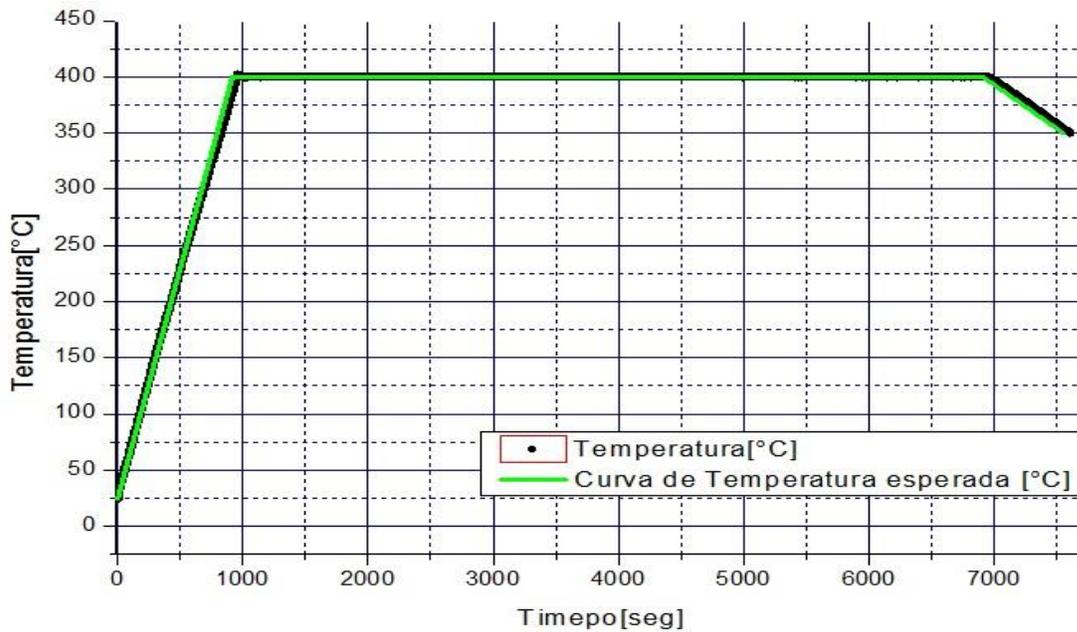


Figura 4-19 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante el experimento (curva negra) y valores de temperatura esperados (curva verde) según los datos introducidos por el usuario: velocidad de calentamiento 25°C/min, velocidad de enfriamiento 3°C/min, temperatura del depósito 400°C, temperatura final del enfriamiento 350°C. Fue usado un flujo de nitrógeno de 0.98 l/min, vacío ~20 Torr.

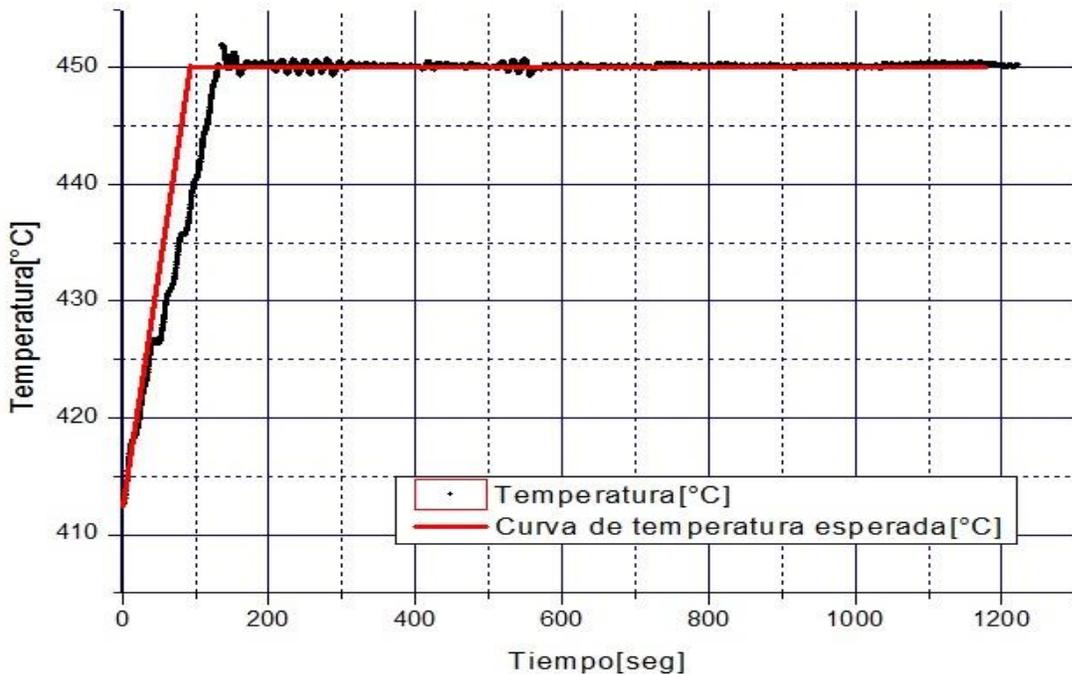


Figura 4-20 Cambio de la temperatura con el tiempo en el reactor durante el experimento (curva negra) y valores de temperatura esperados (curva verde) según los datos introducidos por el usuario: velocidad de calentamiento 25°C/min, velocidad de enfriamiento 3°C/min, temperatura del depósito 450°C, temperatura final del enfriamiento 450°C. Fue usado un flujo de nitrógeno de 2 l/min a presión atmosférica.

Así, los resultados de pruebas y estimaciones muestran que el software elaborado funciona correctamente y mantiene adecuadamente la temperatura programada.

4.3. Contenedor blindado para caracterización por voltamperometría cíclica

Como parte del desarrollo del presente trabajo, fue construido el contenedor blindado para el LED (455 nm, Thorlabs M455L2), usado en la voltamperometría cíclica como fuente de luz (Figura 4-21). Dentro de este contenedor se colocó también una celda electroquímica con las películas obtenidas y los electrodos. El led usado tiene un espectro de 420 a 500 nm y emite radiación a una densidad de potencia de 198 mW cm^{-2} con una longitud de onda de 455 nm. Esta radiación puede ser perjudicial para el ojo humano. Por eso fue necesario construir y usar dicho contenedor. Además de esto, al ser metálico permitió blindar la muestra contra ruido electromagnético y permitió grabar la corriente en la oscuridad.



Figura 4-21 Contenedor blindado para caracterización por voltamperometría cíclica.

Experimentos posteriores de voltamperometría cíclica de las películas de hematita mostraron que este contenedor cumple con sus funciones y permite grabar voltamperometría cíclica para muestras iluminadas por el led de manera segura para el ojo humano.

4.4. Películas de hematita

Detalles experimentales

Los depósitos de las películas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se realizaron en una instalación depósito por vapores químicos asistido por aerosol (DVQAA) diseñada y construida para propósitos del presente trabajo (ver Capítulo 3). La obtención del precursor y la preparación del sustrato de ITO se cumplieron de acuerdo con lo descrito en el capítulo 3 (pág.37). La temperatura del depósito fue establecida a 350°C y se aplicó un flujo de gas de nitrógeno de $1\text{l}/\text{min}$. La velocidad del calentamiento y enfriamiento fueron 22.5 y $3^\circ\text{C}/\text{min}$ respectivamente.

Al finalizar el depósito y enfriar el reactor a temperatura ambiente, la película obtenida sobre el sustrato de ITO fue colocada en un horno marca Felisa donde recibió un tratamiento térmico a 550°C por 1 hora en aire. La película típica obtenida después del tratamiento térmico a 550°C (1h) se presenta en la Figura 4-22.



Figura 4-22 Película de hematita obtenida después del tratamiento térmico a 550°C .

Visualmente la película tiene buena uniformidad y el color rojo que se aprecia es típico de la hematita.

La caracterización de las películas (DRX, SEM, EDS, voltamperometría cíclica) fue realizada por la metodología descrita en el capítulo 3 con el equipo mencionado.

Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X de la película obtenida se presentan en la Figura 4-23. Los picos registrados corresponden a la hematita (picos señalados con puntos rojos, 01-065-0987 PDF-2) y al material de sustrato usado (vidrio cubierto por la película de ITO, señalado con puntos azules). Los índices de Miller de cada uno de los picos de intensidad de la hematita están marcados en el difractograma, el cual es similar al reportado en la literatura para la hematita [45, 46]. Basándose en los datos de DRX (Figura 4-23), podemos concluir que el material depositado sobre el sustrato de ITO es efectivamente hematita.

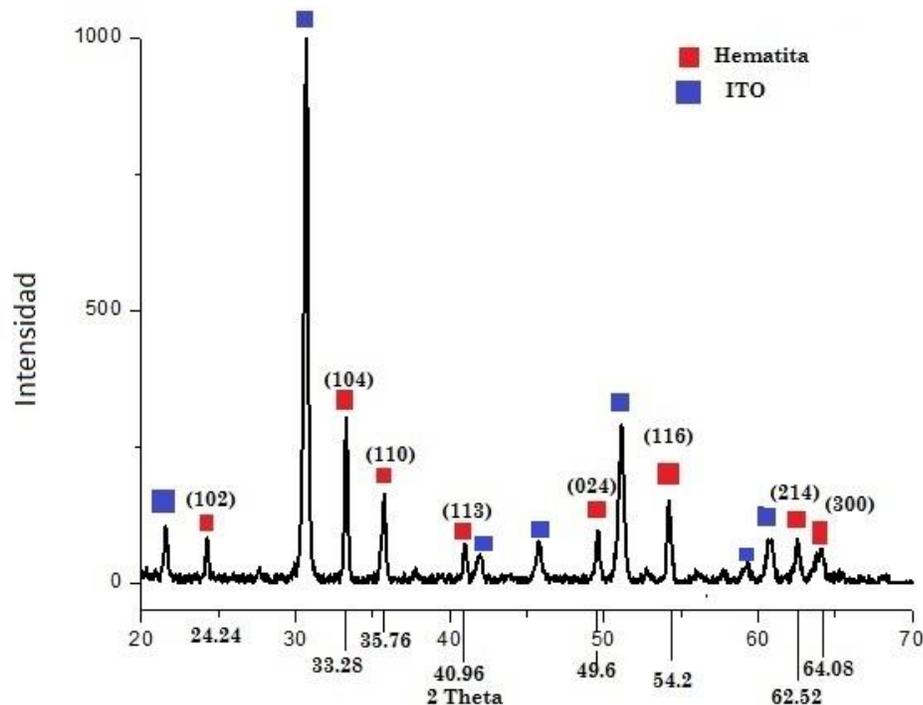


Figura 4-23 Difractograma de rayos X para la película de hematita.

Las micrografías de superficie de la película de hematita fueron obtenidas usando el detector de electrones secundarios y se presentan en la Figura 4-24. Se puede apreciar que la película está formada por granos de Fe_2O_3 con tamaños alrededor de 0.6 micrómetros y contiene porosidades.

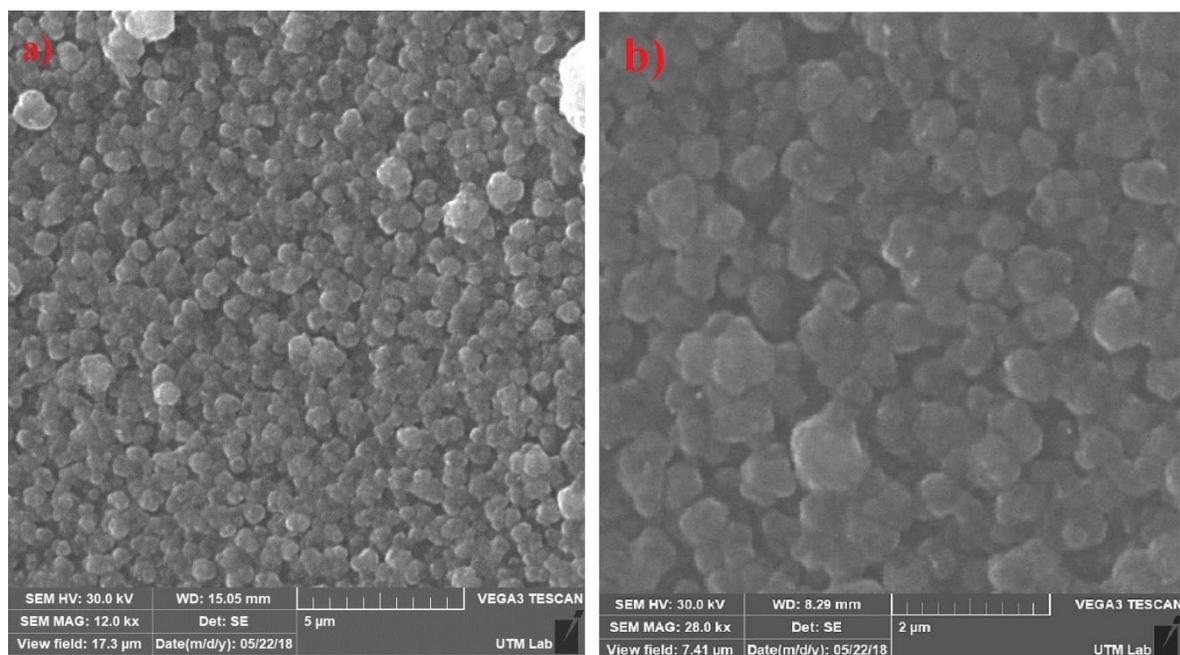


Figura 4-24 Micrografía de la película de hematita a 12000 aumentos (a) y a 28000 aumentos (b).

Los datos del análisis de EDS para la película de hematita se muestran en Figura 4-25 usando un voltaje de aceleración de 30keV. Además del hierro (Fe) y del oxígeno (O), se detecta también carbono (C) lo que puede deberse al uso de etanol (solvente) o al $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (soluto). La Tabla 4-4 muestra la composición química de la zona en la Figura 4-25.

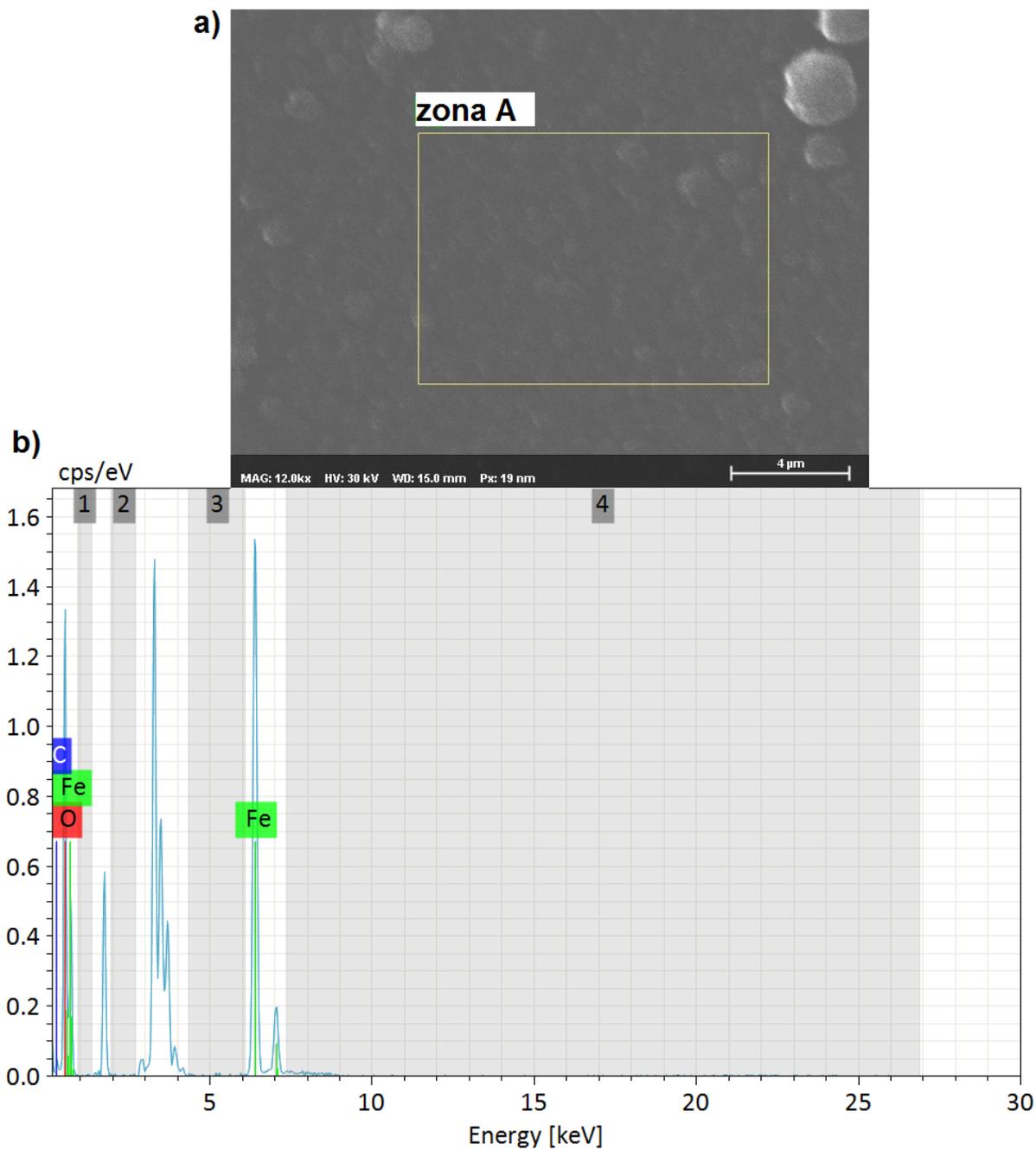


Figura 4-25 Datos de EDS de la película de hematita. El área investigada es marcada con un rectángulo (zona A) en el inciso (a) de la figura.

Tabla 4-4 Composición química de la zona A en la Figura 4-25

Elemento	No. atómico	Netto	Masa [%]	Masa normal [%]	Atom. [%]	Error abs. [%] (1sigma)	Error rel. [%] (1sigma)
O	8	10453	24.51	53.08	72.07	3.43	14.1
Fe	26	25819	18.52	40.11	15.60	0.51	2.75
C	6	389	3.15	6.81	12.33	0.98	31.08
		Suma	46.17	100	100		

La voltamperometría cíclica para la película típica de hematita es mostrada en la Figura 4-26.

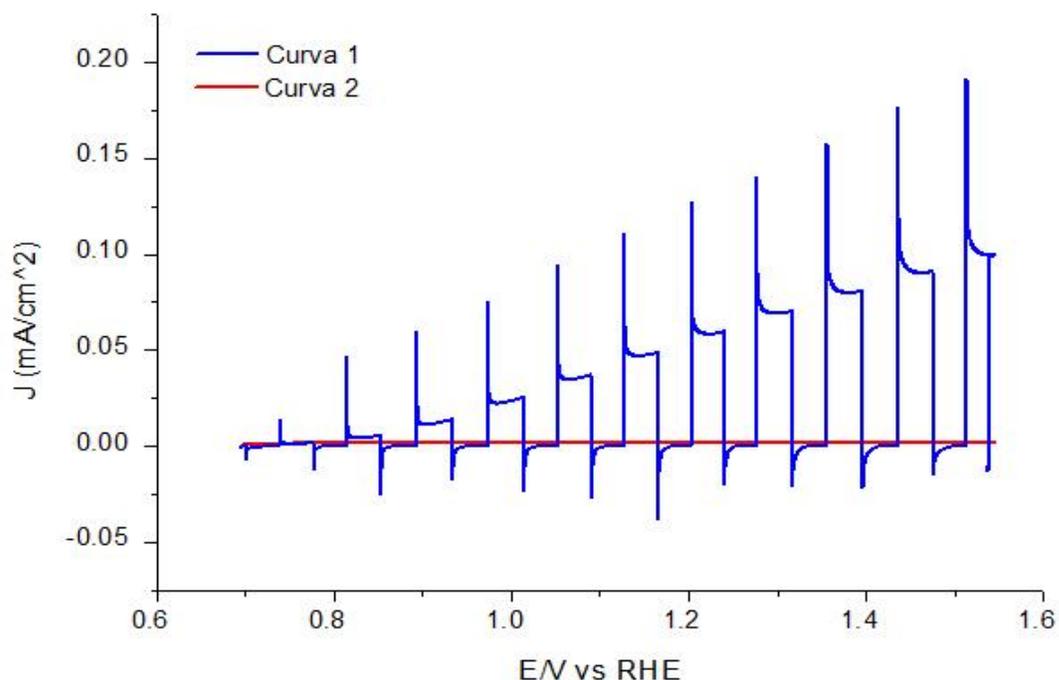


Figura 4-26 Voltamperometría cíclica registrada para la película de hematita bajo luz azul del LED Thorlabs M455L2 que pulsa con una frecuencia 0.03 Hz (curva 1) y en la oscuridad (curva 2). La curva 1 fue registrada al aumentar el voltaje aplicado y la curva 2 al disminuirlo. La película fue inmersa en el electrolito de 0.1M NaOH (pH=12.65).

La foto-corriente generada a 1.23 V vs. RHE en las pruebas de voltamperometría cíclica fué ~ 0.058 mA/cm² bajo iluminación de un LED Thorlabs M455L2 ($\lambda=455$ nm, 198mW/cm²) mientras que lo encontrado en la literatura está en un rango de valores que va desde los 0.02 a 1.6 mA/cm² [22, 24, 25, 45, 46, 47]

Así, es posible concluir que el desempeño fotoelectroquímico de las películas de hematita obtenidas en esta investigación es comparable con los reportados en la literatura.

Capítulo 5. Conclusiones

1. Fue construido un sistema de depósito por vapores químicos asistido por aerosol para crecer películas delgadas de diferentes materiales incluyendo hematita.
2. El diseño y armado del sistema de depósito por vapores químicos permiten su trabajo en cuatro diferentes variantes para el crecimiento de películas: depósito por vapores químicos a presión atmosférica (AP-CVD), a presión reducida (LP-CVD), asistida por aerosol (AA-CVD) y con fuentes metal-orgánicas (MO-CVD).
3. Fue desarrollado el software para controlar la temperatura en el reactor del sistema de depósito por vapores químicos armado.
4. Fueron crecidas las películas de hematita sobre los substratos de ITO usando el sistema de depósito por vapores químicos armado.
5. Se realizó el estudio de las películas obtenidas a través del análisis DRX, SEM y EDS que indica la obtención de Fe_2O_3 en su fase de hematita.
6. Mediante voltamperometría cíclica se determinó que la foto-corriente en la hematita bajo la luz azul de LED M45512 (455nm, Thorlabs) es de 0.06mA/cm^2 a 1.23V vs.RHE que es comparable con los datos reportados en literatura para el foto-ánodo de hematina no-modificado.

5.1. Trabajos a futuro

Usando el sistema construido de depósito por vapores químicos sería interesante obtener las películas hematita con dopantes, por ejemplo, con Sn. También puede ser prometedor variar la temperatura del depósito, así como, usar diferentes atmósferas gaseosas en el reactor y estudiar la influencia de estos cambios en las propiedades fotocatalíticas de las películas de hematita.

Haciendo uso del sistema desarrollado se planea obtener nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas, que pueden ser usados como electrodos en una celda fotoelectroquímica para llevar a cabo la fotoelectrólisis del agua.

Bibliografía

- [1] BP, «BP Statistical Review of World Energy,» 8 Junio 2015. [En línea]. Available:<http://www.bp.com/en/global/corporate/bp-magazine/observations/statistical-review-2016-global-charts.html>. [Último acceso: 17 12 2017].
- [2] R. Behl, R. Chhibar, S. Jain, V. Bahl y N. Bassam, Renewable Energy Sources and their Applications, New Delhi: AGROBIOS (INTERNATIONAL), 2013.
- [3] P. Hersch y K. Zweibel, Basic Photovoltaic Principles and Methods, Washington: Government Printing Office, 1982.
- [4] N. Hernández Cruz, «CONAGUA,» [En línea]. Available: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/presentacion1.pdf>. [Último acceso: 29 Marzo 2017].
- [5] R. van de Krol, Y. Liang y J. Schoonman, «Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 2311-2320, 2008.
- [6] J. Twidell y T. Weir, Renewable Energy Resources, New York: Taylor and Francis, 2006.
- [7] B. Parkinson y J. Turner, «The Potencial Contribution of Photoelectrochemistry in the Global Energy Future,» de *Photoelectrochemical Water Splitting : Materials, Processes and Architectures*, Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 1-18.
- [8] M. Zeman, Solar Cells, Delf: Delf University of Technology.

- [9] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, New York: Springer, 2010.
- [10] A. Rahman, «A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors,» *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, vol. 7, n° 1, pp. 50-70, 2014.
- [11] C. A. Grimes, O. K. Varghese y S. Ranjan, *Light, Water, Hydrogen*, New York: Springer, 2008.
- [12] F. Rana, «Chapter 1 : Review of Basic Semiconductors Physics,» 18 12 2015.[Enlínea].Available:
<https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/Lectures.htm>. [Último acceso: 18 12 2016].
- [13] Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, *Libro de Ciencia y Tecnología N°2*, México: Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, 2009.
- [14] A. Currao, «Photoelectrochemical Water Splitting,» *Chimia*, vol. 61, n° 12, pp. 815-819, 2007.
- [15] P. M. Laurence y K. Upul Wijayantha, «Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives,» *CHEMPHYSHEM*, vol. 15, pp. 1893-1995, 2014.
- [16] R. Abe, «Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting undervisible light irradiation,» *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 11, pp. 179-209, 2010.

- [17] Z. Chen, H. N. Dinh y E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols*, New York: Springer, 2013.
- [18] M. Lorna Jeffery, W. D. Wan Ramli y K. B. Mohammad, «An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5233-5244, 2010.
- [19] I. Abdallah Ismail Hassan, *Solar Energy Conversion by Photoelectrochemical Processes*, Bath, 2011.
- [20] L. Peter, «CHAPTER2: Kinetics and Mechanisms of Light-Driven Reactions at Semiconductors Electrodes: Principles and Techniques,» de *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*, Bath, Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 19-50.
- [21] A. Gedamu Tamirat, J. Rick, A. Aregahegn Dubale, W.-N. Su y B.-J. Hwang, «Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges,» *Nanoscale Horizons*, 2016.
- [22] B. Iandolo, B. Wickman, I. Zorié y A. Hellman, «The rise of hematite: origin and strategies to reduce the high onset potential for the oxygen evolution reaction,» *Journal Materials Chemistry A*, 2015.
- [23] C. Gleitzer, J. Nowotay y M. Rekas, «Surface and Bulk Electrical Properties of the Hematite Phase Fe₂O₃,» *Applied Physics A Solids and Surface*, vol. 53, pp. 310-316, 1991.
- [24] K. L. Hardee y A. J. Bard, «Semiconductor Electrodes X. Photoelectrochemical Behavior of Several Polycrystalline Metal Oxide

- Electrodes in Aqueous Solutions,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, n° 2, pp. 215-224, 1977.
- [25] K. L. Hardee y A. J. Bard, «Semiconductor Electrodes V. The Application of Chemical Vapor Deposited Iron Oxide Films to Photosensitized Electrolysis,» *Journal Electrochemical Society*, vol. 132, n° 7, pp. 1024-1026, 1976.
- [26] C. Jan Otto, «Chemical Vapor Deposition,» de *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, New Jersey, Noyes, 1994, pp. 400-459.
- [27] K.-L. Choy, «Chemical vapor deposition of coatings,» *Progress in Material Science*, vol. 48, pp. 47-170, 2003.
- [28] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [29] K. L. Choy, «Special Issue on Aerosol- Assisted Chemical Vapor Deposition,» *CVD-Journal*, vol. 12, pp. 581-582, 2006.
- [30] P. Marchand , I. A. Hassan, I. P. Parkin y C. J. Carmalt, «Aerosol-assited delivery of precursors for chemical vapour deposition: expanding the scope of CVD for materials fabrication,» *dalton Transactions*, vol. 42, pp. 9406-9422, 2013.
- [31] H. Xianghui y C. Kwang-Leong, «Processing and Applicatios of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition,» *CVD- Journal*, vol. 12, pp. 583-596, 2006.

- [32] D. B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, California: Addison-Wesley, 1978.
- [33] J. Rose, A. Thill y J. Brant, «Methods for Structural and Chemical Characterization of Nanomaterials,» de *Environmental Nanotechnology*, McGraw-Hill, 2007, pp. 105-154.
- [34] N. Aristov y A. Habekost, «Cyclic Voltammetry- A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes,» *World Journal of Chemical Education*, vol. 3, n° 5, pp. 115-119, 2015.
- [35] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry,» *Journal of Chemical Education*, vol. 95, pp. 197-206, 2018.
- [36] C. Lawrence Chug-Kuen, *Optical Constants of Chromium*, Bozeman: Montana State University, 1968.
- [37] W. Moriaki, K. Keikei y S. Takehisa, *Physical Properties and Data of Optical Materials*, New York: CRC Press, 2007.
- [38] Outokumpu, *Handbook of Stainless Steel*, Sweden: Sandvikens Tryckeri AB, 2013.
- [39] H. O. Pierson, *HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES Properties, Processing and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- [40] Maxim Integrated, *Thermal Management Handbook*, Maxim Integrated, 2014.

- [41] L. G. Corona, G. S. Abarca y J. Mares, *Sensores y actuadores*, México: Patria, 2015.
- [42] Keithley Instruments Inc., *Model 5 1/2 Digital Multimeter Reference Manual*, Cleveland: Keithley Instruments, Inc., 2012.
- [43] QUADRANT, «Quadrant plastics,» 2007. [En línea]. Available: <http://qepp.matweb.com/search/datasheet.aspx?bassnum=P1SM21B&ckck=1>. [Último acceso: 10 10 2018].
- [44] I. R. Corrales Mendoza, A. Conde y V. M. Sanchez Resendiz, «Nd1-xFexOF Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition and Their Arsenic Diffusion,» *Applied Superconductivity*, vol. 21, n° 3, pp. 2849-2852, 2011.
- [45] A. N. Bondarchuk, L. M. Peter, G. P. Kissling, E. Madrid, J. A. Aguilar Martínez, Z. Rymansaib, P. Iravani, M. Gromboni, L. H. Mascaro, A. Walsh y F. Marken, *Applied Catalysis B: Enviromental*, vol. 211, pp. 289-295, 2017.
- [46] F. L. Souza, K. P. Lopes, P. A. Nascente y E. R. Leite, «Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Applicationinwatersplitting,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 362-368, 2009.
- [47] L. Yuangang , F. Juan , L. Huajing , W. Xiaoliang , W. Rongrong y Z. Anning , «Photoelectrochemical splitting of natural seawater with a-Fe2O3/WO3 nanorod arrays,» *International journal of hydrogen energy*, 2016.

Anexo 1

Código fuente que sirve para el control de temperatura en el reactor durante la etapa de calentamiento, estabilización y enfriamiento.

```
private: void Heating1()
{
    int Address=888;
    String^ Temperature;
    double Speed=25;//velocidad de calentamiento °C/min.
    double Speede=5;// velocidad de enfriamiento °C/min.
    double T1=0; // Valor anterior de temperatura medido
    double T2=0; //Valor actual de temperatura medido
    double t1=0;
    double t2=0;
    double t3=0;
    double t4=0;
    double r=0;
    double e1=1;
    int s1=0;
    int s2=0;
    int s3=0;
    int s4=0;
    double w=1;
    double Tm=0; //Aumento esperado de temperatura
    double Td=448; //temperatura final de enfriamiento
    double Tst=450;//temperatura de estabilización del equipo
    double Te= 114000;// Tiempo que dura la estabilización
    double Tstop=98;
    int Tnu=10;
    int Ton=100; //Tiempo [msec] que las lámparas están prendidas
    int Toff=100; //Tiempo [msec] que las lámparas están apagadas
    int Tmu=0; // Tiempo máximo de prendido antes de bajar
    int n=0;
    //Guardar al disco
    String^ Data_meas="";
    StreamWriter^ sw = gcnew StreamWriter("C:\\Documents and
Settings\\Administrador\\Escritorio\\pruebas\\proba.txt");
    Data_meas="Time[sec];"+"Temperature[C];"+"time of heating[ms]";
    sw->WriteLine(Data_meas);
    Data_meas="";
    //Aqui empezamos calcular el tiempo, punto 0
    LARGE_INTEGER tmp0, tmp2, tmp3; //para determinar tiempo! Es necesario
"windows.h" v "stdafx.h"
    qpf=0.0;
```

```

QueryPerformanceFrequency(&tmp0);//QueryPerformanceFrequency
returns the number of high-performance ticks per second.
qpf = (tmp0.QuadPart)/1.0;//determina frecuencia
QueryPerformanceCounter (&tmp0); //QueryPerformanceCounter
returns a 64-bit number representing timer counts
count2=count0 = tmp0.QuadPart;
Seg1=0;
Seg2=0;
T2=Meass_Temp ();//medición de temperatura con K2110
Out32(Address, 255);
Thread::Sleep (1000);
Out32(Address, 0);
Thread: Sleep (200);

```

////1. Etapa de Calentamiento del equipo

```

do {
    Out32(Address, 255) ;//ON, enviamos a LPT puerta la señal para
    aprender calentador
    Thread: Sleep (Ton); //calentador trabaja durante de tiempo Ton
    Out32(Address, 0) ;//Off
    T1=T2;
    T2=Meass_Temp ();
    Thread: Sleep (Toff); //tiempo cuando calentador apagado

```

// Inicio de FunTm

//medir tiempo de trabajo de calentador y su apago #3

```

    QueryPerformanceCounter (&tmp3);
    count2 = tmp3.QuadPart;
    Seg1=Seg2;
    Seg2=(double)((count2-count0)/qpf);
    double Tm= Speed*(Seg2-Seg1)/60;
    double x1=Speed*(Seg2-Seg1)/60;
    double x2=T2-T1;

```

// Fin de FunTm

//Guardar datos de medición.

```

    Data_meas=Convert::ToString(Seg2)+";"+T2+";"+Ton.ToString()+";"+Toff
    .ToString()+";\n";
    sw->WriteLine(Data_meas);
    Data_meas=""; //limpiar el variable
    if(T2-T1<Speed*(Seg2-Seg1)/60) {
        if(T2<Tst){Ton=Ton+3;
            if(T2>450){Ton=Ton+3;}
            Tmu=Ton/2;
            if(T2>350){Tmu=((int)((2*Ton)/3));}
        }
    }
    if(T2>350){

```

```

        Out32(Address,255);
        Thread::Sleep((int)(0.5*Ton));
        Out32(Address,0);}
    }
    if(T2-T1>Speed*(Seg2-Seg1)/60){
        Ton=Ton-20;
        Toff=Toff-10;
        if(Ton<0){
            Ton=20;
            if(T2>200){Ton=Tmu;}
        }
        if(Toff<20){Toff=100;}
    }
}while (T2<Tst);
Out32(Address, 0);//OFF

```

//2 Etapa de estabilización del equipo

```

    Out32(Address, 0);
    int p=0;
    // Inicio de Fon
    if(Tst>450){ Thread::Sleep(300);}
    Seg0=Seg2;
    if(Tst<=450)

    {
        if(Ton<46){Ton=80;}
        if(Ton>120){Ton=80;}
    }
    if(Tst>450)
    {
        if(Ton<120)
        {
            Ton=120;
            if(T2>Tst){Ton=80;}
        }

        if(Ton>200){Ton=120;}
    }
    // Fin de Fon
    // Inicio de Fon1
    QueryPerformanceCounter (&tmp3);
    count2 = tmp3.QuadPart;
    Seg2=(double)((count2-count0)/qpf);
    Seg1=Seg2;

```

```

Thread::Sleep(3000);
T2=Meass_Temp();
if(T2-Tst>1)
{
    if(Ton>120){Ton=60;}
    if(Ton<50){Ton=70;}
}
// Fin de Fon1
int q=100;
if (Tst<451)
{
// Inicio de Q1

    if(T2-Tst>=1)
    {
        q=500;
        if(T2-Tst>2)
        {
            q=1000;
            if(T2-Tst>3)
            {
                q=2000;
                if(T2-Tst>4)
                {
                    q=3000;
                    | if(T2-Tst>5){q=4000;}
                }
            }
        }
    }
    if(T2-Tst<1) {q=10;}
// Fin de Q1
}
Thread: Sleep(q);
//Etapa de estabilización(ciclo)
while((Seg2-Seg0)<Te)
{
    T1=T2;//anterior
    T2=Meass_Temp();//actual
    Thread:Sleep(Toff);
    double x1=T2-Tst;
    double x2=T2-T1;
    double e=T2-T1;
    double e1=abs(e);
}

```

```

    if(T2-Tst>0)
    {
        if(T2-Tst<0.5)
        {
            if(T2-T1>0)
            {
// Inicio de On1
                if(Ton>120){Ton=80;}
                if(e1<=0.1)
                {
                    Out32(Address,255);
                    Thread::Sleep((int)(0.5*Ton));
                    Out32(Address,0);p=1;
                }
                else
                {
                    Out32(Address,255);
                    Thread::Sleep((int)(0.45*Ton));
                    Out32(Address,0);p=2;
                }
// Fin de On1
            }
            if(T2-T1<0)
            {
// Inicio On2
                if(e1<0.1)
                {
                    Out32(Address,255);
                    Thread::Sleep((int)(1.15*Ton));
                    Out32(Address,0);p=3;
                }
                else{
                    Out32(Address,255);
                    Thread::Sleep((int)(1.65*Ton));
                    Out32(Address,0);p=4;
                }
// Fin de On2
            }
        }
        if(T2-Tst>0.5)
        {
            if(T2-T1>0)
            {
// Inicio de On3
                if(e1>.1)
                {

```

```

        Ton=(int)(0.9*Ton);
        if(Ton<=0){Ton=Tnu;}
    }
    Thread::Sleep((int)(10*Toff));p=5;
// Fin de On3
    }
    if(T2-T1<0)
    {
// Inicio de On4
        if(e1>0.1)
        {
            Out32(Address,255);
            Thread::Sleep((int)(0.9*Ton));
            Out32(Address,0);p=6;
        }
        else{}
// Fin de On4
    }
    }
    }
    if(T2-Tst<0)
    {
        if(T2-Tst<-0.5)
        {
            if(T2-T1>0)
            {
// Inicio de On5
                Toff=(int)(1.1*Toff);p=7;
                Out32(Address,255);
                Thread::Sleep((int)(Ton));
                Out32(Address,0);p=9;
                if(Ton<0){Ton=Tnu;}
                if(Toff>120){Toff=100;}
// Fin de On5
            }
        }
        if(T2-T1<0)
        {
// Inicio de On6
            if(e1>0.1)
            {
                Out32(Address,255);
                Thread::Sleep((int)(1.5*Ton));
                Out32(Address,0);
                Ton=Ton+2;
            }
        }
    }
}

```

```

        if(Ton>120){Ton=Tnu;}
        Toff=(int)(.8*Toff);p=8;
        if(Toff<0) {Toff=50; }
    }
    else
    {
        Out32(Address,255);
        Thread::Sleep((int)(1*Ton));
        Out32(Address,0);p=9;
        Ton=Ton+1;

        if(Ton>120){Ton=Tnu; }
        Toff=(int)(.95*Toff);
        if(Toff<0) {Toff=50; }
    }
// Fin de On6
    }
    (T2-Tst>-0.5)
    {
        if(T2-T1<0)
        {
// Inicio de On7
            if(e1<0.1)
            {
                Out32(Address,255);
                Thread::Sleep((int)(1.45*Ton));
                Out32(Address,0);p=10;
            }
            else
            {
                Out32(Address,255);
                Thread::Sleep((int)(2.55*Ton));
                Out32(Address,0);p=11;
            }
// Fin de On7
        }
        if(T2-T1>0)
        {
// Inicio de On8
            if(e1<0.1)
            {
                Out32(Address,255);
                Thread::Sleep(Ton);

```

```

        Out32(Address,0);p=12;
    }
    else
    {
        Out32(Address,255);
        Thread::Sleep((int)(0.85*Ton));
        Out32(Address,0);
        p=13;
    }
// Fin de On8
    }
}
// Inicio de Re-calculación de Tnu
if(T2-T1>0)
{
    s4=s3;
    s3=s2;
    s2=s1;
    s1=Ton;
    n4=n3;
    n3=n2;
    n2=n1;
    n1=Seg2;
    t4=t3;
    t3=t2;
    t2=t1;
    t1=T2;
    double w=(t1-t4)/(n1-n4);
    int r=(s1+s2+s3+s4)/4;
    int Tnu=(int)(r*(1-w));
    if(r<16)
    {Tnu=(int)(r*(1-(30*w)));}
}
if(T2-T1<0)
{
    s4=s3;
    s3=s2;
    s2=s1;
    s1=Ton;
    n4=n3;
    n3=n2;
    n2=n1;
    n1=Seg2;
    t4=t3;

```

```

        t3=t2;
        t2=t1;
        t1=T2;
        double w=(t1-t4)/(n1-n4);
        int r=(s1+s2+s3+s4)/4;
        int Tnu=(int)(r*(1-w));
    }
// Fin de Re-calculación de Tnu

}
    Out32(Address, 0);//OFF
//Medición de tiempo #4
    QueryPerformanceCounter (&tmp3);
    count2 = tmp3.QuadPart;
    Seg2=(double)((count2-count0)/qpf);
//Guardar al disco
    Data_meas=Convert::ToString(Seg2)+";"+T2+";"+Ton.ToString()+";stabl_
new;"+p.ToString()+"\n";
    sw->WriteLine(Data_meas);
    Data_meas="";
    //n=n+1;
    Thread: Sleep (100);
}
//3. Etapa de enfriamiento del equipo
Ton=(int)(0.9*Ton);
Toff=Toff;
do {
// Inicio de Fun Tm
    Out32(Address, 255); //ON
    Thread::Sleep(Ton);
    Out32(Address, 0);//OFF
    Thread::Sleep(Toff);
    T1=T2;
    T2=Meass_Temp();
//Tiempo #3
    QueryPerformanceCounter (&tmp3);
    count2 = tmp3.QuadPart;
    Seg1=Seg2;
    Seg2=(double)((count2-count0)/qpf);
    double Tm= Speede*(Seg2-Seg1)/60;
    double x1=Speede*(Seg2-Seg1)/60;
    double x2=T1-T2;
// Fin de Fun Tm
//Guardar datos

```

```

Data_meas=Convert::ToString(Seg2)+";"+"T2"+";"+"Ton.ToString()+"down;
\n";
sw->WriteLine(Data_meas);
Data_meas="";
if(T2-T1<0)
{
// Inicio de Fun2Tnu
    s4=s3;
    s3=s2;
    s2=s1;
    s1=Ton;
    n4=n3;
    n3=n2;
    n2=n1;
    n1=Seg2;
    t4=t3;
    t3=t2;
    t2=t1;
    t1=T2;
    double w=(t1-t2)/(n1-n2);
    int r=(s1+s2)/2;
    int Tnu=(int)(r);
// Fin de Fun2 Tnu

    if(T1-T2>(Speede*(Seg2-Seg1))/60)
    {
        Out32(Address,255);
        Thread::Sleep((int)(0.5*Ton));
        Out32(Address,0);
        Ton=Ton+1;
        Toff=Toff-5;
        if(Toff<10){Toff=20;}
    }
    if(T1-T2<(Speede*(Seg2-Seg1))/60)
    {
        Ton=Ton-10;
        Toff=Toff+5;
        if(Ton<10){Ton=Tnu;}
    }
}while (T2>Td);
sw->Close();
Thread::Sleep(5000);
}

```