



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
División de posgrado

**Crecimiento de películas fotocatalíticas de hematita
y vanadato de bismuto mediante la técnica de
depósito por vapores químicos.**

Maestría en Ciencias de Materiales

Tesis

Presenta:

Daniel Alberto Gómez Caiceros

Director:

Dr. Olexandr Bondarchuk

Co-Director:

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Dedicat3ria

A mi familia, mis amigos y conocidos:

Yo no hubiera sido nada sin ustedes si no con toda la gente que estuvo a mi alrededor desde el comienzo, algunos siguen hasta hoy...

¡Gracias totales!

Agradecimientos

La persistencia y la tenacidad son valores necesarios en la vida de las personas que desean realizar un sueño, estos se aprenden con el ejemplo de quienes nos enseñan a crecer, por lo que agradezco, principalmente a mis padres por la dedicación y el amor que en mí han inculcado junto con estos dos valores, que definen en su totalidad la finalidad de esta tesis.

Agradezco a mi madre el amor recibido por ella cada día desde que nací, ese amor incondicional que me hizo estar justamente en el lugar en el que actualmente me encuentro, y me hizo dedicarle cada noche de desvelo a este proyecto. A mi padre, agradezco sus consejos, muchas veces duros pero con toda la sabiduría para volverme un hombre de bien, una persona capaz de lograr lo que se proponga e incapaz de ir en contra de sus ideales.

Agradezco a la Universidad Tecnológica de la Mixteca por acogerme, por confiar en mí y abrirme las puertas, mostrándome que el conocimiento muchas veces se encuentra donde menos lo imaginamos.

Agradezco la paciencia, los consejos, y el conocimiento que me fue otorgado por mi director el Dr. Alexander Bondarchuk y a mi co-director de tesis, el Dr. Iván Rene Corrales Mendoza, pues sin ellos este trabajo de tesis hubiera sido, simplemente imposible, y la visión del aprendizaje permanecería en la oscuridad sin ellos.

A mis sinodales la Dra. Laura Márquez De Santis, al Dr. Jorge González García ya que sin sus conocimientos y experiencia esta tesis no estaría completa. Finalmente, al Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez por su ayuda ilimitada durante la parte experimental de este proyecto de tesis y durante toda mi maestría.

Resumen

En la actualidad la contaminación generada por el uso del petróleo, la fuente de energía más utilizada por el ser humano, presenta niveles alarmantes y amenazantes para el planeta, es por esto que muchas investigaciones hoy en día se han enfocado en obtener una fuente de energía alterna que sea amigable para el medio ambiente y sea más económica de obtener. Una fuente alterna de combustible ideal es la producción de hidrogeno a partir del agua usando solo un proceso foto-electroquímico y la energía del sol. La obtención de hidrogeno es gracias a que dentro de un sistema foto-electroquímico se encuentra sumergido un semiconductor capaz de convertir los fotones del sol en una fotocorriente; capaz de propiciar la descomposición de la molécula del agua y obtener hidrogeno y oxígeno gaseoso a través de un proceso de óxido-reducción. Sin embargo, es fundamental que estos semiconductores cumplan ciertas características para obtener una fotocorriente capaz de descomponer la molécula del agua. En este trabajo de tesis se describe la obtención de películas delgadas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y vanadato de bismuto (BiVO_4) por la técnica de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AA-CVD, por sus siglas en inglés) con la finalidad de obtener semiconductores que puedan ser utilizados en la construcción de foto-electrodos más eficientes durante el proceso de foto-electrólisis.

Las películas fueron caracterizadas por los métodos de difracción de rayos X para conocer su estructura cristalina, voltamperometría cíclica (VC) para estudiar su fotocorriente, microscopía de barrido con electrones (SEM) para estudiar su morfología y espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS) para estudiar su composición química. Esta caracterización fijo los parámetros necesarios para generar películas de hematita y vanadato de bismuto capaces de generar una corriente eléctrica útil para el proceso de foto-electrólisis.

Índice

Abreviaturas.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Planteamiento del problema.....	4
1.2. Justificación.....	6
1.3. Hipótesis.....	6
1.4. Objetivo general.....	7
1.5. Objetivos específicos.....	7
1.6. Metas.....	7
1.7. Limitaciones de la tesis.....	8
2. Marco teórico.....	9
2.1. Radiación solar como fuente de energía gratuita.....	9
2.2. Metales, semiconductores, dieléctricos y sus propiedades fisicoquímicas principales.....	12
2.3. Foto-electrólisis y su aplicación para producir hidrógeno.....	16
2.3.1. Electrólisis.....	16
2.3.2. Foto-electrólisis.....	17
2.4. Materiales foto-catalíticos para la preparación de foto-electrodos.....	19
2.4.1. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	20
2.4.2. Vanadato de bismuto (BiVO_4).....	22
2.5. Depósito de películas por vapores químicos.....	24
2.5.1. Fundamentos fisicoquímicos.....	24
2.5.2. Depósito de vapores químicos asistido por aerosol.....	25
2.5.3. Esquema de la instalación para el depósito por vapores químicos.....	26
2.6. Caracterización de materiales foto-catalíticos.....	28
2.6.1. Microscopía de barrido con electrones (SEM).....	28
2.6.2. Difracción de rayos X.....	31
2.6.3. Voltamperometría cíclica (VC).....	33
3. Metodología.....	36
3.1. Diseño y construcción del módulo de potencia del control de temperatura del sistema de depósito.....	36
3.2. Películas de hematita.....	39
3.3. Películas de vanadato de bismuto.....	43
3.4. Detalles experimentales para la caracterización.....	48
4. Resultados.....	51
4.1. Obtención de las películas de hematita.....	51
4.2. Caracterización de las películas de hematita.....	54
4.3. Obtención de las películas de vanadato de bismuto.....	61
4.4. Caracterización de las películas de vanadato de bismuto.....	63
Conclusiones generales.....	79
Trabajos a futuro.....	79
Referencias.....	81

Abreviaturas

- **AA-CVD:** Depósito por vapores químicos asistido por aerosol.
- **A.M.:** Coeficiente aire masa.
- **LPT:** (Line Print Terminal) terminal de impresora.
- **PV:** (Photovoltaic cells) celdas fotovoltaicas.
- **REDOX:** Óxido-reducción.
- **PEC:** Celdas foto-electroquímicas.
- **NHE:** Electrodo normal de hidrogeno.
- **RHE:** Electrodo de hidrogeno reversible.
- **SEM:** Microscopio de barrido por electrones.
- **EDS:** Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
- **DRX:** Difracción de rayos X.
- **CV:** Voltamperometría cíclica.
- **IPA:** Pico de corriente anódica.
- **IPC:** Pico de corriente catódica.
- **EPA:** Pico de potencial anódico.
- **EPC:** Pico de potencial catódico.
- **ITO:** Óxido de indio dopado con estaño.
- **AP-CVD:** Depósito por vapores químicos a presión atmosférica.
- **PSE-CVD:** Depósito por vapores químicos por evaporación de spray pulsado.
- **MO-CVD:** Depósito por vapores químicos para metal-orgánico.
- **PE-CVD:** Depósito por vapores químicos asistido por plasma.
- **DI-CVD:** Depósito por vapores químicos por inyección directa.

1. Introducción

Desde hace siglos el uso de los combustibles fósiles ha sido la principal fuente de energía para los seres humanos. La primera referencia documentada sobre estos aparece cuando el carbón se usó como combustible en China en pleno siglo XI; luego con la Revolución Industrial en el siglo XVIII, el carbón adquiere el título del principal combustible industrial, actuando como medio de propulsión de la mayoría de las máquinas de vapor. Después, en el siglo XX, el petróleo tomó el título de la principal fuente de energía el cual produce más rendimiento y menos contaminación que el carbón [1]. Sin embargo, con el pasar del tiempo el uso del petróleo sobre la naturaleza genera una contaminación que crece exorbitantemente. Por ejemplo, actualmente sólo en la ciudad de México, se emiten al día un promedio de cuatro mil toneladas de gases tóxicos que forman una capa contaminante de hasta 300 metros de espesor [2]. La concentración de CO_2 y CO en la atmósfera ha alcanzado alrededor de 387 partes por millón y aumenta gradualmente por año. Durante casi 1000 años el uso de los combustibles fósiles como fuentes de energía ha traído grandes repercusiones al medio ambiente y actualmente aparecen como el incremento de la temperatura en la tierra, el cambio de flora, incrementos del nivel del mar, etc. Estos cambios climáticos pueden tener efectos irreversibles para nuestro planeta y poner en peligro la existencia de la raza humana si se continúa con el uso de este tipo de fuentes de energía principales.

Otro obstáculo con el cual la humanidad se encuentra hoy en día es que las reservas de petróleo están casi agotadas. Conforme a datos de la *British Petroleum* [3], las reservas conocidas del combustible a base de carbono alcanzan para no más de 53 años. En el caso de México las reservas de petróleo terminarán dentro de 20 años [4]. Esta situación se ve agravada por el aumento en el consumo de energía por la humanidad. Por estas razones es necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energías, que sean renovables, económicas y ecológicas.

Actualmente, la asimilación de la energía solar tiene atención especial porque es una fuente gratuita, ecológica y sus reservas son casi inagotables en comparación con el combustible a base de carbono. Conforme a la Secretaría de Energía de México, el desarrollo de tecnologías solares tiene gran relevancia para nuestro país debido a la alta radiación solar en gran parte de su territorio (5.2 kWh/m^2), siendo más alta que Alemania (3.2 kWh/m^2), Inglaterra (4.74 kWh/m^2) y Japón (4.8 kWh/m^2), donde el desarrollo de energía solar es una prioridad nacional. Gracias a su posición geográfica y naturaleza, México podría ser líder en la producción de energía limpia de este tipo.

Una de las formas de asimilar la energía solar es convertirla en energía de hidrógeno (H_2), la cual permite, de manera relativamente fácil, realizar su acumulación, transportación y uso en cualquier hora del día para diferentes aplicaciones en la industria y especialmente en el transporte. El potencial del hidrógeno como una fuente de energía es conocido desde hace mucho tiempo. Es el elemento químico más ligero y más abundante, constituye el 75% de la materia visible del universo. Para su obtención se han desarrollado diversos estudios y métodos. Sin embargo, muchos de estos métodos necesitan más energías para su obtención que la que se obtiene en su uso como combustible. Por esto, el desarrollo de métodos para la obtención de hidrógeno que sean económicos tiene gran importancia. Uno de los procesos que ha mostrado avances prometedores es la foto-electrólisis, que produce, mediante la descomposición del agua, hidrógeno y oxígeno usando la energía solar [5]. La foto-electrólisis

se realiza en una celda foto-electroquímica que contiene dos electrodos, inmersos en un electrolito acuoso. El fotón de luz es absorbido a través de un foto-electrodo semiconductor (foto-ánodo), el cual genera un par electrón-hueco. El electrón alcanza la banda de conducción y el hueco se aloja en la banda de valencia. Los huecos generados emigran hasta la superficie del foto-electrodo semiconductor, donde participan en la oxidación del agua, generando el oxígeno gaseoso. Los electrones generados son transferidos por el circuito externo hacia el cátodo donde participan en la reducción del agua, generando la liberación de hidrógeno gaseoso (H_2), esto se conoce como procesos de óxido-reducción (REDOX).

De acuerdo a los datos del departamento de energía de Estados Unidos, para que los sistemas de foto-electrólisis alcancen un nivel comercial deben tener una eficiencia de conversión mayor al 10%. Hoy en día, el mejor valor de eficiencia obtenido para el sistema industrial de foto-electrólisis fue alrededor del 8%, en un sistema elaborado por *Texas Instruments* [6].

La obtención del material apropiado para los foto-electrodos es el punto clave para lograr un alto valor de eficiencia en el sistema de foto-electrólisis. El material del foto-electrodo debe satisfacer ciertos requerimientos: 1) El material debe tener buena absorción de la luz visible, 2) ser químicamente estable en un electrolito acuoso, 3) que las posiciones de los bordes de la banda de conducción y de valencia cubran los potenciales de oxidación y de reducción del agua, 4) tener pérdidas de energía bajas relacionadas con el transporte de carga, los materiales para los foto-electrodos deben ser relativamente económicos [7], por lo tanto, el obtener un material para los foto-electrodos que satisfaga todos estos requerimientos y permita lograr una eficiencia de conversión mayor al 10% no es fácil. Sin embargo, el gran impacto económico y ambiental que puede alcanzar la creación de una nueva fuente de energía limpia, da una oportunidad a esta tarea y estimula las investigaciones para el desarrollo de materiales aplicables para foto-electrodos en un sistema de foto-electrólisis.

Algunos de los materiales que cumplen las propiedades, anteriormente mencionadas, son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [7] y el vanadato de bismuto (BiVO_4) [8], por lo que obtenerlos en forma de que cumplan un desempeño foto-electroquímico eficaz es prioridad de este trabajo.

El desempeño de estos materiales depende de obtenerlos en forma de películas delgadas, ya que su espesor y uniformidad influye en la transferencia de electrones y huecos y por lo tanto en los procesos de óxido-reducción dentro de la celda foto-electroquímica. Una de las técnicas que permite desarrollar películas uniformes y de buena calidad es el Depósito por Vapores Químicos Asistida por Aerosol, conocida por sus términos en inglés como Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD). El presente trabajo de tesis, se utilizó esta técnica para el crecimiento de películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de BiVO_4 . Así, parte del trabajo consistió en la elaboración de un módulo de control de potencia para el sistema de calefacción del sistema de AACVD construido en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

1.1. Planteamiento del problema

Uno de los materiales potencialmente más prometedores para la fabricación de un foto-electrodo utilizado en la foto-electrólisis para la obtención de hidrógeno, es la hematita (α - Fe_2O_3) [7,9]. El interés de este óxido se explica por su aceptable estabilidad química dentro de un electrolito acuoso y apropiado ancho de banda prohibida (2.2 eV) el cual permite absorber una parte considerable del espectro solar. En teoría, bajo la iluminación estándar, AM 1.5 (*Air Mass Coefficient*) la densidad de corriente en este material puede llegar a 4 mA/cm² (para estructuras con la superficie plana) o hasta 12 mA/cm² (para nano-estructuras). Sin embargo, en la práctica, estos valores de foto-corriente no han sido logrados para el compuesto de hematita pura, por razones tales como: la fuerte recombinación entre electrones y huecos foto-generados, baja conductividad eléctrica del material y lentos procesos cinéticos de la superficie que están en contacto con el electrolito [9]. Otro material con gran potencial para esta aplicación es el vanadato de bismuto (BiVO_4). En teoría, la eficiencia de conversión del BiVO_4 puede llegar a 9.2% con una foto-corriente de 7.5 mA/cm² bajo iluminación solar AM 1.5. Sin embargo, en la práctica no se ha registrado una foto-corriente superior a 1 mA/cm² para este tipo de material bajo dichas condiciones. Esto es resultado de la fuerte recombinación entre los portadores de carga foto-generados, que resulta en una corta longitud de la difusión del electrón en este material [10]. La obtención y optimización de estos materiales en forma de película delgada representan un problema actual de gran interés.

En esta dirección el presente trabajo tuvo como finalidad el crecimiento y estudio de películas de hematita (α - Fe_2O_3) y vanadato de bismuto (BiVO_4) por la técnica de depósito por vapores químicos asistida por aerosol. Como la UTM no contaba con una instalación de AACVD y con la finalidad de optimizar los recursos, así como de incentivar la generación de tecnología propia; se planeó armar una instalación de este tipo. Parte de la instalación realizada se esquematiza en la Fig. 1, la cual corresponde al sistema de calentamiento para el crecimiento de películas de α - Fe_2O_3 y BiVO_4 con propiedades foto-catalíticas; que pueden ser aplicables en la preparación de foto-ánodos para realizar un proceso de foto-electrólisis.

El crecimiento de películas se realizó en un reactor a temperatura elevada que está en el rango de 100-600 °C. Durante el depósito de película es importante mantener fija la temperatura del reactor donde se encuentra el sustrato con la película. Después de finalizar el crecimiento de la misma, es necesario realizar el enfriamiento del reactor a temperatura ambiente con una temperatura controlada, alrededor 3 °C/min. Por lo que es necesario el control de temperatura en el reactor. Para poder realizar esto, se desarrollara un sistema computarizado de control de temperatura en el reactor (ver Fig.1).

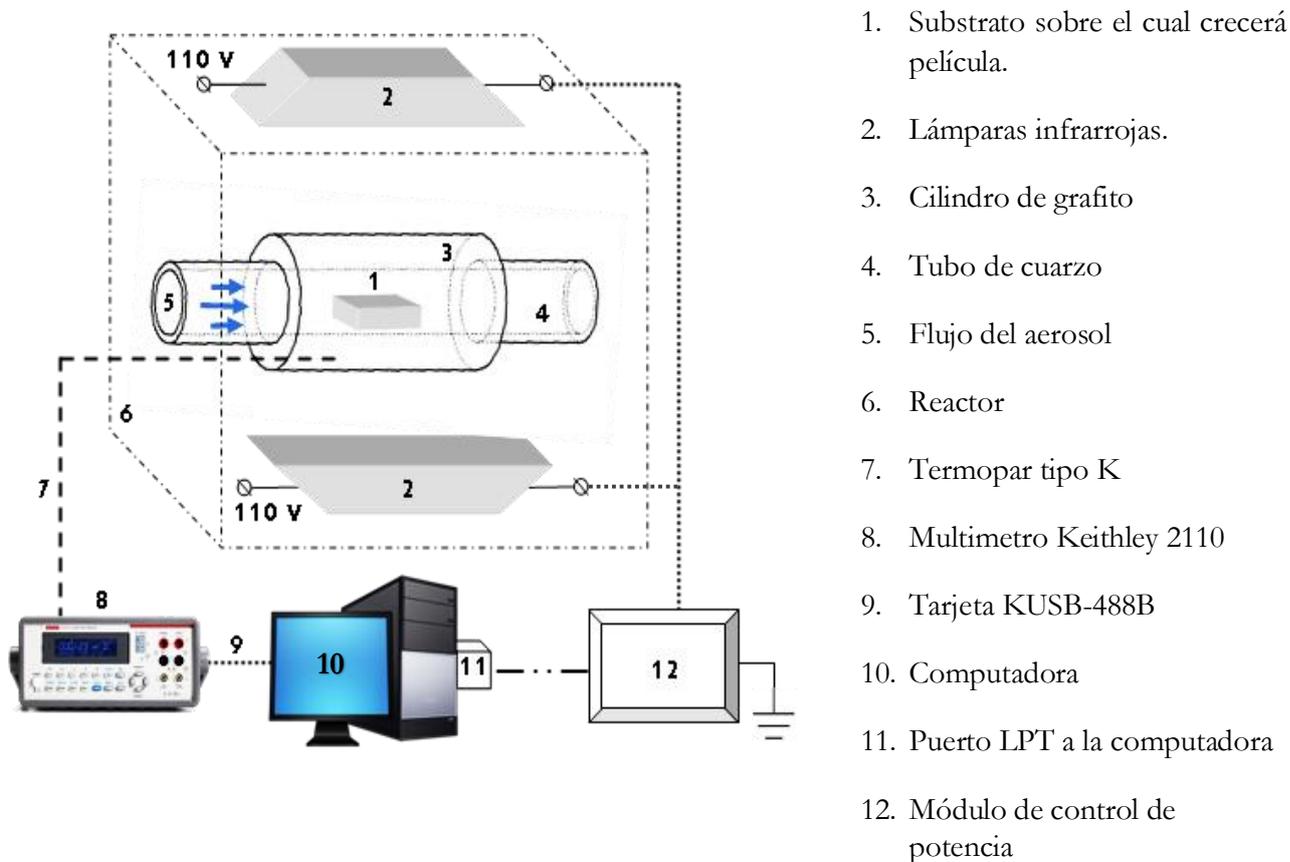


Fig.1 Esquema del sistema de AACVD con un sistema de control de temperatura.

El reactor es irradiado con las lámparas infrarrojas (ver Fig.1) y la intensidad de su radiación va a determinar la temperatura en el reactor. Cambiando la potencia de la corriente eléctrica, que alimenta a las lámparas, es posible cambiar la temperatura del reactor. El módulo de control de potencia (módulo 12 en la Fig.1) trabaja como interruptor de corriente eléctrica (sistema “on/off”) y se controla a través del puerto LPT de la computadora, este puede regular la potencia de las lámparas y así cambiar la temperatura en el reactor.

La temperatura en el reactor va a medirse con un elemento termoelectrónico (7 en la Fig.1) conectado al multímetro Keithley 2110. La computadora se comunica con Keithley 2110 usando la tarjeta KUSB-488B y obtiene así, los datos de la temperatura. Para el manejo automatizado de este sistema se escribió el software en lenguaje C++ usando Visual Studio 2007.

1.2. Justificación

El ritmo del consumo energético basado en combustibles fósiles requerido por parte de la humanidad está generando cambios críticos e irreversibles en el ecosistema y si no se buscan energías alternas que sean amigables para el medio ambiente originará un efecto catastrófico para el planeta, esto aunado a que la demanda de combustibles fósiles es mucho mayor que el de la actual producción de los mismos, luego entonces continuando con esta tendencia en un futuro no se podrá cubrir la demanda de energía 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 esta necesidad, y que además sean seguras en su uso y amigables con la naturaleza. Una buena opción es la que representan los combustibles solares, en especial el hidrógeno que se genera durante el proceso de foto-electrólisis. Actualmente, existe gran interés en la elaboración y estudio de nuevos materiales foto-catalíticos a base de hematita y vanadato de bismuto [7-10] que pueden aplicarse para la preparación de foto-ánodos para los sistemas de foto-electrólisis. El interés hacia estos materiales es causado por sus buenas características foto-catalíticas y bajo precio. Estos factores permiten que en futuro sea posible preparar, en base a estos materiales, foto-ánodos relativamente económicos y con una alta eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno como combustible.

En el presente trabajo de tesis se planeó la preparación de películas delgadas de hematita y vanadato de bismuto y sus investigaciones básicas que permitan iniciar la preparación y estudio de tales materiales en la UTM.

El crecimiento de películas delgadas se realizó a través de la técnica de depósito por vapores químicos asistida por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés). Debido a que en la UTM no se contaba con un sistema para realizar esta técnica fue necesario armar una instalación de AACVD, la cual se realizó usando los recursos del Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP), asignados para el proyecto DSA/103.5/16/10481, con el propósito de optimizar los recursos y lograr su uso con mayor eficiencia, se armó el bloque de control de potencia del mismo. Cabe mencionar que el bloque comercial cuesta alrededor de 2500 USD y el precio estimado del bloque, sin considerar el costo de la computadora para la interconexión (que puede ser de generación anterior y con Windows XP) es alrededor de 2000 MXN. Además, la instalación del sistema de AACVD que se armó también sirve para el crecimiento de películas de diferentes materiales con diferentes propiedades.

1.3. Hipótesis

Es posible crecer películas de hematita y vanadato de bismuto a través de la técnica de depósito por vapores químicos asistida por aerosol utilizando una instalación de AACVD y con un control de potencia elaborado en la UTM.

1.4. Objetivo general

Obtener películas de hematita y vanadato de bismuto por la técnica de depósito por vapores químicos asistida por aerosol y realizar su caracterización básica.

1.5. Objetivos específicos

- Armar un bloque de control de temperatura para la instalación de depósito por vapores químicos asistido por aerosol.
- Realizar el crecimiento de películas de hematita y vanadato de bismuto en la instalación armada.
- Estudiar las características estructurales, morfología y de composición de las películas de hematita y vanadato de bismuto.

1.6. Metas

- Estudiar el funcionamiento y construcción de una instalación de depósito por vapores químicos existentes, las cuales son descritas en la literatura.
- Desarrollar un esquema de la instalación del depósito y determinar los equipos y partes que son necesarios para su construcción.
- Desarrollar y construir un sistema de control de potencia de la instalación de AA-CVD.
- Contar con una instalación de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD) y realizar pruebas para optimizar su funcionamiento.
- Realizar el estudio de literatura sobre crecimiento de películas de hematita y vanadato de bismuto.
- Determinar los materiales precursores a utilizar en el crecimiento de las películas por la técnica AACVD.
- Determinar los parámetros de depósito (temperatura del reactor, consistencia de precursores, nivel de vacío, etc.) que permiten obtener películas de buena calidad.
- Obtener y realizar la caracterización de las películas de hematita y vanadato de bismuto por difracción de rayos x.

- Realizar el estudio de las películas de hematita y vanadato de bismuto por microscopía de barrido con electrones.
- Estudiar la fotocorriente de las películas obtenidas.

1.7. Limitaciones de tesis

El proyecto de investigación tiene la finalidad de crecer películas de hematita y vanadato de bismuto con posibles propiedades foto-catalíticas.

- La investigación permitió reportar los procedimientos de obtención de las muestras, así como, las características estructurales, morfológicas y de composición química de las mismas. Sin embargo, la caracterización del material para la obtención de hidrogeno gaseoso queda fuera de los alcances del presente trabajo.
- Algunos de los métodos de caracterización (experimentos de difracción de rayos-x) se realizaran a través de colaboraciones externas a la UTM.
- El proyecto tiene la finalidad de obtener películas que puedan ser utilizadas en la fabricación de foto-electrodos, pero esto queda fuera del alcance del presente trabajo pues es necesario un estudio más detallado del sistema para implementar esta tecnología con una eficiencia competitiva.

2. Marco teórico

2.1. Radiación solar como fuente de energía gratuita

El sol, la fuente de energía más abundante y gratuita sobre el planeta, su energía es absorbida por la tierra con un rango de 5.4×10^{24} J/año lo que representa un equivalente de 30,000 veces las fuentes de energía usadas actualmente [11].

La radiación solar emite en todo el rango electromagnético, desde los rayos gamma hasta las ondas de radio, no obstante, para fines de aprovechamiento de energía es importante considerar que la radiación térmica incluye al espectro del infrarrojo, el visible y el ultravioleta.

La suma de la energía total en el espectro solar es conocida como la distribución espectral de radiación extraterrestre. La radiación extraterrestre que llega a la superficie terrestre está sujeta a las condiciones físicas del sol, debido a que la órbita que describe la tierra alrededor del sol no es circular, sino cuasi-elíptica, también la radiación emitida por el sol sufre cambios de intensidad al tocar la tierra debido a las irregularidades de las superficies geométricas. Cuando la tierra se encuentra en la mínima distancia al sol (perihelio) es entonces cuando recibe la máxima radiación extraterrestre, y cuando la tierra se encuentra en la máxima distancia del sol (afelio), es entonces cuando recibe la mínima radiación extraterrestre [12], como se puede ver en la Fig.2.

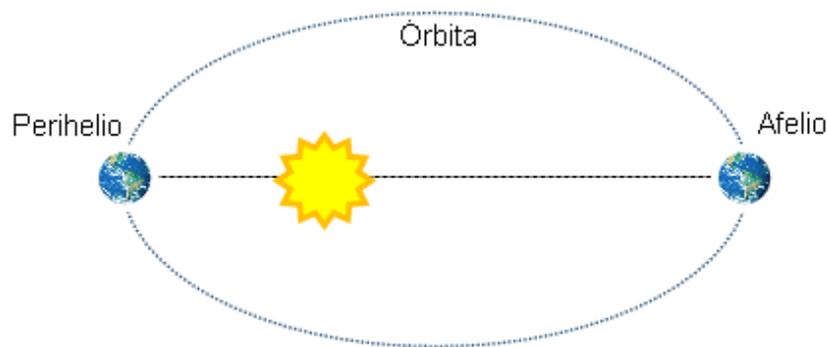


Fig. 2. Afelio y Perihelio del planeta Tierra.

El sol tiene una temperatura en la superficie de 6000 °C, y sus gases calientes a esta temperatura emiten luz, esta luz se distribuye en paquetes de energía discretos llamados fotones, que cumplen con un fenómeno llamado la dualidad onda-partícula [11]. La radiación solar se divide en radiación ultravioleta o radiación UV (400-15 nm, 3.1-82 eV), visible (350-750 nm, 3.54-1.65 eV) e infrarroja (800-2500 nm, 1.55-0.5 eV).

En la Fig. 3 se puede observar el espectro solar, donde se muestra la distribución de energía de radiación solar vs longitud de onda. La mayor parte de energía solar está concentrada en el rango de 400-800 nm. Por debajo de los 400 nm (3.10 eV) la intensidad de la luz solar cae rápidamente, es por esto que para que el semiconductor pueda adsorber eficientemente la luz solar, su ancho de banda prohibida debe estar entre 400-700 nm que corresponden al rango de energía de 3.1-1.77 eV. Esta longitud de onda cae en el rango de la radiación visible [12].

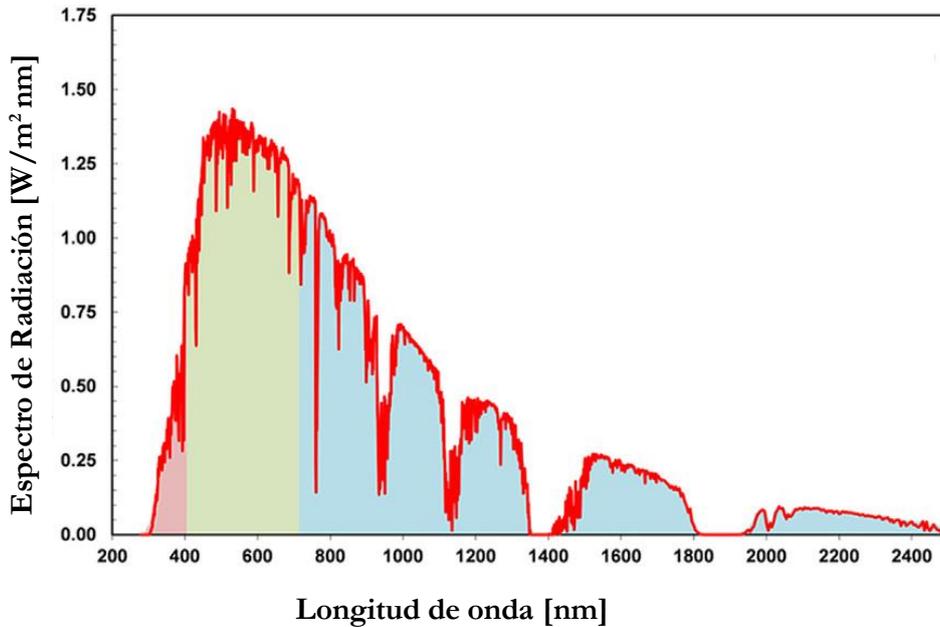


Fig. 3. Espectro de irradiación solar vs longitud de onda para condiciones de AM 1.5 [14].

La energía solar puede ser transformada en forma térmica o eléctrica mediante los correspondientes dispositivos para su consumo posterior donde se necesite. Un ejemplo de un elemento encargado de captar la radiación solar y transformarla en energía útil es el panel solar, pudiendo ser de dos clases: captadores solares térmicos y módulos fotovoltaicos [13]. El elemento discreto del que consiste un panel solar, es la celda fotovoltaica (PV por sus siglas en inglés). Una de sus características más importante es su eficiencia de transformación de energía solar a la eléctrica.

El desempeño de las celdas PV es reportado, generalmente, respecto a un coeficiente de Masa de Aire 1.5 estándar (AM 1.5) o espectro de referencia. Este espectro de referencia es necesario para comparar el funcionamiento de diferentes dispositivos de celdas PV y para el mejoramiento del desempeño en los gráficos obtenidos empíricamente, ya que las celdas PV son espectralmente selectivas y su desempeño varía en función del espectro incidente [14, 15]. Los espectros de referencia que son usados por la *American Society for Testing Materials* [15], son el espectro AM 1.5 “global” y “normal directo”. El global o también llamado total, significa que la radiación sobre un dispositivo PV incluye radiación solar directa del sol y la radiación

reflejada del suelo o difusión incidente sobre un colector o celda. El “normal directo” se refiere a solo la radiación del sol más la radiación dispersada por la atmósfera, de manera que parece provenir de la región del cielo adyacente al sol, llamada radiación circunsolar, y cuando los rayos del sol son perpendiculares al dispositivo receptor. Los espectros AM 1.5 global y normal directo tienen diferentes distribuciones espectrales. El componente de difusión de la radiación global en un día claro se alza en longitudes de onda corta (azul) y así, al sumar con el espectro normal directo agrega radiación de longitudes de onda corta al espectro resultante [15,16].

El coeficiente AM, denota al camino relativo del haz directo del rayo solar a través de la atmósfera. Cuando el sol está directamente sobre la cabeza (al cenit), el camino es 1.0 (AM 1.0). Cuando el ángulo del sol, a partir del cenit, aumenta; el coeficiente AM aumenta aproximadamente $\sec \theta$, por lo que a 48° el coeficiente de masa de aire es 1.5 [15], como se ve en la Fig. 4.

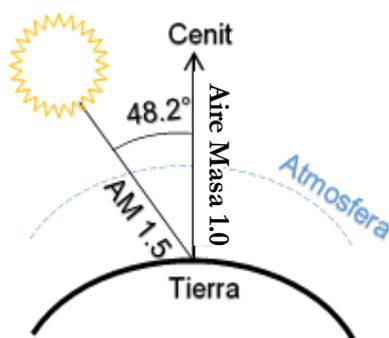


Fig. 4. Esquema de referencia de condiciones de espectro AM 1.5.

Por lo que el espectro AM 1.5 provee un punto de referencia correspondiente a un conjunto particular de condiciones atmosféricas y una masa de aire específico, sin embargo el diseño de un dispositivo PV debe estar basado en un cierto rango de espectro que represente varias condiciones atmosféricas y masas de aire, ya que en el campo las condiciones cambian dependiendo de las circunstancias del clima terrestre [15].

Las celdas solares consisten de un absorbedor de luz que solo absorbe fotones solares arriba de una cierta energía. Esta energía es llamado “banda de energía prohibida” o “ancho de banda prohibida” (E_g); mientras que los fotones de energía menor a E_g pasan a través del absorbedor, los fotones con energía arriba del ancho de banda son absorbidos. El absorbedor de luz en las celdas solares PV pueden ser semiconductores inorgánicos, estructuras moleculares orgánicas, o la combinación de ambos [16].

Sin embargo, las celdas solares pueden generar electricidad solo durante el día por lo que el uso prolongado de energía solar requiere una solución de almacenaje eficiente. Muchos estudios han considerado este problema y hasta ahora se tiene que una forma de almacenaje para grandes cantidades de energía puede ser por un portador químico de energía. Y uno de los mejores candidatos para este portador es el hidrógeno (H_2), ya que puede ser obtenido por la electrólisis del agua y por su combustión en una celda de combustible regresa a su

estado original, agua, lo que propicia un ambiente ecológicamente amigable, y ya que cerca de la mitad de la energía solar incidente en la superficie de la tierra cae en la región del visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), es necesario crear foto-electrodos que sean capaces de asimilar la luz en este rango de longitudes de onda para aprovechar al máximo el espectro de radiación solar y así producir H_2 en grandes cantidades por medio de la foto-electrólisis del agua [17].

2.2. Metales, semiconductores, dieléctricos y sus propiedades fisicoquímicas principales

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales se dividen en 3 categorías atendiendo a su conductividad específica “ σ ”; metales, semiconductores, y dieléctricos o aislantes. Los metales son magníficos conductores de la corriente eléctrica. Su conductividad a temperatura ambiente oscila de 10^4 a $10^8 / \Omega \text{cm}$. Los dieléctricos, al contrario, prácticamente no conducen la corriente y se utilizan como aislantes. Su conductividad es menos que $10^{-10} / \Omega \text{cm}$. Los materiales que tienen un valor intermedio de σ , es decir, de 10^4 a $10^{-10} / \Omega \text{cm}$, pertenecen a la clase de los semiconductores [18].

Todos los sólidos contienen electrones, sin embargo su conductividad al aplicársele un campo eléctrico, responde de manera diferente para cada tipo de material, por lo que los electrones en cristales están acomodados en bandas de energía separados por regiones de las cuales no hay niveles de energía que los electrones puedan ocupar. Tales regiones prohibidas son llamadas ancho de energía o ancho de banda prohibido (E_g), y resultan de la interacción de los electrones de conducción con los núcleos de los iones del cristal [19].

En la Fig. 5 se presenta un esquema de la estructura de bandas de energía típica de los materiales conductores, semiconductores y aislantes a temperaturas próximas a 0 K. Las 2 bandas representadas son: el rango de energía donde los electrones ocupan en el cero absoluto en un material recibe el nombre de banda de valencia (b.v). Recibe el nombre de banda de conducción (b.c) al rango de energía donde la atracción del núcleo con los electrones tiene su nivel más bajo. Ambas están separadas por un ancho de banda prohibida E_g .

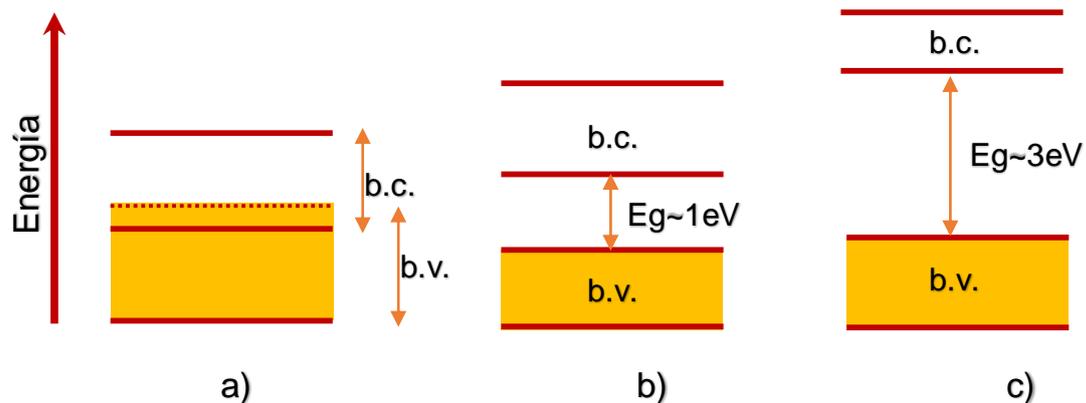


Fig. 5. Estructura de bandas en materiales de tipo: a) conductor, b) semiconductor, y c) aislante, a temperaturas próximas al cero absoluto.

Al cero absoluto, los electrones dentro de la banda de valencia ocupan los niveles de energía más bajos. Estos electrones tienen un orden regido por el principio de exclusión de Pauli, el cual estipula que 2 partículas no pueden ocupar el mismo estado cuántico, por lo que los electrones se ven obligados a distribuirse en niveles de energía desocupados y al último nivel de energía ocupado se le conoce como nivel de energía de Fermi [19,20].

En los metales, como se puede ver, presentan una situación peculiar ya que la banda de conducción traslapa en energía con la banda de valencia de forma que no existe banda de energía prohibida (Fig. 5a). Los electrones se encuentran dentro de una banda de energía única, que es conocida como la banda de conducción del metal, en la cual existen numerosos niveles vacantes.

A temperaturas superiores al cero absoluto, la existencia de niveles vacíos con energías más elevadas hace que los electrones se puedan trasladar a ellos mediante un proceso de excitación térmica. Cuando se aplica un campo eléctrico los electrones se desplazan saltando entre niveles vacantes, participando así en la conducción. En los metales, el número de electrones es muy elevado, del orden de 10^{23} por cm^3 , mientras que el número de niveles permitidos es el doble [20], por lo que es evidente que la conductividad en estos materiales sea muy alta.

Para los semiconductores sus enlaces químicos juegan un papel muy importante, ya que para los de enlace covalente cada átomo aporta un número determinado de electrones para formar el enlace con los átomos vecinos. A temperaturas próximas a las del cero absoluto todos los electrones de valencia participan en el enlace de unos átomos con otros y la banda de valencia se halla completamente llena, es decir sin estados vacantes, mientras que la banda de conducción está completamente vacía. No obstante, la energía de enlace es pequeña de forma que a temperaturas ordinarias (300 K) una fracción apreciable de electrones puede romper el enlace y pasar a la banda de conducción cuando se aplica un campo eléctrico. Esta energía necesaria para romper el enlace corresponde al ancho de banda prohibida E_g , con un valor

alrededor de 1 a 3 eV [20], para la mayoría de los semiconductores (ver b, Fig. 5). En un semiconductor típico, el número de electrones que pueden pasar a la banda de conducción es del orden de 10^{10} electrones/cm³, por lo que su conductividad, aunque apreciable, es mucho más baja que el de los metales. Sin embargo, estos materiales, a diferencia de los metales, presentan una mayor conductividad a temperaturas altas y una menor conductividad a temperaturas más bajas, esto debido a la excitación térmica de los electrones en la banda de valencia.

En los materiales aislantes con enlaces covalentes, los electrones de enlace están compartidos por pares de átomos, el cual forma un enlace muy fuerte y ocupando completamente los estados de valencia formando una banda muy estrecha de energía, al igual que los de enlace iónico. Por lo que es necesario aplicar una cantidad de energía elevada para que rompan el enlace de forma que los electrones puedan pasar a la banda de conducción. Esto repercute aun a temperaturas elevadas ya que todos los niveles en la banda de valencia están ocupados y es necesario una alta energía para que los electrones pasen el ancho de banda prohibido para llegar a la banda de conducción que se encuentra vacía. Por lo que genera que la conductividad en los aislantes sea muy baja [20].

Cuando un electrón se mueve a la banda de conducción éste deja atrás un estado vacío en la banda de valencia, el cual es llamado hueco. Este hueco es la ausencia del electrón y se considera con carga positiva. Cuando un electrón se mueve en una dirección, el hueco se mueve en la dirección opuesta, como se muestra en la Fig. 6.



Fig. 6. Los electrones y los huecos se mueven en direcciones opuestas.

En la ausencia de un campo eléctrico, el último paso es el proceso de desexcitación, el cual consiste en la recombinación de los electrones y huecos y el regreso al estado natural del cristal.

Los semiconductores se dividen en 2 tipos con respecto a su composición, estos son: semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos o puros son aquellos a los que no se les ha agregado ningún tipo de impureza (Fig. 7a), vienen directamente de la naturaleza y están compuestos de un solo tipo de átomo. Los semiconductores

extrínsecos, sin embargo, tienen un exceso de electrones o huecos, debido a que se le agregan, de manera controlada, impurezas, por un proceso llamado impurificar, el cual incrementa la conductividad del material por órdenes de magnitud. Este dopaje funciona, por ejemplo, teniendo silicio (Si) el cual contiene 4 electrones de valencia, en un cristal puro, cada electrón hace un enlace covalente con un átomo vecino (Fig.7b), ahora, uno de los átomos de silicio (Si) es remplazado por uno de arsénico (As), que tiene 5 electrones de valencia, 4 electrones del arsénico formaran el enlace covalente con los del Si, sin embargo un electrón no pertenecerá a ningún enlace químico. Su enlace es muy pequeño y muy poca energía es necesaria para moverlo a la banda de conducción, por lo que en términos de bandas de energía, este 5to electrón pertenece a un estado de energía localizado muy cercano a la banda de conducción. A estos estados se les conoce como estados donantes. Al contrario de los estados receptores que ingresan un átomo con menos electrones (Fig.7c), obligando a los átomos a ceder electrones dejando atrás huecos los cuales permanecen muy cerca de la banda de valencia [21].

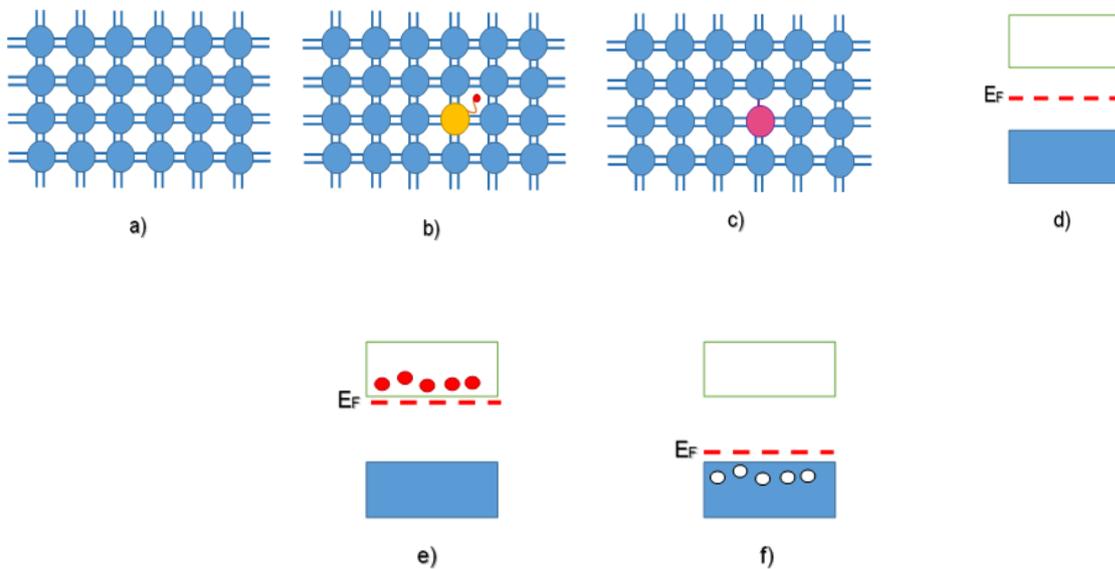


Fig. 7. a) Silicio intrínseco puro, b) Silicio dopado con Arsénico, c) Silicio dopado con Galio, uno de los enlaces covalentes no encaja, d) nivel de la energía de Fermi en un semiconductor intrínseco, e) y f) nivel de Fermi en semiconductores tipo-n y tipo-p.

A los semiconductores con exceso de electrones se les conoce con el nombre de semiconductores tipo-n. Los estados de los electrones se llenan hasta los niveles del donante, por lo que el nivel de Fermi debe estar muy cerca de los niveles de energía del donante, como se indica en Fig.7e. Para los semiconductores tipo-p hay un déficit de electrones ya que cada átomo que hizo un enlace con el galio donó uno de sus electrones dejando un hueco, por lo que los electrones fácilmente pueden ser excitados a esos niveles vacíos a la temperatura ambiente [21].

El ancho de banda prohibida E_g no es una constante, si no que cambia dependiendo de la temperatura, por ejemplo para el silicio y el germanio, los semiconductores más comunes mostrados en la Fig. 8. Para el Si y el Ge, inicialmente E_g incrementa linealmente como la temperatura decrece; pero a muy bajas temperaturas E_g alcanza un valor constante.

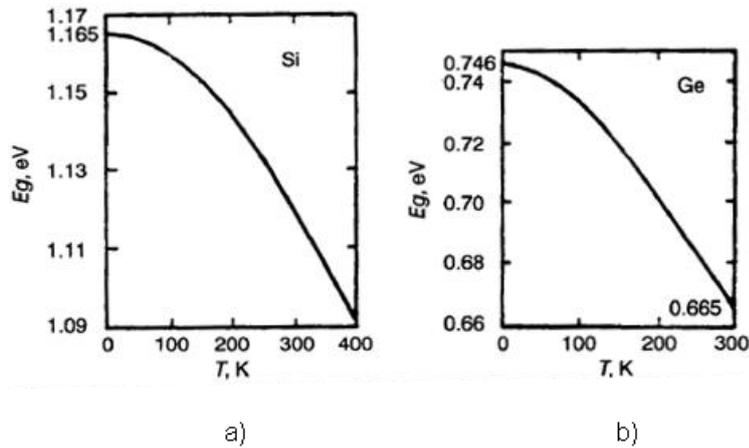


Fig. 8. La variación de E_g con la temperatura: a) Para el silicio, b) Para el germanio [21].

2.3. Foto-electrólisis y su aplicación para producir hidrógeno

Uno de los métodos más prometedores para producir una energía limpia y renovable es la descomposición foto-electroquímica del agua por medio de la radiación solar para obtener como producto final, hidrógeno gaseoso (combustible). El proceso de la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, bajo la radiación solar con la aplicación de un voltaje eléctrico se llama foto-electrólisis [22].

2.3.1. Electrólisis

La electrólisis del agua consiste en descomponer el agua (H_2O) en oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) mediante la acción de una corriente eléctrica. El proceso funciona de la siguiente forma: una fuente de energía es conectada a dos electrodos, normalmente hechos de algún metal inerte o acero inoxidable, que están colocados en el agua. Al conectar la fuente se produce hidrógeno en el cátodo (cargado negativamente) y oxígeno en el ánodo (cargado positivamente). En el cátodo se lleva a cabo la reducción y en el ánodo la oxidación [23]. Como la reacción de óxido-reducción (REDOX) no es espontánea, podrá forzarse a que se produzca si se le suministra el voltaje necesario, esto puede ser con una batería que proporciona dicho voltaje. Se le conoce como celda electrolítica a la instalación que genera reacciones no espontáneas de óxido-reducción en un electrolito mediante el paso de una corriente eléctrica y como electrólisis a la reacción de descomposición de los iones del electrolito [24].

La electrólisis de agua pura requiere una gran cantidad de energía extra en forma de sobrepotencial, con respecto al teóricamente necesario para llevarla a cabo (+1,229 V) puesto que se han de superar varias barreras de activación [25].

En la Fig. 9 se muestra el proceso de electrólisis del agua para la obtención de hidrógeno y consecuentemente oxígeno.

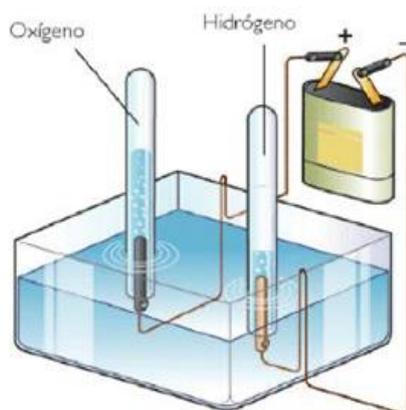


Fig. 9. Electrólisis del agua [29].

En este particular ejemplo las moléculas de agua se descomponen en iones dentro de la solución, creando un conductor iónico o electrolito, donde la corriente del ánodo y cátodo puede pasar. Cuando los cationes reciben electrones al acercarse al cátodo éstos se convierten en moléculas neutras (hidrógeno), al igual que los aniones al ánodo, se convierten en oxígeno [26,27].

2.3.2. Foto-electrólisis

El principio de la descomposición foto-electroquímica del agua está basada en la conversión de la energía de la luz en electricidad dentro de una celda que incluye 2 foto-electrodos (PE por sus siglas en inglés), los cuales están hechos de un semiconductor expuesto a la luz y que son capaces de absorberla. Sin embargo, todavía no se ha elaborado un foto-electrodo que pueda ser comercializado. Actualmente existe una necesidad de mejorar el desempeño de estos elementos para alcanzar un nivel adecuado para la comercialización de estos dispositivos [5].

Los foto-electrodos están inmersos en un conductor iónico o electrolito acuoso por donde pasa una corriente eléctrica que se usa para la descomposición del agua. El salto energético “band gap” producido en el electrodo iluminado, necesario para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua es de 1.23 eV, además de un ligero sobre potencial (entre 1.6 – 1.8 eV a 25 °C y 1 bar) para vencer la propia resistencia del circuito. Esta diferencia

de potencial está ligada a la longitud de onda de la radiación incidente (en el entorno de 775-690 nm) [28].

En teoría, hay 3 opciones para el arreglo de los foto-electrodos en la formación de celdas foto-electroquímicas (PEC's por sus siglas en inglés) [5]:

- foto-ánodo hecho de un semiconductor tipo-n y un cátodo de metal;
- foto-ánodo hecho de un semiconductor tipo-n y un foto-cátodo de un semiconductor tipo-p;
- foto-cátodo hecho de un semiconductor tipo-p y un ánodo hecho de metal.

En la Fig. 10 se muestra un dispositivo foto-electroquímico simple para la fotólisis del agua y su circuito eléctrico.

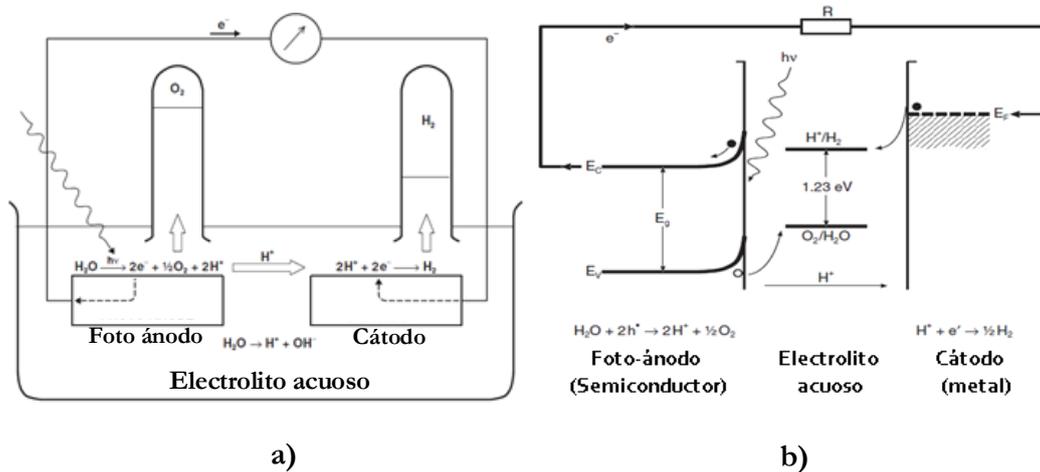
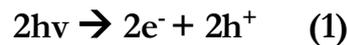


Fig. 10. a) celda electroquímica que muestra el principio de la generación de hidrógeno por medio de la fotoelectrólisis del agua usando la energía solar, b) circuito eléctrico que representa a un dispositivo foto-electroquímico formado por foto-ánodo hecho de un semiconductor tipo-n y un cátodo metálico [5].

El foto-electrodo consiste de un semiconductor, este puede ser tipo-n por ejemplo, el cual al ser expuesto a la luz resulta en la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando la formación de un par electrón-hueco como se ve en la reacción (1).



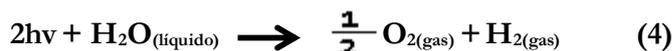
El exceso de los portadores de carga minoritarios (huecos) generan un foto-voltaje el cual resulta en la descomposición de la molécula del agua en iones de hidrógeno y oxígeno gaseoso dando como resultado la reacción (2):



Oxígeno gaseoso se genera en el foto-ánodo y los iones de hidrogeno emigran al cátodo, a través del electrolito, generando así la reducción de los iones de hidrógeno a hidrógeno gaseoso, reacción (3).



El conjunto total de la reacción del proceso foto-electroquímico es de la forma mostrada en la reacción (4):



La reacción anterior toma lugar cuando:

- la fuerza electromotriz (FEM) de la celda electroquímica es ≥ 1.23 V; y
- la energía de los fotones es igual o mayor que el ancho de banda del foto-electrodo [5].

La descomposición foto-electroquímica del agua es un proceso poderoso pero complejo. Para que ocurra de manera eficiente y sustentable, varios puntos importantes deben cumplirse: el sistema del semiconductor debe generar por la radiación solar, suficiente voltaje para la descomposición del agua; el ancho de banda prohibido debe ser lo suficientemente pequeño para absorber una porción del espectro solar, los potenciales límites en la superficie deben contemplar los potenciales de redox del hidrógeno y oxígeno, el sistema debe exhibir una estabilidad duradera contra la corrosión del electrolito acuoso y finalmente, la transferencia de carga de la superficie del semiconductor a la solución debe ser fácil para minimizar las pérdidas de energía que se dan por el potencial cinético y selectivo para la reacción de evolución del hidrógeno y oxígeno [28].

2.4. Materiales foto-catalíticos para la preparación de foto-electrodos.

Los materiales requeridos para los foto-electrodos de las celdas foto-electroquímicas deben cumplir 2 funciones fundamentales:

- un ancho de banda que este entre el rango del espectro visible para obtener la máxima absorción de la radiación solar;
- niveles de banda de valencia y conducción que cubran los potenciales de óxido-reducción requeridos para la descomposición del agua.

La mayoría de los foto-electrodos son fabricados de óxidos metálicos ya que exhiben un desempeño sustentable [28]. A continuación se muestran las propiedades de los posibles candidatos para ser aplicados como foto-electrodos.

2.4.1 Hematita(α -Fe₂O₃)

Dentro de los diversos tipos de materiales semiconductores usados para celdas foto-electroquímicas, α -Fe₂O₃ (hematita) tiene un alto interés debido a su uso amigable para el medio ambiente, es económico y abundante, además tiene un ancho de banda adecuado (2.2 eV) para trabajar con la radiación del visible y límites de la banda de conducción y de valencia apropiados para la descomposición del agua [7,9,29].

Algunas dificultades en el desempeño de los foto-ánodos de α -Fe₂O₃ es que está muy por debajo de las expectativas para la oxidación del agua en las celdas foto-electroquímicas, debido a la baja conductividad, a la rápida recombinación de electrón-hueco, y a que α -Fe₂O₃ muestra una actividad foto-catalítica débil, esto es debido a que su banda de conducción no es lo suficientemente negativa para descomponer al H₂ del agua. En teoría este tipo de semiconductores puede producir una densidad de fotocorriente de 4 mA/cm² (para interfaces planas) o alrededor 12 mA/cm² (para interfaces nano-estructuradas) bajo 1.5 AM. Sin embargo, el desempeño de la foto-corriente depende también del método de fabricación de películas [9,30,31].

La hematita presenta su mejor desempeño a un espesor típico de 45 nm para la asimilación de una longitud de onda de 400 nm, lo cual demuestra que solo delgadas capas del material están activas, por lo tanto, desarrollar foto-ánodos basados de pura hematita es difícil con una foto-corriente que se aproxima al límite teórico. Para mejorar las propiedades foto-electroquímicas de las estructuras de α -Fe₂O₃ se ha recurrido a diferentes estrategias como el dopaje de la hematita para incrementar la conductividad, juntarla con otros óxidos en heteroestructuras para incrementar la colección de portadores, aplicar substratos conductivos con nano-textura, etc [31]. Recientemente, se ha reportado que la generación de vacancias de oxígeno dentro de fotoelectrodos de hematita puede ser una técnica efectiva para mejorar las fotocorrientes de la oxidación del agua. Esto ha dado como resultado fotocorrientes con densidades de 70 μ A/cm² a 230 μ A/cm² bajo iluminación LED a $\lambda = 455$ nm y 100 mW/cm² [9].

Para determinar las mejores condiciones de depósito es necesario delimitar variables del mismo, por lo que en la tabla 1 se muestran diferentes parámetros importantes a considerar para el crecimiento de películas de hematita por variantes de la técnica de CVD.

Tabla 1. Algunos parámetros importantes en el crecimiento de películas de hematita por variantes de técnicas de CVD.

Técnica	Precusores	Descripción	Resultados	Ref.
AP-CVD	Fe(CO)₅	Se utiliza Fe(CO)₅ como precursor y como gas de arrastre se utiliza argón, como Fe(CO)₅ se encuentra en forma líquida a temperatura ambiente, no es necesario disolverse y por medio de burbujas de Ar, vapor de Fe(CO)₅ entra al reactor a una temperatura en el rango de 80-200° C y reacciona químicamente con el oxígeno, variando el tiempo de depósito de 8 a 16 min. se obtiene α-Fe₂O₃	Se obtiene α-Fe₂O₃	31
PSE-CVD,	Fe(C₅H₇O₂)₂	Se usa como precursor a Fe(C₅H₇O₂)₂ y se disuelve en tetrahidrofurano (THF) para proveer una concentración de 5mM de líquido fuente, este es inyectado dentro del reactor. El depósito ocurre en diferentes tipos de sustratos, en los que se incluyen vidrio, silicón y acero inoxidable y son calentados a un rango de temperaturas de 220 a 300° C y a una presión de 3000 Pa.	Se consiguió α-Fe₂O₃	32
MO-CVD	Fe(C₅H₇O₂)₂	Para este depósito se utiliza como precursor Fe(C₅H₇O₂)₂ el cual es usado como una fuente metálica y N₂ y O₂ son usados como los gases de arrastre. Fe(C₅H₇O₂)₂ es colocado en un contenedor de fuente metálica el cual su temperatura es controlada en un rango de 120-125 °C para vaporizar el sólido de la fuente metálica. Durante el crecimiento de la película el sustrato de Si(111) se mantiene a una temperatura de 600° C por 4h y la presión de la cámara a 400 Pa. El flujo del gas de N₂ previene que el O₂ reaccione con Fe(C₅H₇O₂)₂ antes de que llegue al sustrato. Finalmente se obtiene una película de α-Fe₂O₃ con una geometría de nano-tubos	Se obtuvo α-Fe₂O₃ en forma de nano-tubos.	33
AACVD	Fe(C₅H₈O₂)₃	Para este depósito se utiliza como precursor Fe(C₅H₈O₂)₃ el cual es disuelto en agua desionizada con ácido hidroclicó, esta solución es convertida en humo mediante un transductor ultrasónico y luego es llevado sobre una superficie de zafiro (0001) como sustrato y calentado a 500° C a 1 atm dentro de un horno tubular y obteniendo una película de α-Fe₂O₃ con un espesor de 2 μm.	Se obtiene α-Fe₂O₃	34
PECVD	Fe(CO)₅	Se utiliza como precursor Fe(CO)₅ ya que existe en forma líquida a temperatura ambiente, este es pasado a fase de vapor hacia la cámara de reacción por el burbujeo de gas de Ar. El depósito se llevó a cabo sobre un sustrato de Al₂O₃ en un reactor con un rango de temperaturas de 450, 550 y 650 °C y una presión de 3.78 KPa.	Se obtiene α-Fe₂O₃ , esta fase se obtuvo al mantener las temperaturas en el rango de 550°C	35

2.4.2 Vanadato de bismuto (BiVO₄)

El vanadato de bismuto (BiVO₄) ha conseguido, actualmente, un interés como un fotocatalizador y existe en 3 modificaciones: como tipo scheelita, monoclinica y zircón tetragonal. El BiVO₄ monoclinico con un ancho de banda prohibida de 2.4 eV es uno de los fotocatalizadores más prometedores que trabajan con la radiación del visible. El mínimo voltaje de su banda de conducción cae en -0.48 V vs electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en ingles), y el voltaje máximo de la banda de valencia es a 1.94 V vs NHE, que lo hace adecuado para la oxidación del agua (1.23 V vs NHE). El electrodo normal de hidrógeno (NHE), representa a un electrodo redox que forma la base de la tabla estándar de potenciales electrodos [36].

BiVO₄ es un semiconductor de ancho de banda prohibida directa el cual le permite una absorción mayor de la luz, por lo que una película delgada del semiconductor puede ser eficiente para absorber la radiación. Fuera de su conductividad del electrón débil, BiVO₄ tiene una longitud de difusión de huecos relativamente grande lo que es una ventaja de este material. Para el BiVO₄ la eficiencia de la descomposición del agua, teórica, se estima en 9.2% con una fotocorriente máxima alcanzada de 7.5 mA/cm² bajo una radiación solar estándar 1.5 AM [37]. Sin embargo, las eficiencias alcanzadas experimentalmente hasta ahora son mucho menores a las eficiencias calculadas teóricamente, esto debido a los siguientes impedimentos del material: i) transporte de electrones débil el cual lleva a recombinación y pérdida de la mayoría de los portadores; ii) cinética de oxidación lenta del agua en la superficie del catalizador; y iii) filtrado de ion V⁵⁺ en un ambiente acuoso el cual resulta en inestabilidad [37].

En la siguiente tabla 2 se resumen diversas investigaciones representativas en las que se establecen los parámetros de crecimiento de las películas de vanadato de bismuto mediante la tecnología del CVD.

Tabla 2. Algunos parámetros importantes en el crecimiento de películas de vanadato de bismuto por variantes de CVD.

Técnica	Precusores	Descripción	Resultados	Ref.
CVD	V₂O₅ (polvo) y Bi (polvo)	Para el crecimiento de las películas de BiVO ₄ se utiliza un reactor de CVD, contiene los químicos precursores: V₂O₅ en forma de polvo y Bi , calentado a una temperatura de 750° C, a una presión de 10.6 Pa y aire como gas de arrastre, se usa un substrato FTO el cual es calentado a temperaturas de 400-500° C .	Al final del proceso de crecimiento se obtiene BiVO ₄ monoclinico, con una fotocorriente de 2.7 mA/cm ² .	38

Tabla 2. Continuación.

Técnica	Precusores	Descripción	Resultados	Ref.
DI-CVD	(Bi(C₆H₅)₃) y (VO(C₅H₇O₂)₂)	<p>Se utiliza un horno en el rango de temperaturas de 500-550° C donde se realizará el crecimiento de las películas a una presión de 133.32 Pa usando una bomba de desbaste para presurizar la solución del precursor líquido.</p> <p>Los precursores están compuestos de 0.025 M de (VO(C₅H₇O₂)₂) y 0.0125 M de (Bi(C₆H₅)₃) disueltos en dimetilformamida, estos entran dentro del reactor con un flujo de 5g/h, estos reaccionan con la superficie del sustrato de FTO, el cual se encuentra dentro del reactor, y consecuentemente nuclea una película de BiVO₄.</p>	Se obtiene BiVO ₄ en fase monoclinica y fotocorriente de 2.1 mA/cm ² .	45
AACVD	Bi(NO₃)₃ y C₁₀H₁₄O₅V	<p>Se utilizan al 7.5 mMol de Bi(NO₃)₃·5H₂O disuelto en acetilacetato, después se añade una solución de C₁₀H₁₄O₅V a 7.5 mMol en metanol hasta alcanzar 250 ml de solución, luego la solución se calienta por 1 h.</p> <p>En un reactor de CVD se encuentra el sustrato de FTO a una temperatura de 500° C, se introducen 20 ml de la solución anterior por medio de un humificador ultrasónico y aire como gas de arrastre para realizar el depósito.</p>	Como resultado se obtienen películas de BiVO ₄ en fase monoclinica y una fotocorriente de 0.4 mA/cm ² .	40

2.5. Depósito de películas por vapores químicos

El depósito por vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés) es un proceso de síntesis en donde los constituyentes químicos reaccionan en la fase de vapor sobre la superficie de un sustrato caliente para formar un depósito sólido. Este método de depósito puede desarrollar materiales altamente puros con control estructural a un nivel escalar atómico o nanométrico. También puede producir capas simples, multicapas, compuestas, nanoestructuradas y materiales con recubrimiento graduado con una dimensión bien controlada y estructura única a bajas temperaturas de procesamiento [34]. La versatilidad del CVD lo ha convertido en uno de los métodos de procesamiento principales para el depósito de películas delgadas y recubrimientos de una gran cantidad de aplicaciones, que incluyen semiconductores para microelectrónicos, optoelectrónicos, dispositivos de conversión de energía, dieléctricos, para micro electrónicos; materiales cerámicos refractarios usados para recubrimientos resistentes, protección contra corrosión, películas metálicas, entre otros [41,42].

2.5.1 Fundamentos fisicoquímicos

Las reacciones en fase de vapor del CVD están gobernadas por las leyes de la termodinámica, que son la fuerza principal que indica la dirección en la que la reacción va a proceder, y por la cinética que define el proceso de transporte y determina que tan rápido se genera.

El interés de la termodinámica química es con la interrelación de varias formas de energía y transferencia de energía de un sistema químico hacia otro, en conjunto con la primera y segunda ley de la termodinámica. En el caso del CVD, esta transferencia ocurre cuando los componentes gaseosos, introducidos por la cámara de depósito reaccionan para formar el depósito sólido y los gases de los subproductos [41].

Para el proceso de crecimiento del depósito en el sustrato, existen 4 zonas dentro de la cámara de reacción, éstas son: zona de entrada o fuente del aerosol, zona de mezclado donde las reacciones de fase homogénea de gas ocurren, zona de reacciones heterogéneas donde los gases se vuelven progresivamente más calientes mientras se difunden hacia el sustrato y zona de expulsión de gases efluentes donde los gases que no hicieron reacción son desalojados del reactor. Lo anterior se ilustra en la Fig. 11.

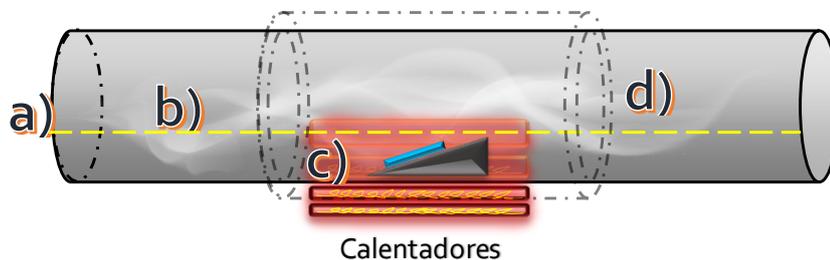


Fig. 11. Esquema del proceso de crecimiento del depósito, donde: a) entrada del aerosol, b) zona de reacción homogénea, c) zona de reacción heterogénea, d) expulsión de gases efluentes.

En la Fig. 11 se muestra un reactor y dentro, el sustrato donde se pretende depositar un producto. Los reactivos (gas vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material a través de la reacción correspondiente. El primer paso consiste en alimentar al reactor a través del suministro de entrada de los gases precursores (zona a, Fig. 11).

Una de las características más importantes de la técnica CVD es que los materiales depositados se producen por reacciones de uno o varios compuestos, éstos se suelen clasificar en homogéneas y heterogéneas, según la reacción que se produzca, ya sea en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir. Las reacciones homogéneas dan lugar a la formación de partículas de un diámetro muy pequeño (nm) que se depositan por gravedad sobre el sustrato y otras zonas del reactor (zona b, Fig. 11). Las reacciones heterogéneas son las que, también, dan lugar a la formación de la película o capa sobre el sustrato y sobre las paredes del reactor con partículas en fase gaseosa y en fase sólida (zona c, Fig. 11).

El transporte de los gases o vapores reactivos a través del reactor está sujeto a las leyes de movimiento de fluidos en contacto con un sólido. Como consecuencia del rozamiento de las partículas del fluido con la superficie del sólido, las capas del fluido próximas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto. Se forma así lo que se conoce como capa marginal o capa límite del fluido en contacto con el sustrato y las paredes del reactor, que tiene propiedades diferentes a las del resto del fluido. Finalmente Los subproductos gaseosos de la reacción son eliminados a través de un sistema de evacuación adecuado (zona d, Fig. 11) [41].

2.5.2 Depósito de vapores químicos asistido por aerosol

Hay variantes del proceso de CVD basados en el uso de precursores en forma de aerosol conocido como el depósito de vapores químicos asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés). El aerosol puede ser generado por el atomizado de los precursores químicos a gotas sub-micrométricas finas (aerosol). Las gotas están distribuidas a través de un medio gaseoso usando un generador de aerosol, el cual puede ser ultrasónico, electrostático y jet neumático. El precursor químico puede ser preparado al disolver sólidos o con líquidos químicos dentro de un solvente (normalmente un solvente orgánico con un alto punto de ebullición) o la mezcla de solventes para ayudar a la vaporización de los químicos y suministrar energía térmica adicional para la disociación o descomposición de los químicos. El aerosol generado se insertará en la cámara de reacción donde el solvente generalmente se evapora rápidamente, y la mezcla de precursores químicos se somete subsecuentemente a la descomposición y/o a una reacción química cerca o sobre un sustrato caliente para generar el depósito de la película deseada [41-43].

Las ventajas de la técnica AACVD son:

- simplifica la generación de precursores gaseosos en comparación con el CVD convencional que usa un método burbujeador o vaporizador, y por lo tanto, baja el costo del proceso de depósito;
- tiende a usar una fuente de precursores simple que provee una buena mezcla molecular de precursores químicos que permite la síntesis de materiales multicomponentes con una estequiometría bien controlada;
- permite la rápida formación de las fases del depósito a temperaturas relativamente bajas debido a las pequeñas distancias de difusión entre reactantes e intermedios;
- y es un proceso relativamente barato comparado con el CVD convencional porque puede ser usado en una atmósfera abierta para el depósito de óxido y algunos materiales no óxidos con menos sensibilidad al oxígeno sin la necesidad de ningún reactor sofisticado o sistema de vacío [41].

2.5.3. Esquema de la instalación para el depósito por vapores químicos

No hay un equipo de CVD universal. Cada pieza de un equipo de CVD está individualmente creado para materiales de recubrimientos específicos, geometría del sustrato, etc. En general, el equipo CVD consiste de 3 componentes principales [41]:

- a) sistema de suministro de precursores de vapores químicos;
- b) reactor CVD;
- c) sistema de manejo de efluentes.

El sistema de suministro de precursores de vapores químicos es el que se encarga de generar los vapores precursores y entregarlos al reactor. La sublimación de un precursor sólido depende de la superficie del sólido o el tiempo de contacto y la entrega de los reactantes depende de la temperatura de la fuente.

El reactor CVD consiste de una cámara de reacción equipada con un bloque de carga para el transporte y colocación del sustrato dentro de la cámara, un sujetador del sustrato y un sistema de calentamiento con control de temperatura. La función principal del reactor CVD es la de calentar el sustrato a la temperatura de depósito y también puede ser de pared caliente o de pared fría. El de pared caliente usa un horno calentador en donde los sustratos son colocados para un calentamiento indirecto. En el de pared fría solo el sustrato es calentado, ya sea inductivamente o resistivamente, mientras que las paredes del reactor están a una temperatura menor.

Existen varios tipos de reactores. Por ejemplo: horizontal, vertical, semi-panque, barril y de oblea múltiple [41].

El sistema de manejo de efluentes consiste de una parte neutralizadora para los gases de escape, y/o un sistema de vacío que provee la requerida presión reducida para el proceso de CVD que se desarrolla a baja presión o alto vacío durante la deposición [41]. La Fig. 12 muestra un esquema general del equipo CVD.

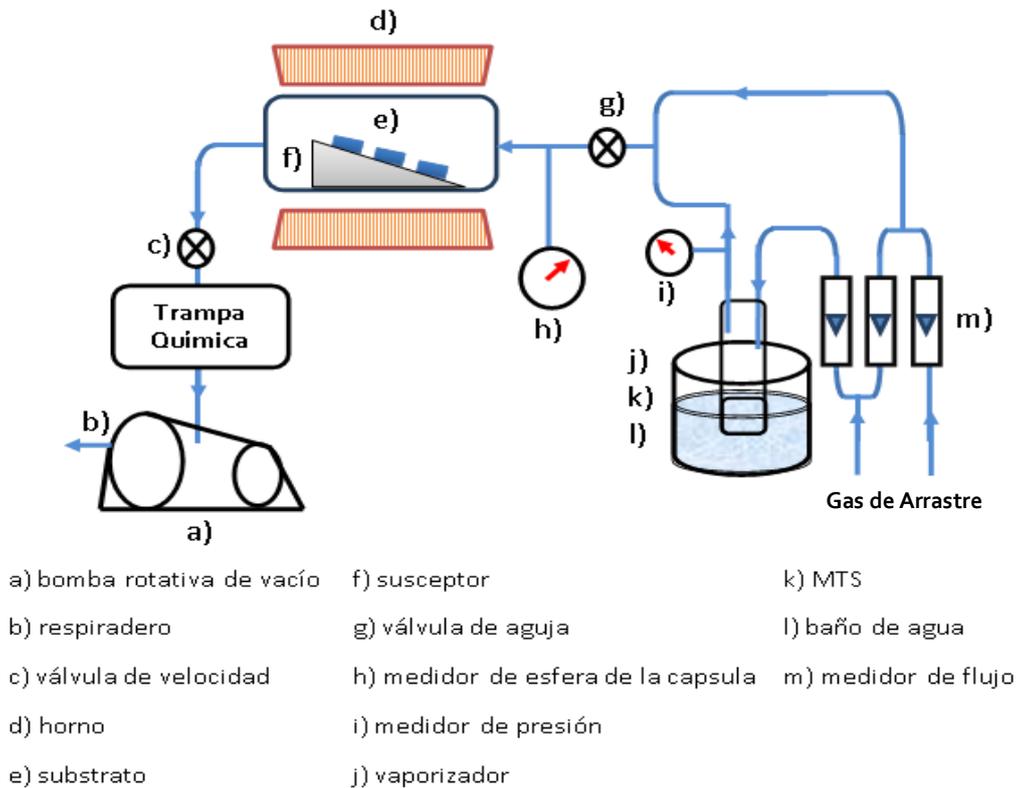


Fig. 12. Esquema general del CVD.

2.6 Caracterización de materiales foto-catalíticos

2.6.1. Microscopia de barrido con electrones (SEM)

Los microscopios de barrido con electrones son un tipo de microscopios que usan electrones para crear imágenes del espécimen que estudian. Son capaces de magnificaciones y poder de resolución mucho mayor que el de un microscopio de luz o convencional, permitiendo ver objetos mucho más pequeños en detalle.

Los microscopios ópticos usan lentes de vidrio para manipular el espectro visible, sin embargo, los microscopios electrónicos usan lentes electromagnéticas y/o electrostáticas para controlar el camino de los electrones ya que los lentes de vidrio no generan ningún efecto al haz de electrones. El haz de electrones pasa a través del centro del solenoide en su camino hacia la muestra. Debido que los electrones son sensibles a los campos magnéticos estos pueden ser controlados por el cambio de una corriente que pase a través de los lentes.

Mientras más rápido viajen los electrones, más chica es su longitud de onda. El poder de resolución de un microscopio está directamente relacionado a su longitud de onda de la irradiación usada para formar la imagen. Reducir la longitud de onda implica incrementar la resolución. Por lo tanto, la resolución del microscopio es incrementada si el voltaje del haz de electrones es aumentado. El voltaje de aceleración de un haz de electrones es de kilovoltios (kV) [44].

El microscopio de barrido con electrones o SEM, por sus siglas en inglés, es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de las características microestructurales de los objetos sólidos. Tiene una resolución de 1-5 nm. ($10 - 5 \text{ \AA}$) [38], tiene también, una profundidad de campo grande, la cual es responsable de la apariencia 3D de la imagen del espécimen [44].

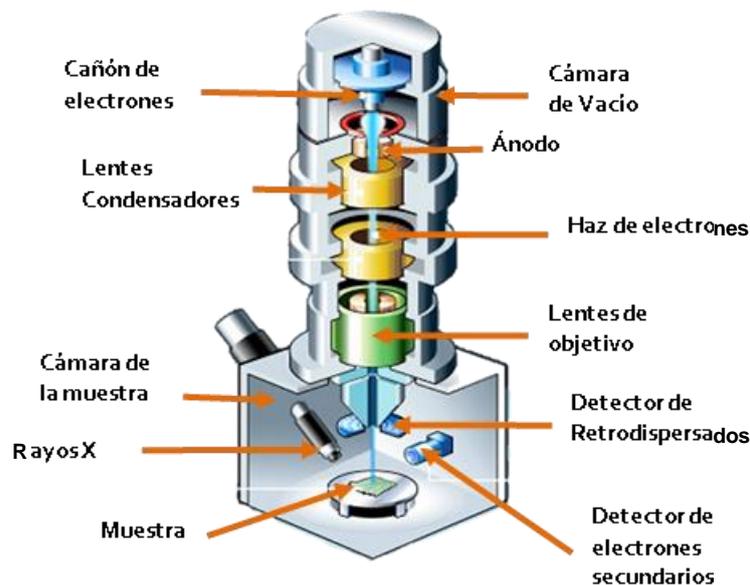


Fig. 14. Esquema de las principales partes de un SEM [45].

En la Fig. 13 se muestran los componentes básicos del SEM que son:

Cañón de electrones: fuente que distribuye los electrones por calentamiento termoiónico. Estos electrones son acelerados por un voltaje entre 1-40 kV y condensados en un haz que es usado para la creación de una imagen y su análisis.

Lentes: una serie de lentes condensadores enfocan el haz de electrones al este moverse de la fuente hacia debajo de la columna. Mientras el haz sea más delgado más pequeño será el punto que hará contacto con la superficie proporcionando más resolución.

Cámara de la muestra: las muestras son montadas y colocadas dentro de la cámara que esta al vacío. La cámara de la muestra puede incluir una plataforma de traslación, dispositivos de inclinación y rotación, plataformas de temperatura, cámaras ópticas, y una variedad de dispositivos para auxiliar en la imagen de la muestra.

Detectores: estos dispositivos se encargan de detectar las diferentes formas en que el haz del electrón interactúa con la muestra. El detector de electrones secundarios produce las imágenes más detalladas de la superficie del objeto, mientras que otros detectores como el detector de electrones retrodispersados y el detector de rayos X pueden proporcionar la composición de la muestra.

Cámara de vacío: SEM necesita del vacío para poder operar. Sin vacío el haz de electrones generado por el cañón de electrones se encontraría en constante interferencia con las

partículas del aire en la atmosfera, lo que distorsionaría el estudio de la superficie de la muestra.

Los principales productos resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra, están representados en la Fig. 14. Estos son:

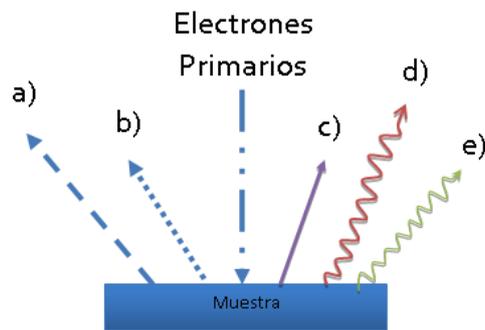


Fig. 14. Diferentes señales detectadas por un SEM.

- a) Electrones secundarios: se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la energía suficiente a uno o varios de los electrones interiores para saltar de la muestra. Por esto proporcionan una valiosa información topográfica de la misma.
- b) Electrones retrodispersados: se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra. Siendo repelido en sentido contrario. Son muy sensibles a la composición de la muestra por lo que a mayor número atómico (Z), mayor emisión de e^- retrodispersados. Por lo tanto, las áreas con elementos pesados se ven más brillantes dentro de la imagen.
- c) Electrones Auger: Cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más alejado puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa exterior. Son utilizados para obtener la información sobre la composición de pequeñísimas partes de la muestra.
- d) Rayos X: En el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos x característicos de cada material. Por lo tanto describen la composición atómica de la muestra.
- e) Catodoluminiscencia: Es la emisión de luminiscencia en que la fuente de excitación son los electrones excitados. Se produce cuando la red cristalina del material presenta defectos.

2.6.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la de la radiación visible pero con una longitud de onda más pequeña. Su unidad de medidas es la de Armstrongs (Å), igual a 10^{-8} cm, y los rayos X usados en la difracción tienen longitudes de onda dentro del rango de 0.5-2.5 Å [46].

Cuando el voltaje sobre un tubo de rayos X es elevado a cierto valor crítico, característica del blanco metálico, aparece un pico de intensidad máximo a ciertas longitudes de onda, superpuesto en el espectro continuo. Ya que son muy angostos y sus longitudes de onda son características del blanco metálico usado, estos picos son llamados líneas características. Estas líneas están en diferentes conjuntos, llamados K, L, M, etc., en donde la longitud de onda va aumentando de K a M. El total de las líneas forman el espectro característico de cada material.

El análisis por rayos X de los arreglos de estructuras atómicas está basado en el hecho de que las ondas obedecen un fenómeno llamado difracción cuando interaccionan con sistemas cristalinos o arreglos de átomos en un sistema periódico, los cuales están separados a una distancia del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente. Por lo tanto, la difracción de rayos X en sólidos cristalinos toma lugar debido a que sus espacios interatómicos son del rango de 10^{-10} m, igual que el de las longitudes de onda de rayos X.

Las condiciones geométricas para que la difracción tenga lugar en un cristal fueron establecidas por William Lawrence Bragg, al considerar un haz monocromático de rayos X con radiación coherente (rayos X con frente de onda común) para ser incidido sobre un cristal, además, estableció que los átomos se pueden representar por un conjunto de planos paralelos que constituyen los centros de dispersión, como se ve en la Fig. 15.

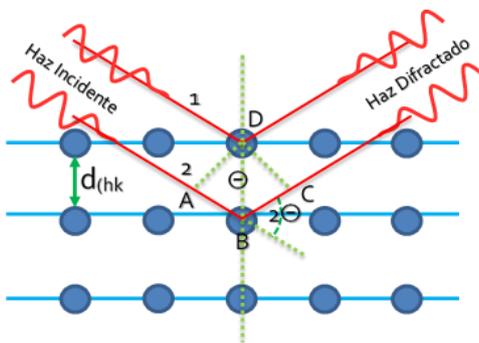


Fig. 15. Ilustración de rayos X en interacción con planos cristalinos, asumiendo que los planos de los átomos se comportan como planos de reflexión.

Este fenómeno es descrito por la ley de Bragg mostrada en la ecuación 1:

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots(1)$$

Teniendo una difracción de rayos X nos ayuda a identificar la fase de la estructura, ya que cada sólido cristalino tiene su propio difractograma característico, tanto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X [46].

La difracción toma lugar cuando la ley de Bragg, (ecuación 1) se cumple. Esta ecuación pone condiciones muy estrictas para la longitud de onda λ y para el ángulo θ para cualquier cristal a analizar. Las maneras en las cuales estas cantidades son variadas distinguen 3 métodos de difracción:

Método de Laue: Este método emite un haz de longitud de onda variable sobre un cristal fijo. El ángulo de Bragg θ es fijado para cada conjunto de planos en el cristal, y cada conjunto escoge y difracta esa longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores particulares de d y de θ involucrados. Por lo que cada haz difractado tiene una longitud de onda diferente.

Método de cristal giratorio: Para este método, un cristal es colocado en una dirección cristalográfica importante, normal a un haz de rayos X monocromático. Una película cilíndrica es colocada alrededor y el cristal es rotado hacia una dirección elegida, el eje de la película coincide con el eje de rotación del cristal. Como el cristal gira, un conjunto particular de planos de la red, por un instante, harán el ángulo de Bragg correcto para la reflexión y en ese instante el haz difractado se formará.

Método de polvos: Este método implica reducir al cristal a un polvo muy fino que luego es colocado en un haz de rayos x monocromático. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal, orientado arbitrariamente respecto al haz incidente. Cada pequeña partícula, para cada plano, que cumpla con la orientación correcta difractará los haces de rayos X. El resultado es obtener todos los posibles conjuntos de planos de la red cristalina del material. La masa del polvo es equivalente a cada cristal único rotado, no sobre un solo eje, si no sobre todos los ejes posibles.

El difractómetro es un instrumento que utiliza un haz de radiación monocromática que al incidir sobre un polvo produce haces difractados que obedecen la ley de Bragg. Estos haces son detectados por tubos proporcionales o de centelleo de alta sensibilidad permitiendo una evaluación gráfica (difractograma). En la Fig. 16 se puede ver un esquema general [46].

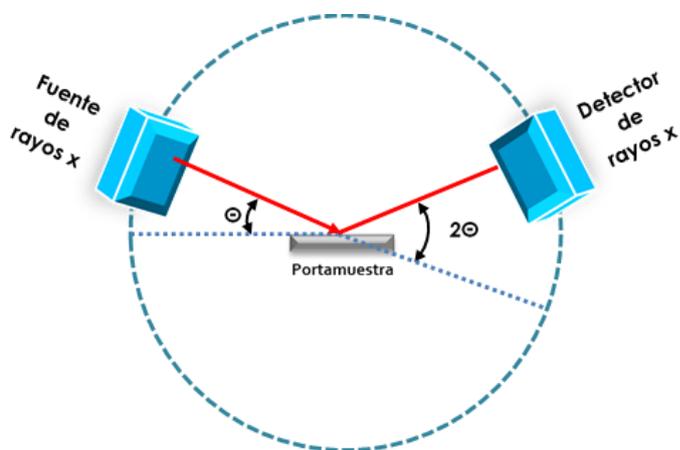


Fig. 16. Esquema general de un difractómetro.

Obteniendo el difractograma de la muestra es posible identificar la estructura cristalina que se está estudiando.

2.6.3. Voltamperometría cíclica (VC)

Es una técnica popular para estudios de electroquímica, el poder de la voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) viene de su habilidad de proveer una gran cantidad de información sobre la termodinámica de los procesos de REDOX, sobre la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia del electrón, y de reacciones químicas o procesos de absorción.

Un voltamograma cíclico se obtiene al aplicar un potencial de barrido lineal (que es, un potencial que incrementa y disminuye linealmente con el tiempo) al electrodo que está trabajando (“working electrode”). Esta técnica barre el potencial del electrodo entre límites potenciales E_1 y E_2 a un rango de barrido conocido (también llamado rango de escaneo). Cuando se alcanza el límite E_2 el barrido es invertido a E_1 para obtener el escaneo del cíclico. Es decir, el escaneo CV es un gráfico de potenciales vs corriente. El eje de potencial está relacionado con un eje de tiempo que está vinculado al rango de escaneo.

Generalmente la señal de excitación para CV es un escaneo de potencial lineal con forma triangular como se muestra en la Fig. 17 [47].

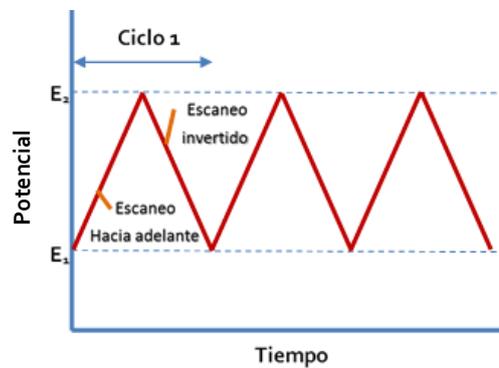


Fig. 17. Variación del potencial aplicado como función del tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.

Los parámetros importantes para un voltamograma cíclico son las magnitudes del pico de la corriente anódica (i_{pa}), el pico de la corriente catódica (i_{pc}), el pico de potencial anódico (E_{pa}) y el pico de potencial catódico (E_{pc}) [48]. La forma básica de los potenciales vs corriente para un experimento de CV se muestra en la Fig. 18.

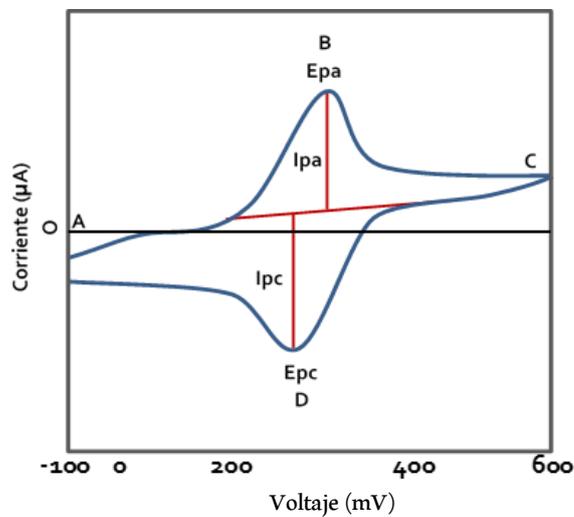


Fig. 18. Voltamograma cíclico de corriente vs potencial.

La técnica de CV puede tener las siguientes aplicaciones:

- una rápida localización de potenciales de óxido-reducción de especies electro activas;
- puede ser usada para obtener valores de la cinética de reacción del electrodo;

- usualmente la reacción del electrodo involucra reacciones de transferencia de electrones que es influenciada por el potencial del electrodo;
- transferencia de masa, en algunos casos puede controlar en general la reacción del electrodo
- la voltamperometría es usada para investigar el mecanismo del electrodo;
- es una técnica que controla el potencial del electrodo y mide la corriente resultante.

También los métodos de CV tienen muchas aplicaciones para la obtención de parámetros termodinámicos y cinéticos tales como el cambio del número de electrones (n), entropía (S), energía libre de Gibbs (G), coeficiente de difusión (D_0) y etc. Estos métodos son especialmente útiles en ambos procesos de oxidación y reducción y en el estudio de múltiples transferencias del electrón en una reacción electroquímica [47,48].

En los experimentos de este trabajo de tesis se aplica la técnica de CV para determinar los valores de foto corriente generada por la radiación solar (o su simulador) contra diferentes potenciales. Un ejemplo de esta aplicación de CV se observa en la Fig. 20, donde se muestran los datos obtenidos para películas de hematita antes y después de sus tratamientos térmicos al vacío. La película de hematita que trabajaba con un “working electrode” fue iluminada con luz oscilando. Estos datos permiten obtener la información sobre los procesos a la superficie de la hematita (Fig. 19) [9].

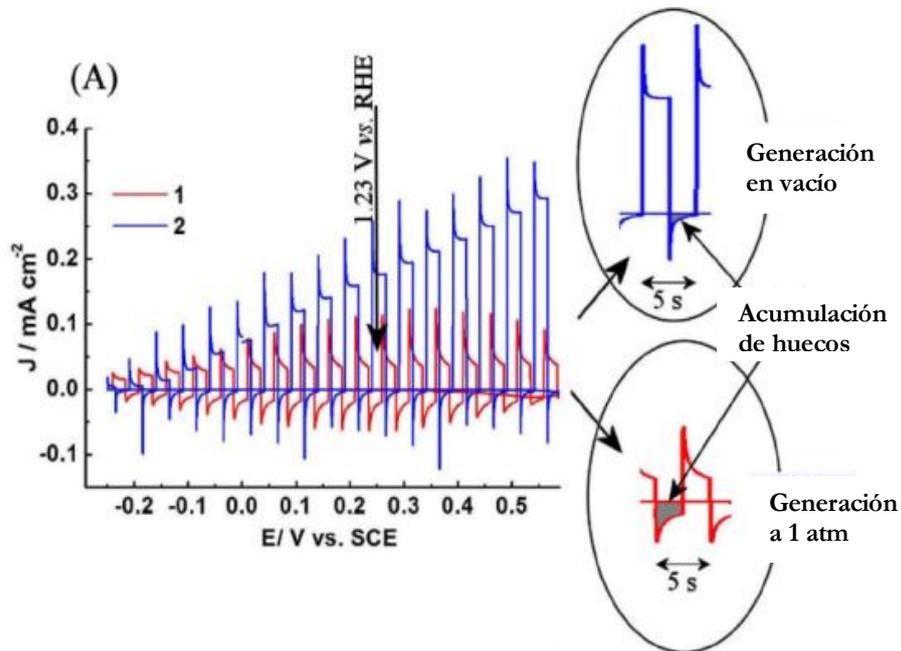


Fig. 19 Voltamograma cíclico aplicado para películas de hematita.

3. Metodología

El punto central del presente trabajo de tesis es la obtención de películas de hematita (α - Fe_2O_3) y vanadato de bismuto (BiVO_4) por la técnica de AACVD y el estudio básico de sus propiedades estructurales y foto-electroquímicas. En este capítulo se describe la metodología usada para el crecimiento de dichos materiales. Así mismo, se presenta la metodología aplicada para diseñar y construir el módulo de potencia del control de temperatura del sistema de depósito por la técnica de AACVD.

3.1 Diseño y construcción del módulo de potencia del control de temperatura del sistema de depósito

Para el crecimiento de películas delgadas se construyó en la UTM una instalación¹ de depósito por vapores químicos asistida por aerosol, mostrada en la Fig. 21a. Un componente importante de esta instalación es el módulo de potencia del control de temperatura del sistema de depósito (Fig. 20b, bloque 12) el cual fue desarrollado y construido como parte de la presente tesis.

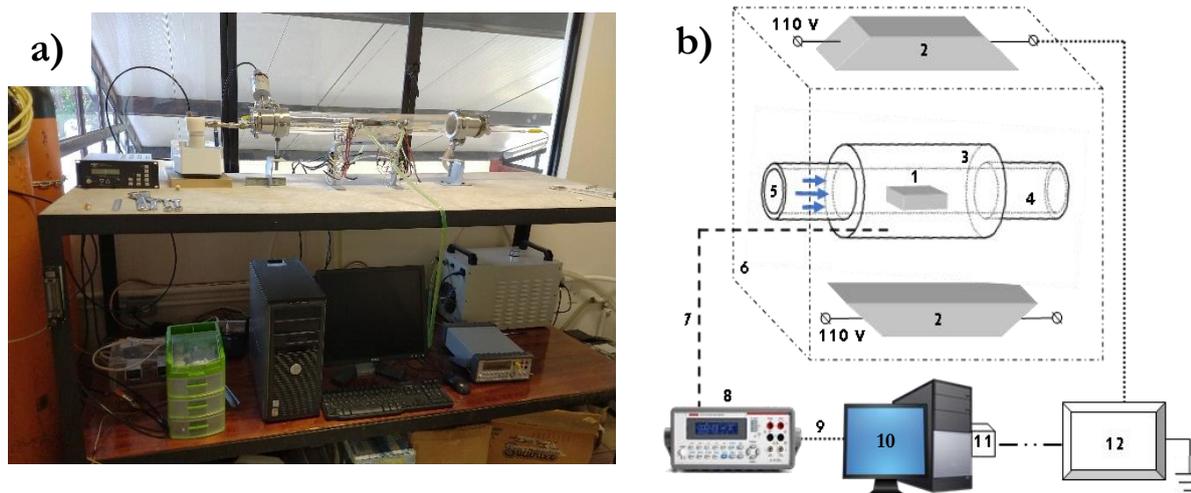


Fig.20. a) Sistema de depósito por vapores químicos, b) esquema principal de los componentes del sistema, donde: 1- sustrato, 2- lámparas infrarrojas, 3- susceptor de grafito, 4- tubo de cuarzo, 5- suministro de gases precursores, 6- reactor, 7- termopar, 8- multímetro Keitbley 2110, 9- tarjeta KUSB-488B, 10- computadora, 11- puerto LPT de la computadora, 12- módulo de potencia.

¹La instalación de AA-CVD fue desarrollada bajo la dirección y participación del Dr. Iván René Corrales Mendoza. El estudiante de Ingeniería en Física Aplicada Iván López Carrasco realizó la mayor parte de la construcción de la instalación de AA-CVD y el software de control, a excepción del módulo de potencia del control de temperatura del sistema, que como ya se mencionó fue desarrollado y construido como parte de esta tesis de Maestría.

Este módulo se encarga de regular la potencia entregada a las lámparas infrarrojas controlando así la temperatura dentro del reactor durante el proceso de depósito de la película. La temperatura en el interior del reactor desarrolla un perfil semejante al ilustrado en la Fig. 21 dentro de los siguientes rangos:

- a) una temperatura máxima de calentamiento entre los 100 y 600 °C
- b) velocidad de calentamiento/enfriamiento entre 3 y 50 °C/min.
- c) variaciones máximas de temperatura fija en la región del depósito de +/- 0.5 °C.

Estos parámetros cubren los requisitos establecidos en la tarea asignada a este dispositivo.

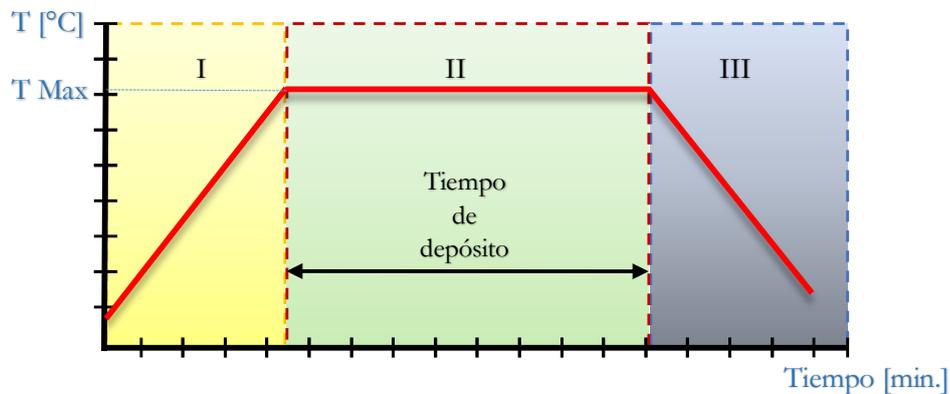


Fig.21 Perfil del cambio de temperatura dentro del reactor durante el proceso de depósito de la película. La etapa I- calentamiento, etapa II - depósito, etapa III - enfriamiento.

El sistema completo del control de temperatura está integrado por:

- 1) módulo de control de potencia (Fig. 22d)
- 2) puerto LPT (Fig. 22b)
- 3) software en lenguaje C++
- 4) multímetro Keithley 2110 (fig. 22c)
- 5) termopar tipo K
- 6) tarjeta KUSB-488B (Fig. 22a)

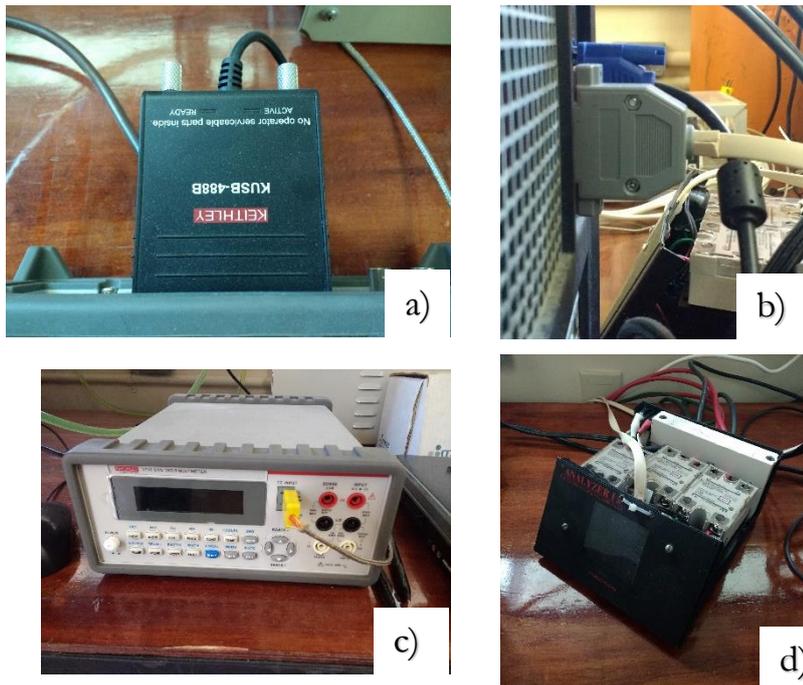


Fig. 22 Conjunto de dispositivos que se encargan del control de la temperatura, a) KUSB-488B, b) puerto LPT, c) multímetro Keithley 2110, d) módulo de potencia del control de temperatura

La comunicación entre las partes del sistema de calefacción se realiza de la siguiente manera. La señal desde la computadora a través del puerto LPT (Fig. 22b), viene al módulo de potencia (Fig. 22d) que trabaja como un sistema “on/off” del circuito eléctrico que alimenta las lámparas infrarrojas; con el encendido y apagado de las lámparas es posible controlar la temperatura del reactor. La temperatura en el interior del sistema de depósito se registra con un termopar tipo K que se interconecta al multímetro Keithley 2110 (Fig. 22c), el acoplamiento de comunicación entre el multímetro Keithley 2110 y la computadora se realiza por medio de la tarjeta KUSB-488B (Fig. 22a), el software de control de temperatura instalado en la computadora, se encarga de registrar en tiempo real la temperatura en el reactor monitoreada por el multímetro y de acuerdo al valor de ésta, envía la señal para prender y apagar las lámparas del reactor y así mantener la temperatura programada. Cabe señalar que el bloque de potencia (Fig. 22d), es capaz de controlar 3 canales cada uno con un máximo de 50 A de corriente. El diagrama eléctrico de un canal se presenta en la Fig.23.

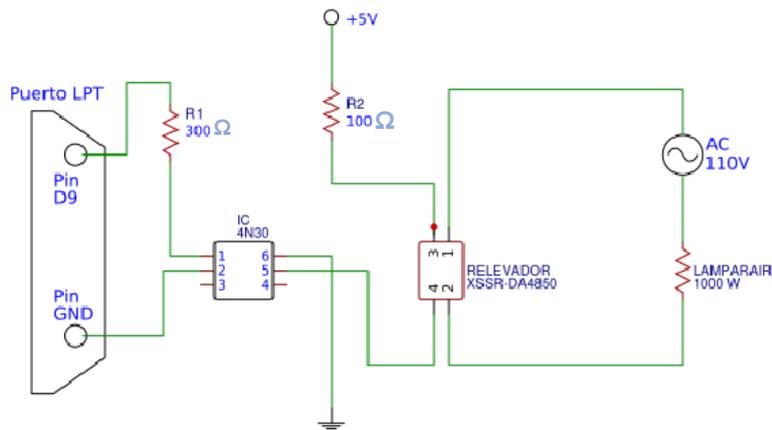


Fig. 23. Circuito eléctrico de uno de los canales del módulo de potencia.

Las pruebas hechas con el módulo de potencia muestran que éste funciona correctamente y que es capaz de mantener la temperatura en el reactor como fue programada por el usuario [49].

3.2 Películas de hematita

Preparación de sustratos

El depósito de las películas de hematita se realizó sobre sustratos de vidrio cubiertos por una capa de óxido de indio dopado con estaño (ITO) de la marca Aldrich. Antes de realizar el depósito se llevó a cabo la limpieza del sustrato, la cual consiste en sonicar durante 5 minutos al sustrato secuencialmente sumergido en una solución agua-extrán neutro al 20 %, agua destilada, acetona y etanol. Dejándolo sumergido en etanol hasta el momento de ser utilizado.

Preparación de la solución precursora para la hematita

La solución precursora utilizada para el crecimiento de las películas de hematita, fue obtenida al disolver dentro de un matraz la cantidad adecuada del soluto precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ de Sigma-Aldrich con una pureza del 99.9% en etanol resultando una solución al 11.32 mM de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, la integración de los compuestos se realizó con la ayuda de un agitador magnético por un periodo de 15 min (Fig. 24) tiempo suficiente de agitación para lograr una solución homogénea.

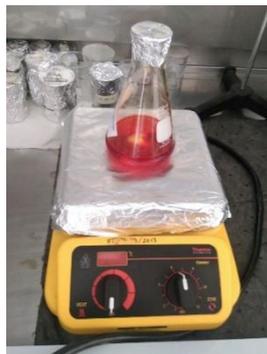


Fig.24. Matraz con la solución de $Fe(acac)_3$ y etanol, sobre un agitador magnético.

Antes de iniciar el depósito se realizó un precalentamiento del sustrato, este se encuentra dentro del reactor sobre un susceptor de grafito (Fig.25), la finalidad del precalentamiento es limpiar y activar la superficie del sustrato con el objetivo de favorecer una mayor adhesión del material depositado sobre el ITO y a su vez propiciar una distribución uniforme de los gases precursores sobre el sustrato. Al terminar el precalentamiento, el reactor fue llevado a la temperatura de depósito, en este punto es incorporado el precursor al reservorio (ver 1 en Fig. 26), el cual se encuentra sobre un humidificador ultrasónico (2 en Fig. 26), que se encarga de transformar al precursor en aerosol, y por medio de nitrógeno (N_2) como gas de arrastre es llevado hacia la zona de reacción del sistema para su depósito (3 en Fig. 26). El flujo del N_2 se mantuvo a un valor constante de 1.4 L/min para todo los depósitos, al finalizar el periodo de depósito se interrumpe el gas de arrastre, se apaga el humidificador ultrasónico y el sistema de calefacción del reactor, permitiendo que el depósito se enfríe libremente hasta temperatura ambiente. Las variables a estudiar fueron la temperatura de depósito y precalentamiento del sustrato, así como el tiempo de precalentamiento.

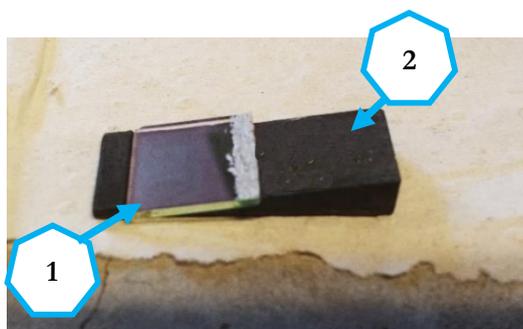


Fig. 25. Substrato de vidrio con ITO (1), susceptor de grafito (2).



Fig.26 Sistema de AA-CVD: 1- humidificador ultrasónico, 2- reservorio, 3- zona de reacción donde se encuentra el sustrato.

Un primer conjunto de crecimientos de películas fue realizado para diversas temperaturas de depósito en un rango de 200 a 500 °C, manteniendo fijos el resto de los parámetros. Adicionalmente se realizó otro conjunto de depósitos en los que las variables a estudiar fueron la temperatura de precalentamiento del sustrato y el tiempo de dicho precalentamiento para temperaturas de 350 y 500 y para periodos de 15, 20 y 30 min respectivamente, esto fue teniendo en cuenta que en la literatura [9,28-35] se reporta que las características físicas de las películas de hematita tales como: la fotocorriente, la morfología y su estructura, pueden ser sensibles a las condiciones de preparación del sustrato, temperatura y tiempo de precalentamiento. Los depósitos realizados tenían la finalidad de establecer las condiciones más adecuadas para la obtención de las películas de hematita y con ello mejorar la fotocorriente de las mismas.

Las películas obtenidas a través de los depósitos fueron sometidas a un tratamiento térmico en aire con la finalidad promover la nucleación del compuesto deseado y a su vez remover posibles contaminantes, para ello las películas fueron colocadas en un horno marca “Felisa” y se sometieron a un tratamiento térmico en aire bajo el perfil de temperaturas mostrado en la Fig. 27.

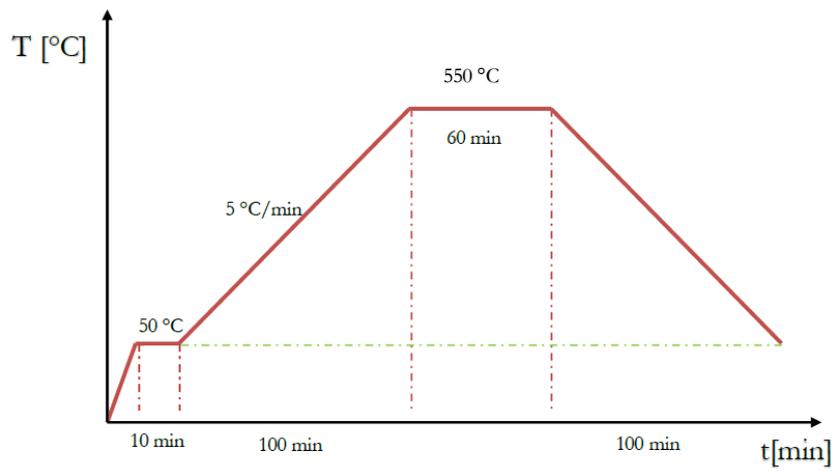


Fig.27 Temperatura vs tiempo del tratamiento térmico realizado en aire.

Las películas de hematita obtenidas tuvieron diversos resultados de morfología, foto-corriente y composición al variar los parámetros de depósito anteriormente descritos, los resultados obtenidos bajo estas variaciones se muestran en el capítulo 4.

3.3 Películas de vanadato de bismuto

Substratos

Para el depósito de películas delgadas de BiVO_4 , fueron usados dos tipos de substratos: vidrio cubierto por ITO (Sigma-Aldrich) y substratos cerámicos fabricados en el laboratorio de la UTM. Para la limpieza de los substratos de ITO se utilizó el mismo método descrito en la sección 3.2 (preparación del sustrato), en el caso de los substratos cerámicos solo se utilizó aire comprimido para remover las partículas no adheridas a la cerámica.

Los substratos cerámicos fueron formados a partir de cerámica de SnO_2 - Sb_2O_5 , y tienen una geometría en forma de disco con un radio de 9 mm y un espesor de 3-5 mm. Para preparar esta cerámica fue realizado el siguiente procedimiento: los óxidos de estaño y antimonio (99 mol% de SnO_2 y 1 mol% de Sb_2O_5) fueron mezclados en un mortero de ágata durante 40 min usando agua destilada [50]. La pureza de los óxidos no fue menor a 99.5%. Después de la molienda en húmedo, los óxidos mezclados fueron secados a 120 °C por 2 h y el polvo resultante fue comprimido en discos de 9 mm de diámetro y 3-5 mm de espesor con una presión axial de 150 Mpa, en una prensa hidráulica de la marca “CARVER”. Posteriormente, los discos obtenidos fueron puestos en un horno donde obtuvieron el siguiente tratamiento térmico: un calentamiento de 1300 °C con una velocidad de 5 °C/min en 1 hora y un enfriamiento a temperatura ambiente con una velocidad de 2 °C/min. Posteriormente, estos substratos fueron usados para el depósito de BiVO_4 . La apariencia de los substratos cerámicos obtenidos se muestra en la Fig. 28.



Fig. 28. Substratos cerámicos (discos color azul) y sustrato de vidrio.

Preparación de la solución precursora para el vanadato de bismuto

Los solutos a utilizar como precursores químicos son $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (marca Sigma-Aldrich, con grado de pureza de 99.99 %) y NH_4VO_3 (marca Sigma-Aldrich, con grado de pureza de 99.9 %). Se aplicaron y probaron diversos solventes para diluir dichos solutos con el propósito de obtener una solución lo suficientemente homogénea que pueda generar una película con buena adherencia y uniformidad. Estas soluciones fueron obtenidas de la siguiente manera:

Solución 1.

Por separado dentro de un par de matraces se agregó una proporción adecuada de soluto y etanol para obtener una solución al 0.203 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (solución A) y una solución al 0.203 mM de NH_4VO_3 (solución B) respectivamente, posteriormente los matraces fueron colocados durante 1 h 30 min en un baño ultrasónico. Finalmente estas soluciones A y B fueron vertidas en un matraz y puesto en el baño ultrasónico durante 1h 30 min. La solución final presentó un color amarillo brillante y se observaron restos visibles de soluto no disueltos. Cabe mencionar que esta solución final mostró una notable precipitación al transcurrir 1 h después de su preparación (Fig.29).



Fig. 29. Solución 1 con precipitación de los solutos.

Solución 2.

Para la preparación de la solución precursora 2 fue necesario utilizar un solvente capaz de generar una solución más eficiente, sin residuos de soluto. Al investigar en la literatura se encontró que un disolvente eficaz para el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es el Dimetilsulfóxido $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ (DMSO) [51]. También se encontró que el NH_4VO_3 se disuelve en agua destilada (H_2O) [52], por lo que se generó una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con DMSO y surfactante o tensoactivo Brij O10 al 0.203 mM [9], y una solución al 0.203 mM de NH_4VO_3 con agua destilada y tensoactivo. El tensoactivo se utilizó para producir una disolución más homogénea. Finalmente se colocaron las 2 soluciones en ultrasonido por 30 min. Estas soluciones mostraron una disolución total, como se puede ver en las Fig.30a y 30b. Después se mezclaron ambas soluciones obteniendo una solución homogénea y de color amarilla sin precipitación de los solutos, como se muestra en la Fig. 30c.

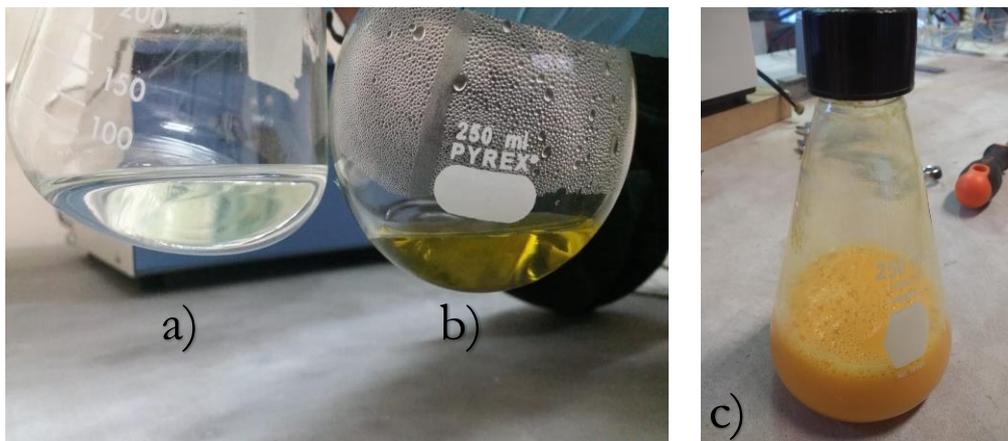


Fig 30. La solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelta en DMSO y tensoactivo 1a y la solución de NH_4VO_3 disuelta en agua destilada y tensoactivo 1b; c) solución resultante después de mezclar ambas soluciones.

Solución 3.

Esta solución es similar a la solución 2 pero sin tensoactivo, su elaboración fue realizada de la siguiente manera; se obtuvo una solución al 0.203 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en DMSO y una solución al 0.203 mM de NH_4VO_3 en de agua destilada. Se colocaron ambas soluciones en ultrasonido y se calentaron a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min obteniendo una mezcla homogénea y de color amarillo-naranja, como se puede ver en la Fig. 31.



Fig 31. Solución 3 resultante.

Solución 4.

En esta ocasión la solución se realizó de la siguiente manera para el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se substituyó el disolvente DMSO por etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) [53] entonces, nuevamente se generó una solución al 0.203 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol y una solución al 0.203 mM de NH_4VO_3 en agua destilada (ver Fig.32). Después ambas soluciones se mezclaron en un matraz; el cual se colocó en ultrasonido por 1 h para obtener la solución precursora. Después se le agregó 100 mL de etanol para formar una solución menos densa y tener una mayor cantidad de solución precursora para el depósito. La solución final usada para el depósito tuvo una buena uniformidad y poca precipitación.

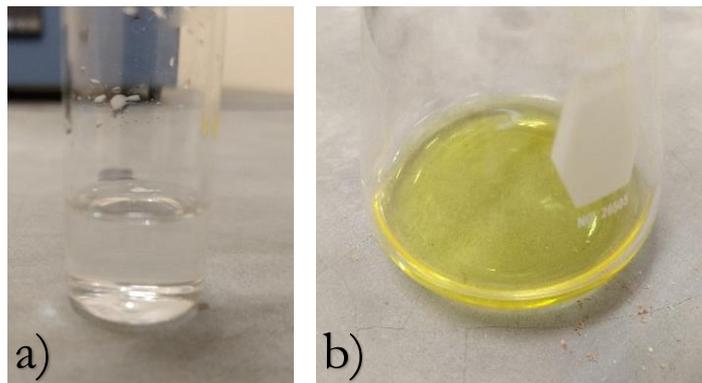


Fig. 32 a) Solución al 0.203 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol y b) solución al 0.203 mM de NH_4VO_3 en agua destilada

Utilizando estas soluciones se realizaron diversos depósitos fijando la temperaturas del sustrato para un rango de 100 a 550 °C y manteniendo constantes los siguientes parámetros; presión a 1 atm, flujo de N_2 a 1 L/min y a un tiempo de depósito de 120 min.

Por otro lado se realizó un conjunto adicional de depósitos a temperatura ambiente (27 °C). Utilizando la instalación mostrada en la Fig. 33. Los sustratos de ITO y los sustratos cerámicos fueron colocados dentro de la boquilla del tubo del reservorio (ver Fig.33c). El tiempo total de crecimiento de las películas sobre cada sustrato fue de 4 horas, trascurridas 2 horas se detuvo el depósito para girar los sustratos 180° con el propósito de obtener un recubrimiento más uniforme. Posteriormente, el sustrato con la película obtenida fue colocado en un horno “Felisa” para dar tratamiento térmico a las películas siguiendo el perfil de temperaturas mostrado en la Fig. 27, variando la temperatura máxima del tratamiento para un rango entre los 550 y 800 °C.

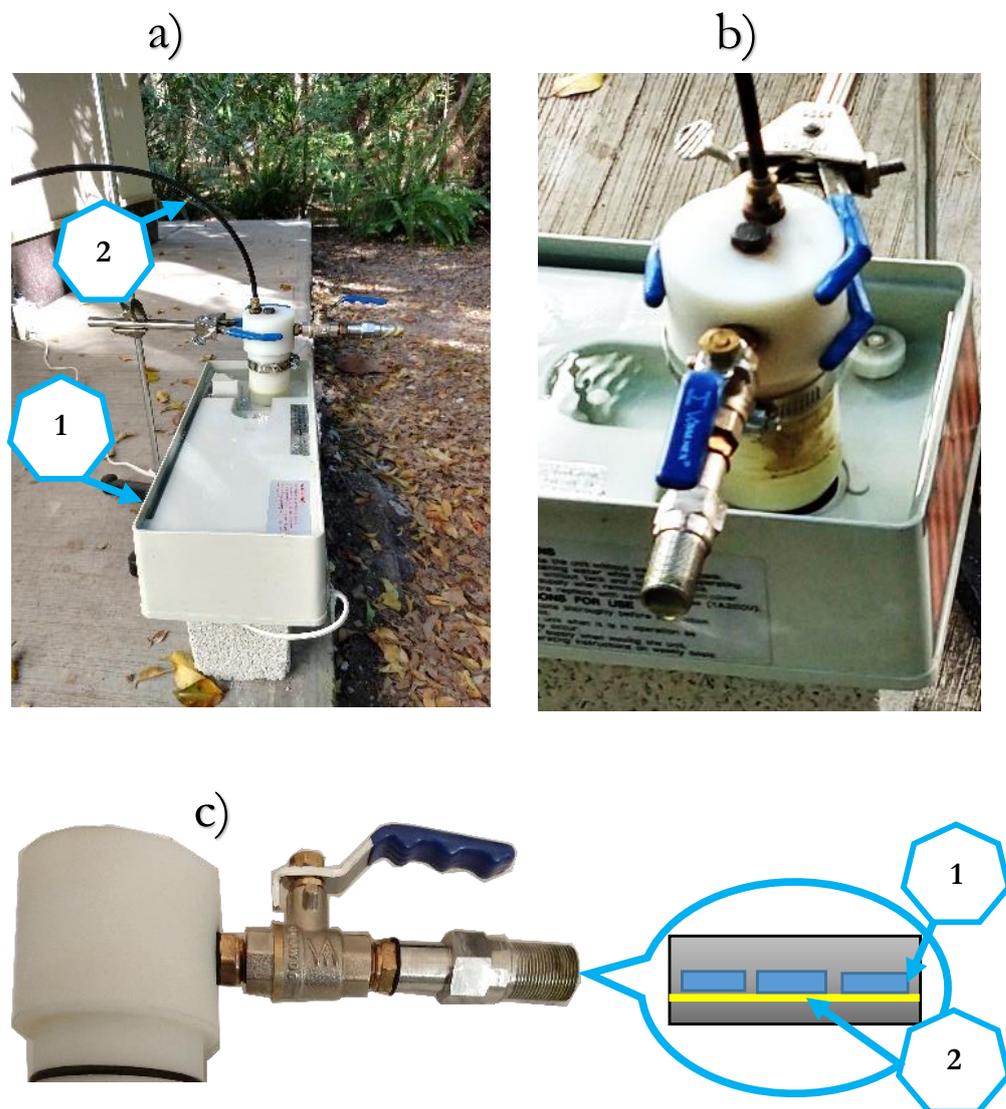


Fig. 33. a) Sistema de depósito: humidificador ultrasónico (1), suministro de aire como gas de arrastre (2). b) Reservorio y c) esquema de la colocación de los substratos: Dentro de la boquilla del reservorio están colocados los substratos (1) sobre un portamuestras (2).

Las películas de vanadato de bismuto obtenidas tuvieron diversos resultados de morfología, foto-corriente y composición al variar los parámetros de depósito anteriormente descritos, los resultados obtenidos bajo estas variaciones se muestran en el capítulo 4.

3.4 Detalles experimentales para la caracterización

Estudio de difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X fue obtenido usando un difractómetro avanzado (marca Bruker AXS D8) con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) operando a 40 kV y 30 mA. La identificación de las fases fue obtenida gracias a la base de datos ICDD PDF-2 del centro internacional de información de difracción, Newtown Square, Pennsylvania

Estudio electroquímico

Antes de realizar el estudio electroquímico fue necesario acondicionar las muestras obtenidas esto consistió en adherir una cinta de cobre en una región libre de hematita es decir sobre el ITO para formar un contacto, como se ilustra en la Fig. 34, y posteriormente a esta cinta se soldó un alambre de cobre. Realizado esto las películas obtenidas estaban listas para su caracterización electroquímica a través de voltamperometría cíclica.

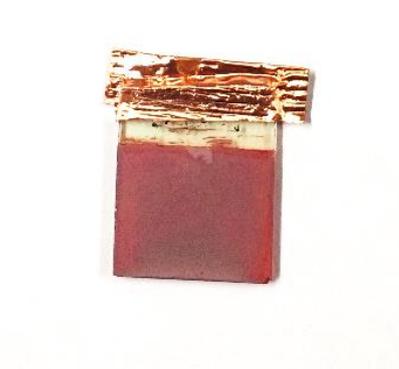


Fig.34 Película de hematita con una cinta de cobre para su caracterización.

El estudio electroquímico fue realizado en una celda electroquímica (Fig.35) con un electrolito al 0.1M de NaOH bajo luz azul generada por el LED M45512 (455nm, Thorlabs). Para el registro de la voltamperometría cíclica (VC) se usó el esquema típico de medición con 3 electrodos [9,37]: un electrodo de referencia (RE), electrodo auxiliar o contador (CE) y un electrodo de trabajo (WE), como se muestra en la Fig. 35. Como electrodo de referencia (RE) se usó el “Radiometer Analytical REF201 Red Rod” de la marca Hach.

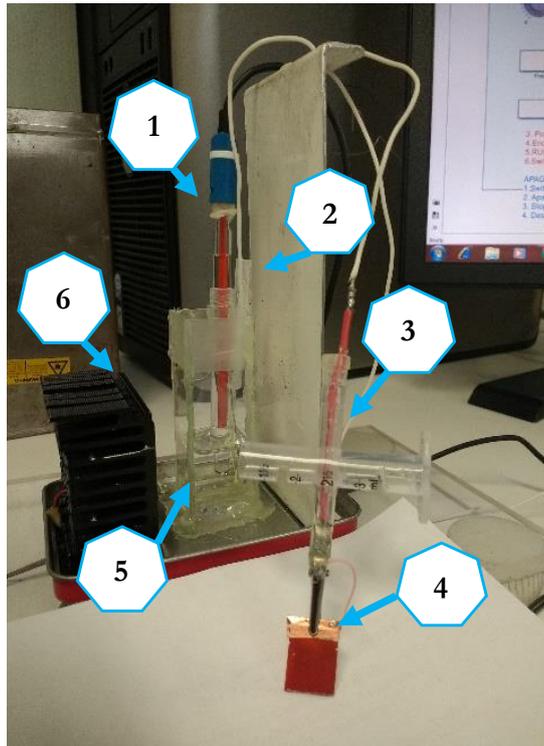


Fig.35 Imagen de la celda electroquímica que cuenta con un electrodo de referencia (1), electrodo auxiliar o contador (2), electrodo de trabajo (3) película de hematita depositada en ITO (4), electrolito al 0.1M de NaOH (5) y una fuente emisora de luz (6).

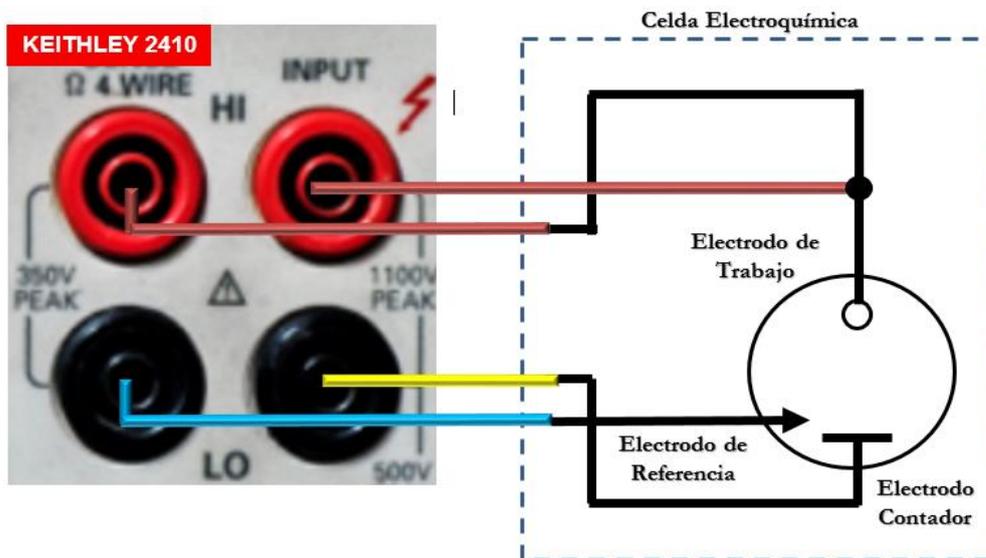


Fig.36 Conexión de electrodos de la celda electroquímica con Keitlhey 2410.

Cabe señalar que las mediciones de voltamperometría cíclica fueron realizadas con el multímetro Keithley 2410 que funcionó en el modo de “4 wire”. El proceso de medición fue controlado por una computadora con el software apropiado para el estudio, el cual fue elaborado en la UTM. La conexión de electrodos de la celda con la unidad Keithley 2410 se realizó de la forma mostrada en la Fig. 36.

Este sistema de celda electroquímica proporcionó las gráficas de fotocorriente obtenida vs el voltaje aplicado de las películas de hematita y vanadato de bismuto, estos datos se presentan en el capítulo 4 de resultados, en la sección de estudio electroquímico.

Microestructura

La morfología de los materiales fue analizada por un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, de la marca TESCAN Vega 3) y su estructura atómica fue analizada con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) marca Bruker. Para las películas de hematita se obtuvieron micrografías de 12 y 6 mil aumentos, para cada película, con un haz de incidencia de electrones a 30 kV. Para las películas de vanadato de bismuto se obtuvieron micrografías de 20, 8, 5 y 2 mil aumentos, para cada película obtenida, con un haz de incidencia de electrones a 30 Kv.

4. Resultados

4.1 Obtención de las películas de hematita

Como se mencionó en la sección 3.2, se realizaron crecimientos para diferentes temperaturas de depósito y se dejaron fijos el resto de los parámetros, los parámetros utilizados para este conjunto de crecimientos son reportados en la Tabla 3. La finalidad era determinar la temperatura de depósito más adecuada.

Tabla 3. Conjunto de depósitos con sus respectivas variaciones.

Muestra	Temperatura de Depósito [°C]	Tiempo de Depósito [min]	Temperatura de Pre calentamiento [°C]	Tiempo de Pre calentamiento [min]
M1	200	90	200	30
M2	300	90	300	30
M3	500	90	500	30
P01	300	90	300	30
P02	350	90	350	30
P03	400	90	400	30

Las películas M1, M2 Y M3 (Tabla 3) de este conjunto de experimentos se muestran en la Fig. 37. El color de las películas depositadas no corresponde con el color típico del Fe_2O_3 en su fase de hematita (color rojo), generalmente fue algún tono del café oscuro.

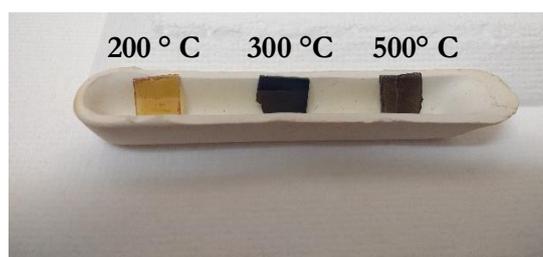


Fig.37. Películas obtenidas después del depósito en una instalación de AA-CVD.

La tonalidad del material obtenido está asociado principalmente a la presencia de contaminación de carbono en las muestras, esto debido a la naturaleza de la solución precursora (metal-orgánica). Con el fin de nuclear a α -Fe₂O₃ sobre el sustrato y eliminar el carbono presente, se llevó a cabo un tratamiento térmico siguiendo las especificaciones establecidas en la sección 3.2 Fig. 27; con este proceso se logró cumplir el objetivo planteado, obteniéndose películas con tonalidad rojiza (Fig. 38) característica típica de la hematita.

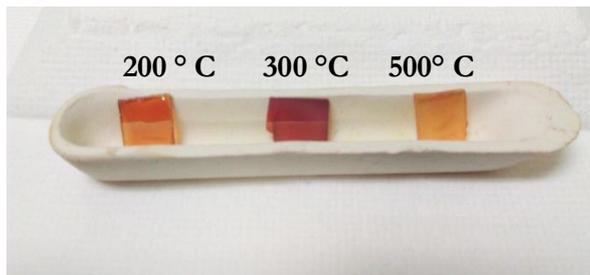


Fig.38. Películas después del tratamiento térmico de 550 °C en aire.

La apariencia típica de las películas obtenidas bajo condiciones similares a las muestras P01, P02 y P03, reportadas en la Tabla 3 después del tratamiento térmico, se muestran en la Fig.39.

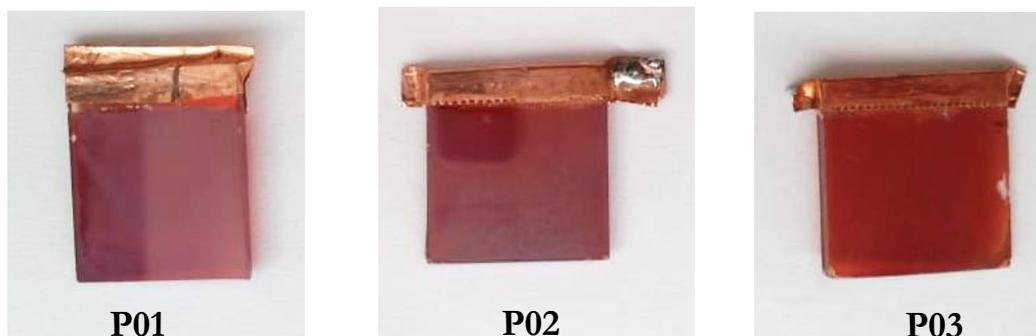


Fig.39. Conjunto de películas obtenidas a diferentes temperaturas de depósito.

Los parámetros de crecimiento para diferentes condiciones de pre-depósito son reportados en la Tabla 4; la apariencia típica de las películas obtenidas después del tratamiento térmico se muestra Fig.40. Las películas que se obtuvieron poseen una apariencia similar a las obtenidas en el conjunto anterior.

Tabla 4. Características para películas con variaciones de pre-depósito.

Muestra	Temperatura de Depósito [°C]	Tiempo de Depósito [min]	Temperatura de Pre calentamiento [°C]	Tiempo de Pre calentamiento [min]
P04	350	90	500	30
P05	350	90	350	15
P06	350	90	350	20

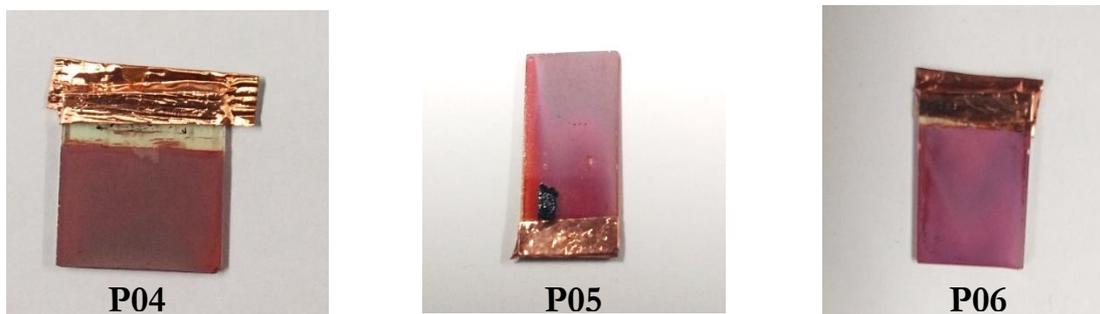


Fig. 40 Conjunto de películas obtenidas a diferentes condiciones de pre-depósito.

Los 2 últimos conjuntos de películas (de P01 a P06) fueron utilizados para realizar la caracterización de sus propiedades, por medio de un estudio de difracción de rayos X, se determinó la estructura cristalina, a través de un estudio electroquímico, se determinó su fotocorriente y finalmente un estudio de microscopía de barrido con electrones y un estudio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), para determinar su morfología y su composición, los resultados obtenidos de esta caracterización están presentados a continuación.

4.2 Caracterización de las películas de hematita

Difracción de Rayos X

La obtención de las películas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fue confirmada por el análisis de difracción de rayos X de los materiales obtenidos (Fig. 41).

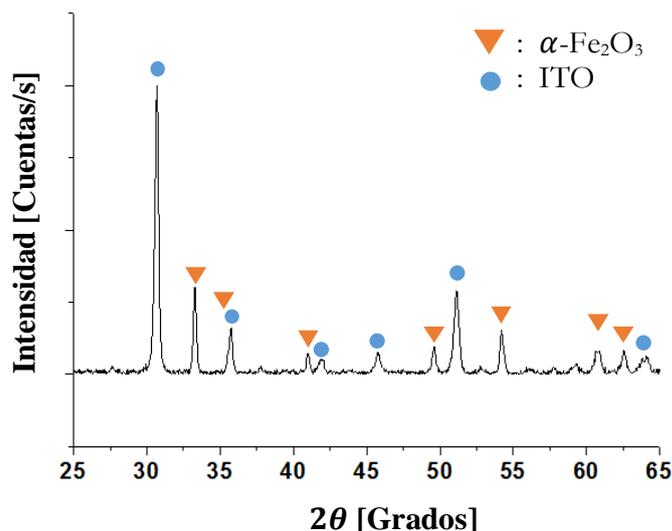


Fig. 41. Patrón de difracción de la película delgada P06 de hematita depositada a 350 °C.

La Fig. 41 muestra el patrón de difracción de la película P06 depositada en un sustrato de ITO a una temperatura de 350 °C y posteriormente sometida a un tratamiento térmico a 550 °C en aire por un periodo de una hora.

Estudio electroquímico

Para estimar las propiedades foto-catalíticas de las películas obtenidas se realizó la voltamperometría cíclica del segundo conjunto de muestras. Los datos obtenidos se presentan en la Fig. 42 y 43. En estas gráficas es posible observar los pulsos de la fotocorriente cuando la luz del LED está encendida. En la oscuridad, la fotocorriente es descartable para todas las muestras, la cual es alrededor de 0.001 mA/cm² a 1.23 V vs el electrodo de referencia de hidrógeno (RHE, por sus siglas en inglés).

Los valores de las fotocorrientes registradas a 1.23 V vs. RHE, en las películas P01 a P03, fue de 0.023, 0.1490 y 0.024 mA/cm² respectivamente (Fig.42). Los resultados obtenidos para este conjunto de películas se resumen en la Tabla 5.

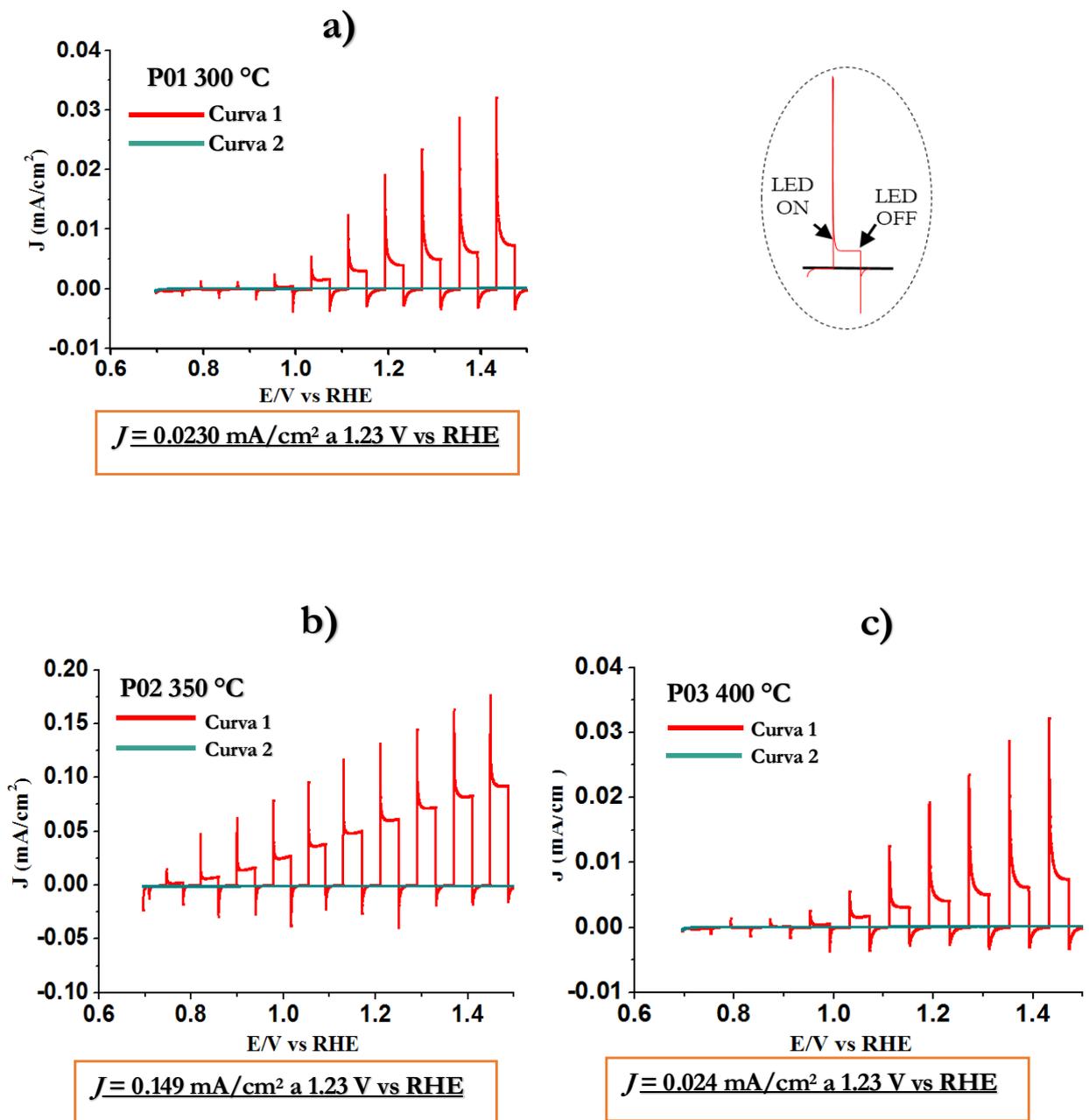


Fig. 42. Gráficas de voltamperometría cíclica registradas para las películas de hematita obtenidas a 300 °C (a), 350 °C (b) y 400 °C (c). Para estas películas el tiempo de depósito fue de 90 min y el tiempo de precalentamiento de 30 min. El estudio fue realizado al 0.1M de NaOH como electrolito al incidir luz azul del LED M45512 (455nm, Thorlabs), que pulsa con una frecuencia de 0.03 Hz (curva 1) y en la oscuridad (curva 2).

De los resultados anteriores se concluye que la temperatura de depósito en la cual se obtienen películas que presentan el valor más alto de fotocorriente es a 350 °, como se mencionó en la sección 3.2, existen reportes en la literatura [9,28-35] que informan de la sensibilidad de los valores de la fotocorriente, la morfología y la estructura de la película a las condiciones de preparación del sustrato. Es por esto que para mejorar la fotocorriente en las películas obtenidas se analizó el crecimiento de las mismas a 350 °C, para diferentes condiciones de preparación del sustrato de ITO, Tabla 4. Las gráficas de voltamperometría cíclica registradas para las películas de hematita obtenidas bajo estas condiciones se muestran en la Fig. 43.

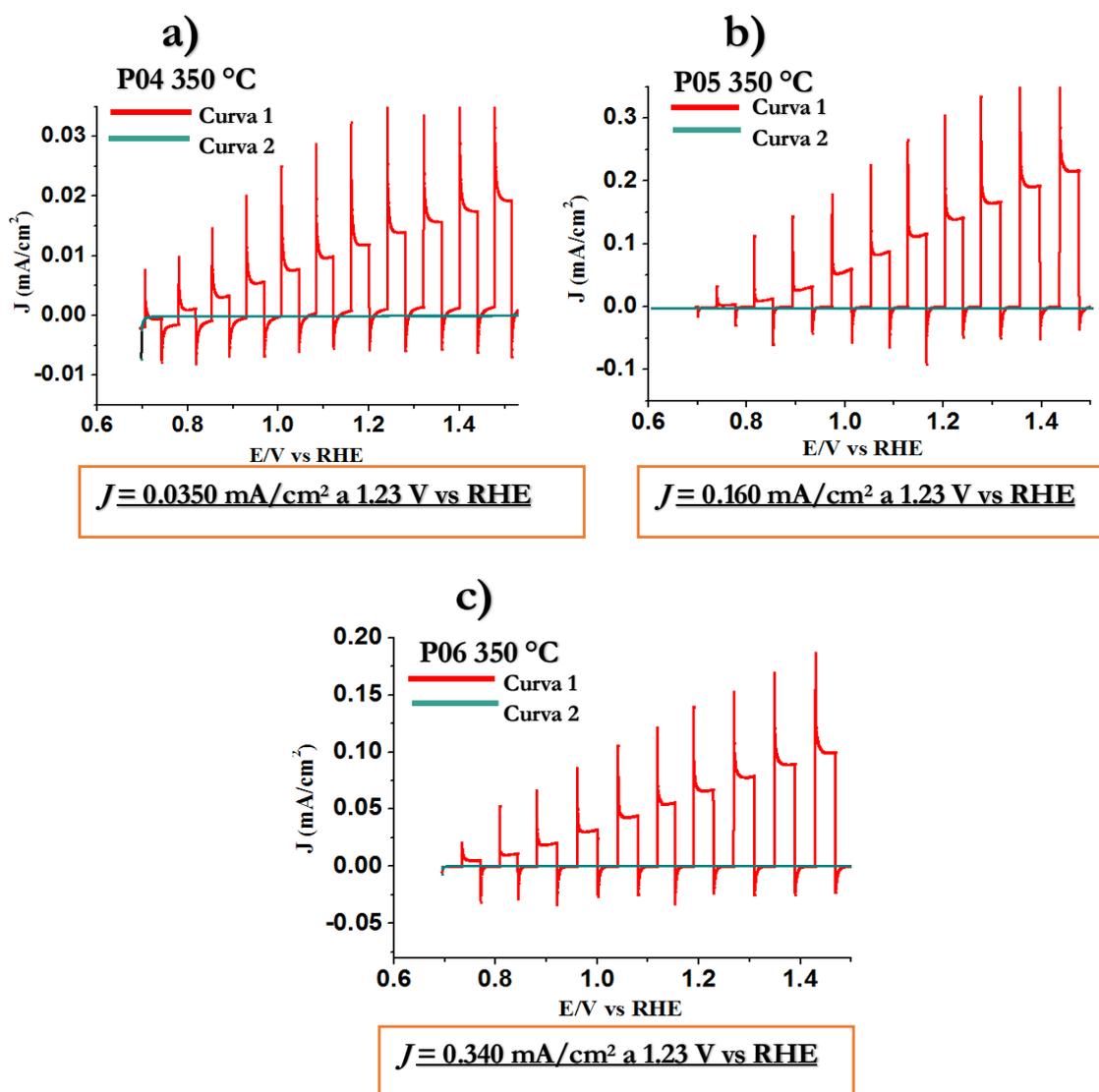


Fig 43. Gráficas de voltamperometría cíclica registrada para las películas de hematita obtenidas a una temperatura de depósito de 350 °C con variación de las condiciones de preparación del sustrato: a) 500 °C de precalentamiento por 30 min; b) 350 °C de precalentamiento por 15 min; c) 350 °C con 20 min de precalentamiento. El estudio fue realizado al 0.1M de NaOH como electrolito al incidir luz azul del LED M45512 (455nm, Thorlabs), que pulsa con una frecuencia 0.03 Hz (curva 1) y en la oscuridad (curva 2). De lado derecho se presentan las imágenes de las películas correspondientes a cada gráfica.

Como se puede apreciar, para la película depositada en el sustrato con un precalentamiento a 500 °C por 30 min (P04), la fotocorriente alcanzó 0.0350 mA/cm², para la película crecida en el sustrato precalentado a 350 °C por 15 min, la fotocorriente alcanzó 0.160 mA/cm² (P05), y finalmente, la fotocorriente registrada para la película P06, depositada sobre un sustrato de ITO con 20 min de precalentamiento, fue de 0.340 mA/cm², estos resultados se resumen en la Tabla 5.

Así, se concluye que la fotocorriente más alta (0.340 mA/cm² a 1.23 V vs RHE) se observa en la película P06 depositada a una temperatura de 350 °C durante de 90 min con el sustrato de precalentamiento de 350 °C por 20 min.

Para estudiar las diferencias en morfología y estructura de las películas obtenidas fue realizado un estudio de microscopia de barrido por electrones sobre el material y su estudio EDS, los cuales se reportan a continuación.

Microestructura

Las propiedades morfológicas de las películas obtenidas fueron estudiadas por medio de un microscopio de barrido por electrones (SEM), VEGA3 TESCAN. En la Fig. 44 se presentan las micrografías de las películas P01, P02 y P03, Como se puede observar todas las películas tienen una estructura granular. Sin embargo, los tamaños de granos que integran la película varían con la temperatura de depósito. A una temperatura de 300 °C, el tamaño de grano es alrededor de 600 nm. (Fig. 44a). Al aumentar la temperatura de depósito hasta 350 °C, el tamaño de grano disminuye a dimensiones de alrededor de 350 nm (Fig. 44b), a una temperatura de 400 °C, los granos son aún más pequeños y crecen solo a tamaños de 200 nm. (Fig. 44c).

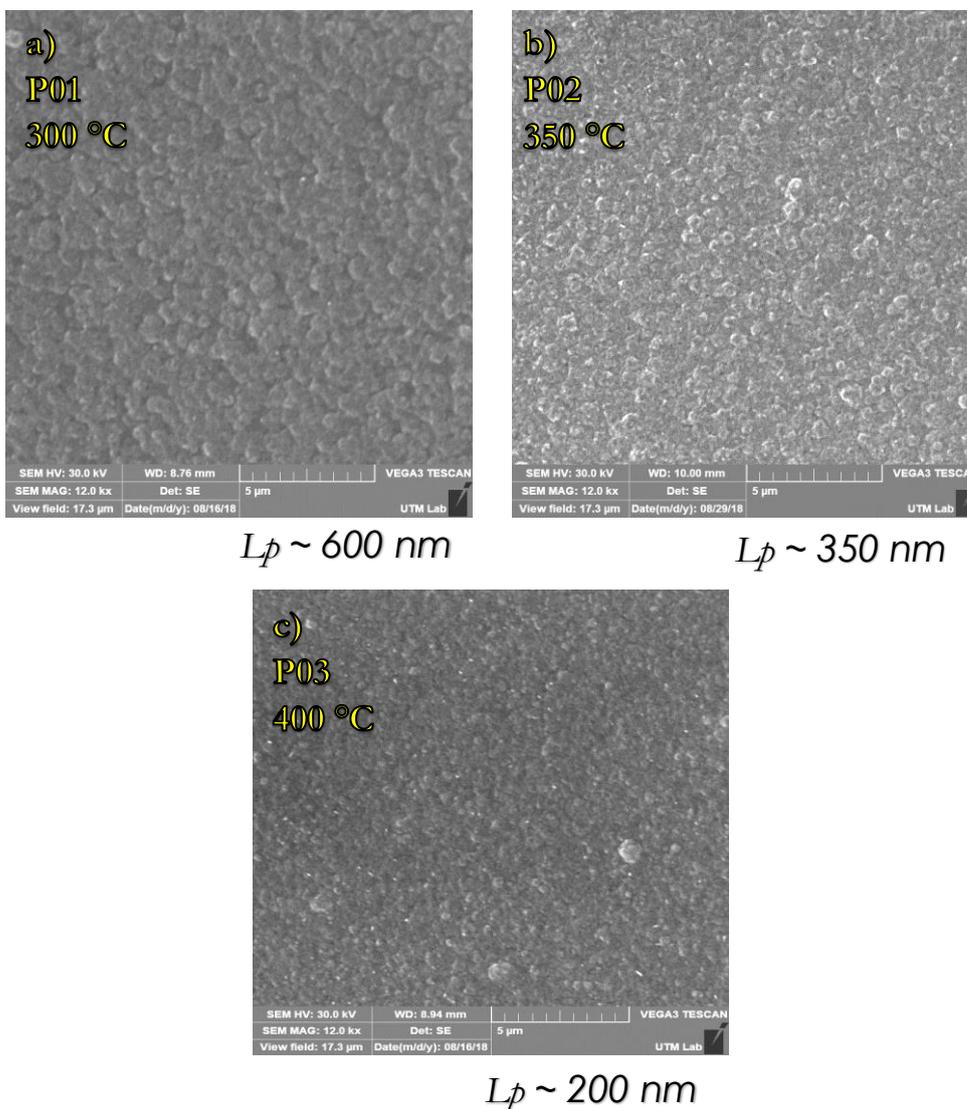
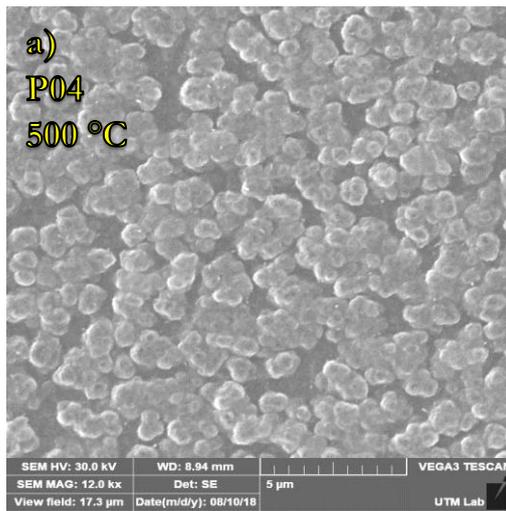
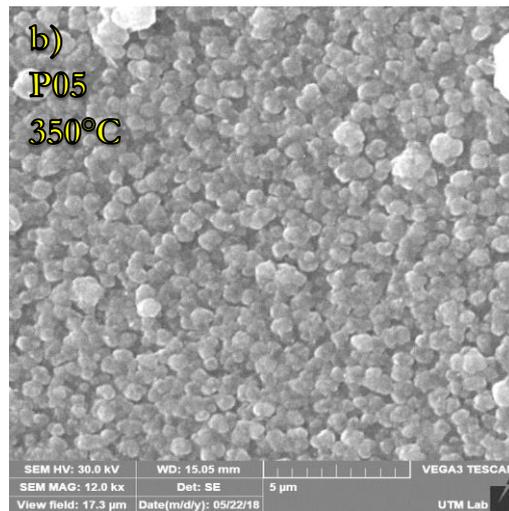


Fig 44. Imágenes SEM de las películas de hematita obtenidas a 300 °C a), 350 °C b) y 400 °C c). Para todas estas películas el tiempo de depósito fue de 90 min. Abajo de cada imagen se presenta su tamaño de grano promedio.

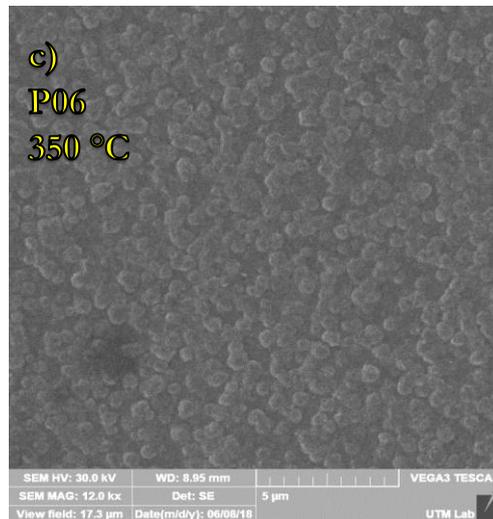
Como se mencionó anteriormente las propiedades físicas (fases, fotocorriente y morfología) de las películas dependen de las condiciones de pre-depósito, entre ellas la morfología, las películas crecidas a 350 °C bajo diferentes condiciones de preparación del sustrato (temperatura y tiempo de precalentamiento) muestran diferentes tamaños de grano. La película obtenida cuando el precalentamiento del sustrato fue a 500 °C durante de 30 min (P04), tiene un tamaño de grano promedio de 1000 nm (Fig. 45a). La película crecida con un precalentamiento de 350 °C por 15 min (P05), tiene granos de un tamaño promedio de 650 nm (Fig. 45b). Y finalmente para la película P06, con un precalentamiento de 350 °C por 20 min tiene un tamaño de grano aproximado de 400 nm (Fig. 45c).



$L_p \sim 1000 \text{ nm}$



$L_p \sim 650 \text{ nm}$



$L_p \sim 400 \text{ nm}$

Fig 45. Imágenes SEM de las películas de hematita depositadas a 350° C con variación de las condiciones de preparación del sustrato: a) 500 °C de precalentamiento por 30 min, b) 350 °C de precalentamiento por 20 min y c) 350 °C de precalentamiento por 15 min.

Es posible observar que la película depositada a 350 °C, con un precalentamiento del sustrato a 350°C por 15 min (Fig.45b), está formada por varias capas de granos sobrepuestos al contrario de película Fig.45a que contiene solo una capa de granos. Tomando en cuenta los tamaños de granos es posible concluir que la película Fig.45b posee un mayor espesor que la película Fig.45a y 45c.

Conforme a reportes de la literatura [28-35], el valor de la fotocorriente en foto-ánodos de hematita depende de la forma y tamaño de los granos de la misma así como del grosor de la película. Esto se comprueba también con los datos obtenidos en este estudio. Dependiendo de las condiciones de preparación de película, se obtuvieron diferentes tamaños de granos de hematita y cierta uniformidad en la película (Fig. 44 y 45) lo que resultó en diferentes valores de fotocorriente (Tabla 5).

Tabla 5. Resultados obtenidos del segundo conjunto de las películas de α -Fe₂O₃.

Muestra	Tiempo de Depósito [min]	Temperatura de Precalentamiento [°C]	Tiempo de Precalentamiento [min]	Fotocorriente a 1.23 V vs RHE [mA/cm ²]	Tamaño de Grano [μm]
P01	300	300	30	0.0230	600
P02	350	350	30	0.1490	350
P03	400	400	30	0.0240	200
P04	350	500	30	0.0350	1000
P05	350	350	15	0.1600	650
P06	350	350	20	0.3400	400

Es posible notar que las mejores fotocorrientes obtenidas (0.1490 y 0.3400 mA/cm² a 1.23 V vs RHE) se dieron para tamaños de granos en el rango de 350 a 400 nm, como se muestra en la Tabla 5, al disminuir el tamaño de grano la fotocorriente decae; posiblemente por haber menos área efectiva (superficie menos rugosa) para portadores de carga (huecos) que interactúen con el electrolito (NaOH) generando así una fotocorriente 70% menor, para tamaños de grano mayores la fotocorriente también disminuye al generarse mayor recombinación de huecos, ocasionando que los mismos no logren alcanzar la interfase del foto-electrodo y el electrolito esto debido al mayor tamaño de estos granos.

De los datos de la Tabla 5 también se puede concluir que la mejor fotocorriente (0.340 mA/cm² a 1.23 V vs RHE) la mostró la película P06, por lo que es posible decir que los parámetros de crecimiento que dan este resultado son: temperatura de depósito y precalentamiento a 350 °C por un periodo de 90 y 20 min respectivamente y para un tamaño de granos del orden de 400 nm. Cabe señalar que en la literatura, el rango de valores de fotocorriente obtenida para hematita pura fue de 0.200 mA/cm² a 1.23 eV vs RHE [55] a 0.800 mA/cm² a 1.23 eV vs RHE [56]. El valor de fotocorriente obtenido en este trabajo se encuentra dentro de este rango.

4.3 Obtención de las películas de vanadato de bismuto

Como se explicó en la sección 3.3, se requirieron varias soluciones, al hacer los depósitos mediante las soluciones precursoras 1, 2 y 3, los sustratos salían prácticamente limpios como se puede observar en la figura 46, donde se ilustra la apariencia típica de los sustratos después del depósito.

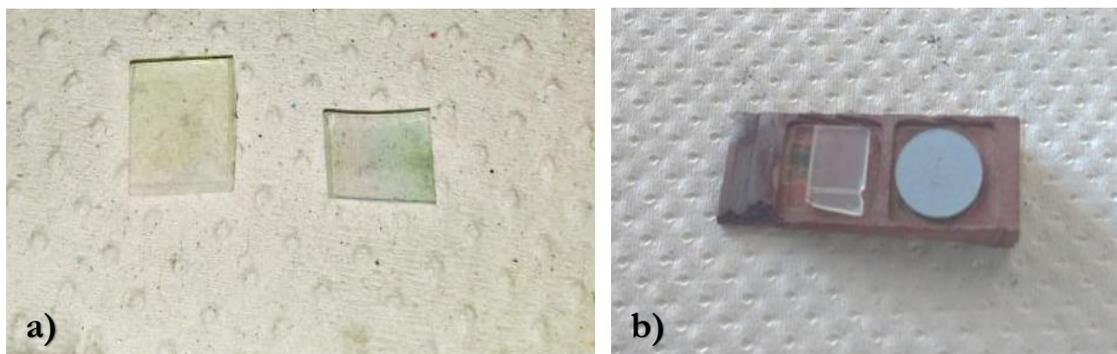


Fig. 46. a) Substratos de ITO resultantes del precursor con la solución 3, b) Substratos de ITO y cerámico resultantes de la solución 4.

Respecto a los crecimientos obtenidos del depósito, utilizando la solución precursora número 4, 0.203 mM de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol y 0.203 mM de NH_4VO_3 en agua destilada sobre sustratos de ITO y cerámicos para un rango de temperaturas de 100 a 550 °C se observó que se obtuvo un crecimiento favorable de material con buena adherencia en las regiones “frías” de las paredes del reactor, (Fig.47, zona I y zona III). Sin embargo, en la zona caliente del reactor (zona II, Fig.47) donde se encontraba el sustrato no se generó depósito alguno, tanto en el sustrato como en las paredes del reactor.

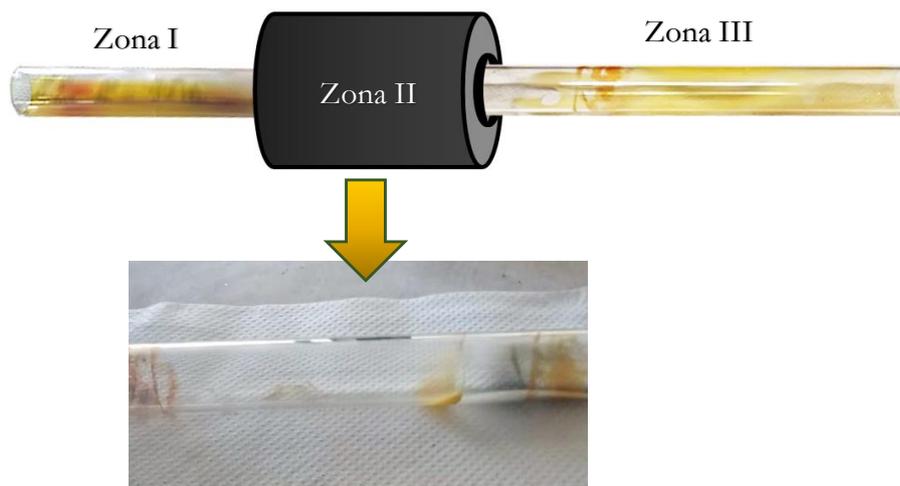


Fig. 47.. Tubo de cuarzo interno con 3 zonas: entrada del aerosol (zona I), zona caliente o de reacción (zona II) y salida del aerosol (zona III).

Como se menciona en el párrafo anterior, sobre las paredes del reactor ubicadas en la zona de reacción, cuya temperatura era la de depósito (Fig. 47, zona II) no presentaron crecimiento de material. El hecho de que la zona III presente depósito de material infiere que el material precursor logra pasar la zona de reacción, pero este no se deposita a temperaturas altas. La misma situación fue observada con el depósito sobre el sustrato cerámico conductor ($1.7 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), el cual tiene una alta porosidad y es un material rugoso (Fig.28). Sin embargo, el experimento mostró que el precursor elaborado se deposita a temperaturas bajas (Fig. 47, zona I y zona III).

Al realizar el depósito a temperatura ambiente utilizando el nuevo arreglo experimental descrito en la sección 3.3, las pruebas mostraron que se logra obtener depósito por este método con una buena adherencia del material al sustrato, especialmente sobre los sustratos cerámicos, ver Fig. 48. Con estos resultados se determinó que este nuevo método de depósito era adecuado.



Fig. 48. Pastillas Cerámicas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ después del depósito a temperatura ambiente por 4 horas.

Después de los depósitos las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico con una temperatura máxima en el rango de 550 a 800 °C por 1 h la apariencia típica de las películas después del tratamiento se muestra en la Fig.49.

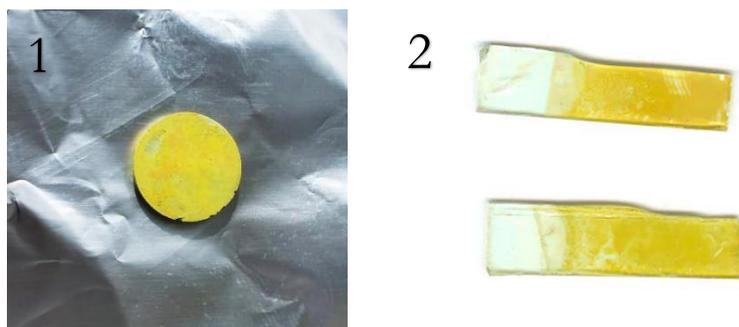


Fig.49. Pastilla Cerámicas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ después del tratamiento térmico (1), sustratos de ITO después del tratamiento térmico (2).

El estudio electroquímico de las películas de vanadato de bismuto fue realizado a través de la misma técnica que el de las películas de α -Fe₂O₃ descrito en detalles en la sección 3.4. La morfología de los materiales obtenidos y análisis elemental fueron realizados con el microscopio de barrido con electrones TESCAN VEGA 3 y con el módulo de EDS.

A continuación se presentan y analizan los resultados del estudio de caracterización de las películas de vanadato de bismuto obtenidas.

4.4 Caracterización de las películas de vanadato de bismuto.

Difracción de Rayos X

La obtención del recubrimiento de vanadato de bismuto (BiVO₄) sobre los sustratos cerámicos fue confirmada por el análisis de difracción de rayos X de los materiales sinterizados (Fig. 50 y 51). En la Fig.50 se presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido para la muestra M1 la cual fue formada con un tratamiento térmico de 550 °C por 1 hora. Conforme a los resultados de este análisis, además de la fase monoclinica de BiVO₄ se encontraron fases de Bi₂O₃ (Ref. Code 01-072-8203), Bi metálico (Ref. Code 01-071-4087) y Bi_{1.86}O_{5.02}Sb_{0.09}V_{0.84} (Ref. Code 98-010-9657)

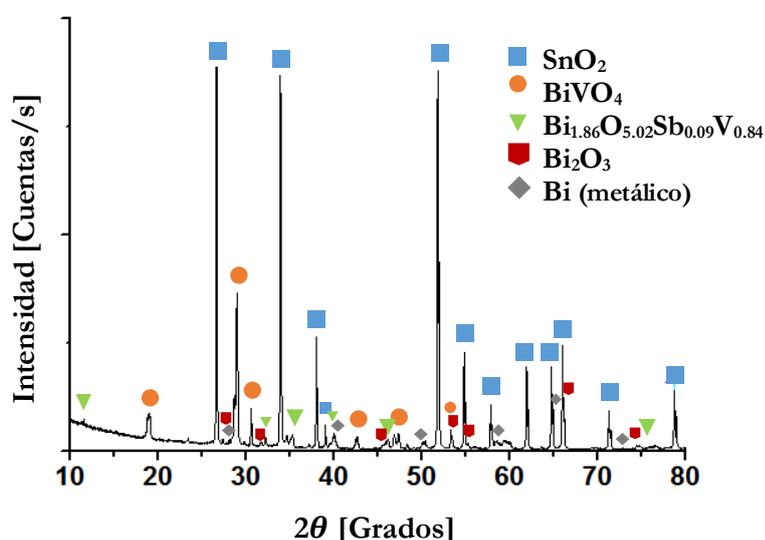


Fig. 50 Patrón de difracción de la película delgada de BiVO₄ crecida sobre un sustrato cerámico, después de un tratamiento térmico a 550C.

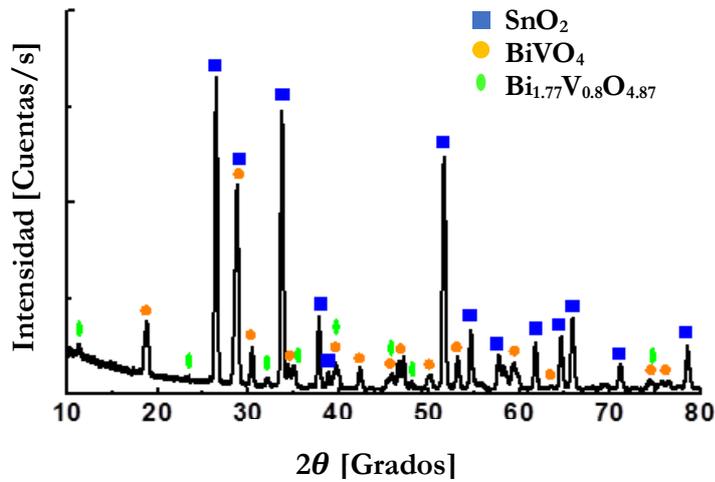


Fig.51. Patrón de difracción de la película delgada de BiVO_4 crecida sobre un sustrato de ITO.

La Fig.51 muestra el patrón de difracción obtenido para la muestra M3 formada después de un tratamiento térmico de 700 °C por 1 hora. Conforme a estos datos, en este material existen fases de SnO_2 (Ref. Code 01-077-3163), BiVO_4 (Ref. Code 00-014-0688) y $\text{Bi}_{1.77}\text{V}_{0.88}\text{O}_{4.87}$ (Ref. Code 01-075-9213).

Como se puede ver en las Fig.50 y Fig.51, ambos patrones de difracción muestran la existencia de fase monoclinica BiVO_4 . Sin embargo, las fases Bi metálico y Bi_2O_3 observadas para la muestra formada con tratamiento térmico a 550 °C (Fig.50) no se encuentran en el material formado a temperatura de 700 °C (Fig.51).

Estudio electroquímico

Para estimar las propiedades foto-catalíticas de las películas obtenidas de BiVO_4 se realizó la voltamperometría cíclica y los datos obtenidos se presentan en las Fig. 52-54. En estas gráficas se presentan los valores de la fotocorriente a 1.23 V vs. RHE para las películas con diferentes temperaturas del tratamiento térmico.

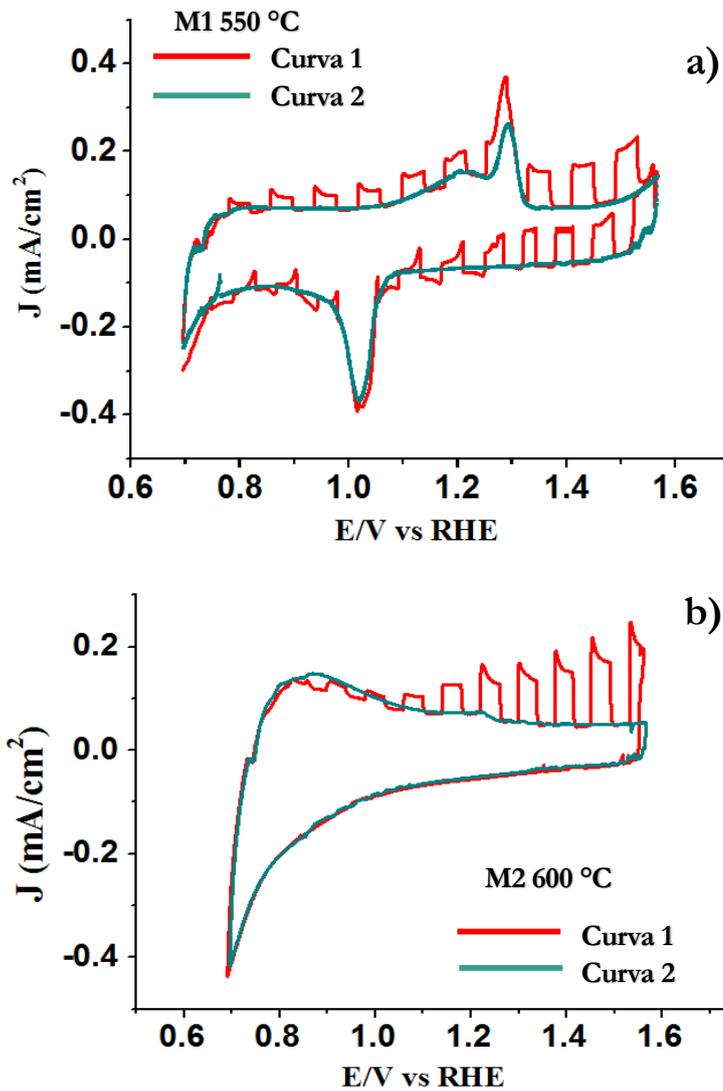


Fig. 52. Gráficas de Voltamperometría cíclica para películas de BiVO_4 depositadas sobre un sustrato cerámico de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ y formadas después de un tratamiento térmico de 550 (a) y 600 °C (b). La Curva 1 fue obtenida al incrementar el voltaje aplicado y al incidir luz azul del LED M45512 (455nm, Thorlabs) que pulsa con una frecuencia de 0.03 Hz; La curva 2 fue registrada en la oscuridad al disminuir el voltaje aplicado. La muestra fue inmersa en el electrolito de NaOH a 0.1M con pH = 12.65.

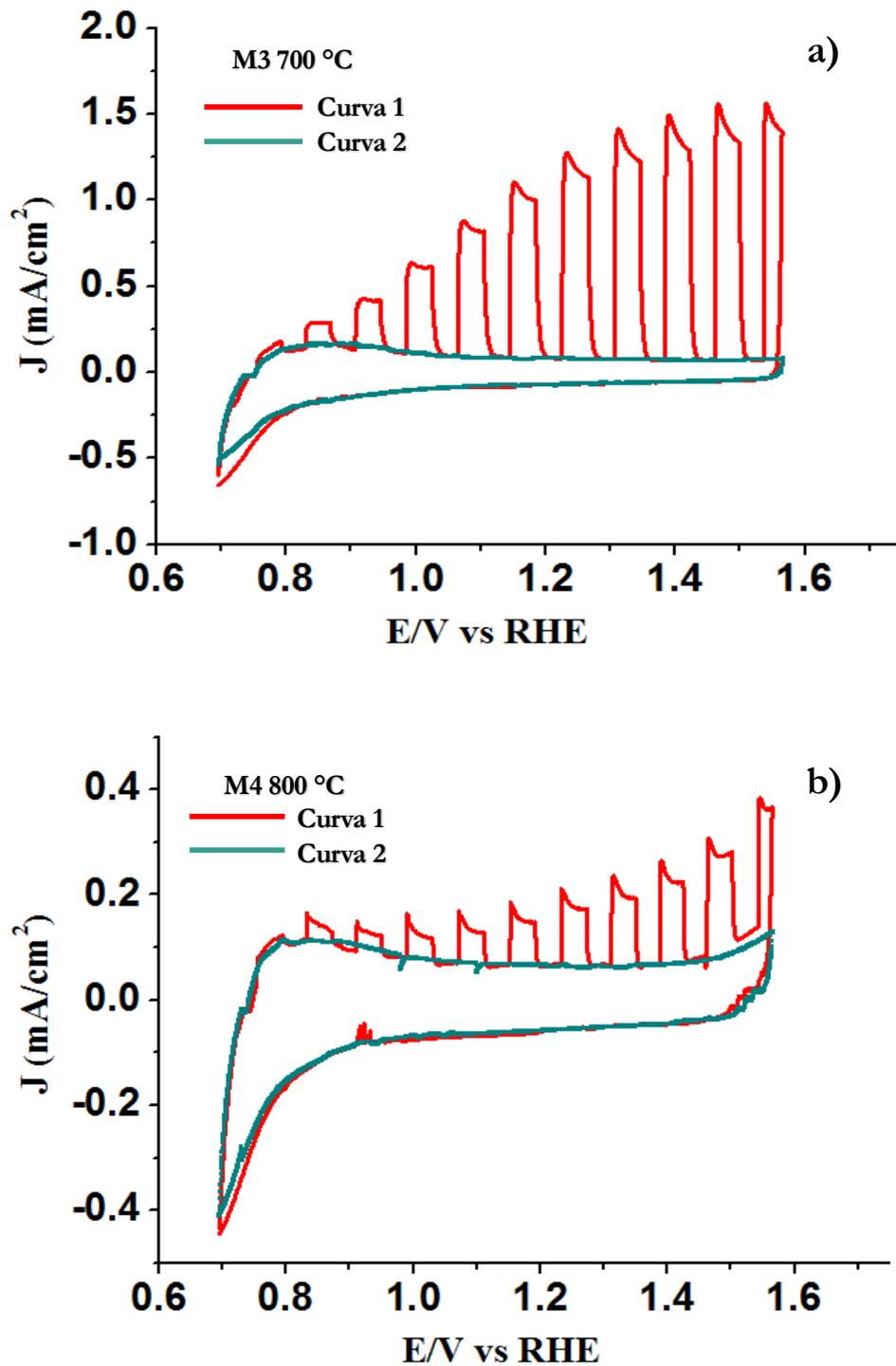


Fig. 53. Gráficas de Voltamperometría cíclica para películas de BiVO_4 depositadas sobre un sustrato cerámico de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ y formadas después de un tratamiento térmico de 700 (a) y 800 °C (b). La Curva 1 fue obtenida al incrementar el voltaje aplicado y al incidir luz azul del LED M45512 (455nm, Thorlabs) que pulsa con una frecuencia de 0.03 Hz. La curva 2 fue registrada en la oscuridad al disminuir el voltaje aplicado. La muestra fue inmersa en el electrolito de NaOH a 0.1M con pH = 12.65.

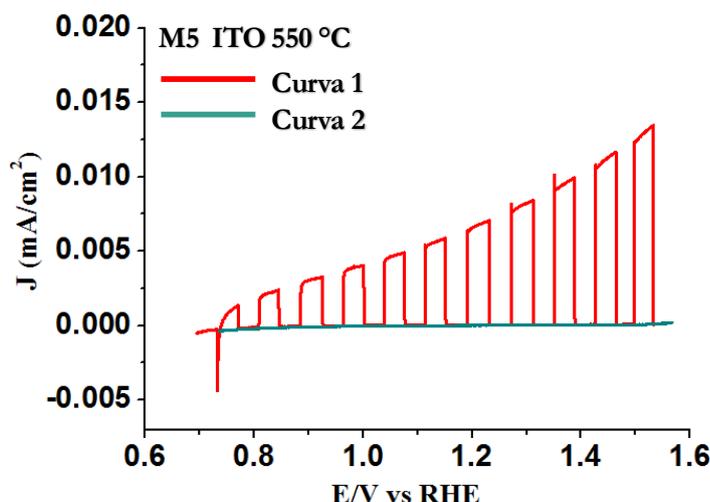


Fig. 54. Gráficas de Voltamperometría cíclica para una película de BiVO_4 depositada sobre un sustrato de ITO y formada después de un tratamiento térmico de $550\text{ }^\circ\text{C}$. La Curva 1 fue obtenida al incrementar el voltaje aplicado y al incidir luz azul del M45512 (455nm , Thorlabs) que pulsa con una frecuencia de 0.03 Hz ; La curva 2 fue registrada en la oscuridad al disminuir el voltaje aplicado. La muestra fue inmersa en el electrolito 0.1M de NaOH con $\text{pH}=12.65$.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de fotocorriente obtenidos para las películas de BiVO_4 depositados sobre sustratos cerámicos y sobre ITO. Considerando los datos presentados, es posible concluir que la fotocorriente es significativamente alta en las películas crecidas sobre sustratos cerámicos que de las crecidas sobre ITO. Por ejemplo, los valores de fotocorriente registrados a 1.23 V vs RHE para foto-electrodos formados en las mismas condiciones sobre cerámica (muestra M1) y sobre ITO (muestra M5) son 0.070 mA/cm^2 y 0.0075 mA/cm^2 respectivamente. La fotocorriente máxima (1.010 mA/cm^2 a 1.23 V vs. RHE) fue registrada para la película M3 depositada sobre un sustrato cerámico.

Tabla 6 Valores de fotocorriente para las películas de BiVO_4 crecidos a temperatura ambiente con el tratamiento térmico posterior.

Muestra	Material del sustrato	Tiempo de Depósito [min]	Temperatura de Tratamiento Térmico [$^\circ\text{C}$]	Fotocorriente a 1.23 V vs RHE [mA/cm^2]
M1	Cerámica	240	550	0.0700
M2	Cerámica	240	600	0.1050
M3	Cerámica	240	700	1.0100
M4	Cerámica	240	800	0.1500
M5	Vidrio con ITO	240	550	0.0075

Cabe resaltar que la mejor fotocorriente reportada en la literatura para BiVO_4 , no modificado, conforme a nuestro conocimiento es de 0.7 mA/cm^2 a 1.23 V vs. RHE bajo un simulador de luz visible 1.5G AM [54]. Además, la fotocorriente de 1 mA/cm^2 a 1.81 V vs. RHE bajo el LED azul Thorlabs M455L2 fue reportado en el estudio [57]. Así, el foto-electrodo obtenido en el presente trabajo muestra una fotocorriente más alta (1.01 mA/cm^2) a voltajes más bajos (1.23 V vs RHE) lo que muestra una importancia del porque continuar el desarrollo de foto-electrodos crecidos sobre un substrato cerámico. Hasta donde se conoce al estudiar la literatura, foto-electrodos de BiVO_4 crecidos sobre substratos cerámicos no ha sido reportado anteriormente.

Las curvas de voltamperometría cíclica registradas para las películas depositadas sobre el substrato cerámico y formadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig.52a) contienen picos cercanos a 1.3 V (donde el potencial crece) y a 1 V (donde el potencia disminuye). La naturaleza de estos picos no es clara en su totalidad. Sin embargo, es posible suponer que están relacionados con la existencia de la fase de Bi metálico en la capa del recubrimiento (ver datos de DRX en Fig.50) lo que puede generar una reacción química en la superficie del electrodo durante del registro de la curva de voltamperometría cíclica y resultar en la presencia de estos picos.

Para las películas formadas a temperaturas más altas ($600, 700$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$) los picos no se observan (Fig.52b, 53 y 54). Como vemos en la Fig.51, la fase del Bi metálico no se detecta para la muestra con un tratamiento a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Probablemente, las temperaturas más altas resultan en la vaporización del Bi metálico o en la difusión dentro del substrato cerámico.

El método de depósito de materiales foto-catalíticos sobre substratos cerámicos aplicados en esta investigación pertenece a la técnica “host-guest” [53]. En la literatura existen publicaciones donde esta técnica fue usada para formar películas foto-catalíticas sobre substratos nanoestructurados. Sin embargo, el uso de cerámica de SnO_2 como substrato para una película foto-catalítica es una forma más económica y más simple para su fabricación. Lo anterior permite concluir que depositar BiVO_4 sobre substratos cerámicos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ es una alternativa viable y eficiente.

Microestructura

Para comparar la morfología de la capa foto-catalítica de los materiales fueron tomadas micrografías de la superficie de las películas obtenidas y se realizó el estudio EDS. Estos datos, para las muestras de BiVO_4 crecidas en substratos cerámicos y de ITO, se presentan en las Figuras 55-62.

Las micrografías muestran que la morfología del recubrimiento de BiVO_4 varía con el tipo de substrato y la temperatura del tratamiento térmico. Por ejemplo, el recubrimiento de BiVO_4 formado sobre los substratos cerámicos contiene grietas que aumentan al incrementar la temperatura del tratamiento térmico (ver imágenes (a) en Fig. 55, 57, 59 y 61). Además, al aumentar la temperatura se forman aglomeraciones de BiVO_4 en forma de “islas” en la superficie del material (incisos (a) en las Fig. 57, 59 y 61). La conclusión de que las “islas” son de BiVO_4 , fue realizada en base al análisis de EDS (Fig. 56, 58, 60 y 62) que muestran que el porcentaje de átomos de Bi y V es casi igual, lo cual es de esperarse para BiVO_4 .

Debajo de estas islas crecen redes de granos de BiVO_4 que cubren la superficie de la cerámica, ver por ejemplo el área 333 en la Fig.58. Con base a esto es posible concluir que el recubrimiento de BiVO_4 en la superficie del substrato se forma con diferentes multicapas. Probablemente, esto es causado por el relieve rugoso del substrato cerámico. Las temperaturas relativamente altas del tratamiento térmico también son un factor favorable para el crecimiento de estas islas.

En el caso de BiVO_4 crecido sobre los substratos de ITO (Fig. 61), es posible ver que la película tiene aglomeraciones de BiVO_4 separadas por ITO sin recubrimiento. Esta conclusión fue confirmada por el análisis EDS que muestra la concentración de átomos de Bi y V en diferentes partes del foto electrodo (Fig. 62).

La razón por la cual el desempeño foto-catalítico del foto-electrodo formado sobre ITO es bajo, es debido a que un alto porcentaje (alrededor del 30%) de su superficie no este cubierta por vanadato de bismuto (Fig.62).

La capa de BiVO_4 formada sobre un substrato cerámico permite la penetración del recubrimiento dentro del substrato al ser lo suficientemente poroso. Como se ve desde la Fig. 65 que presenta un mapeo EDS de la distribución de Bi (Fig. 63b), V (Fig. 63c), Sn (Fig.63d) por volumen del substrato, la capa de BiVO_4 es alrededor 10 micrómetros. Los átomos de Bi, V se localizan generalmente cerca de la superficie del substrato.

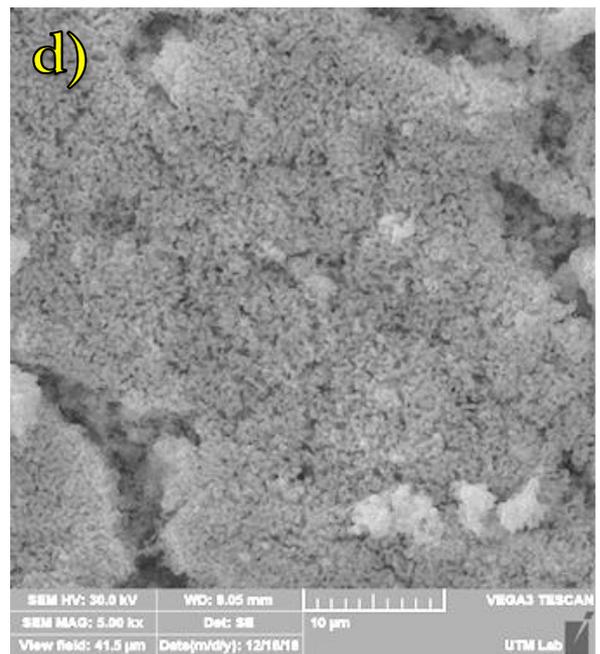
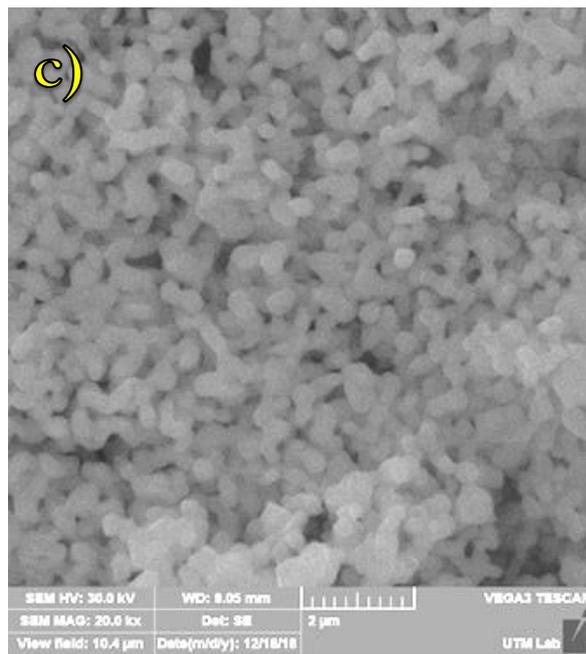
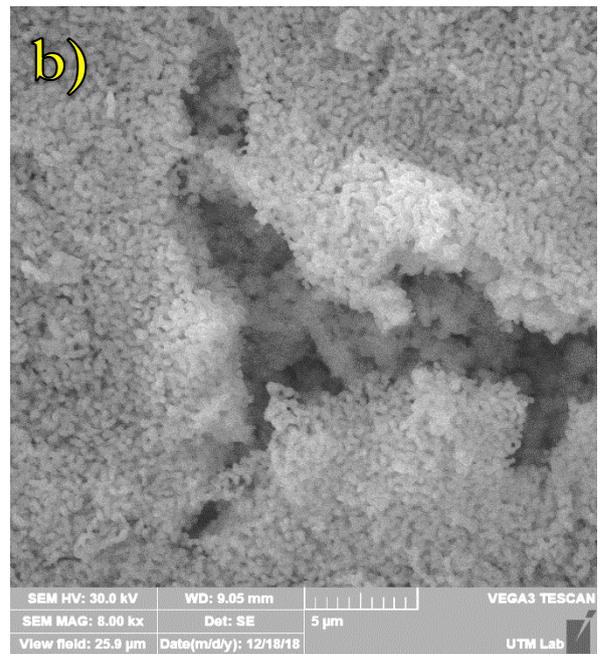
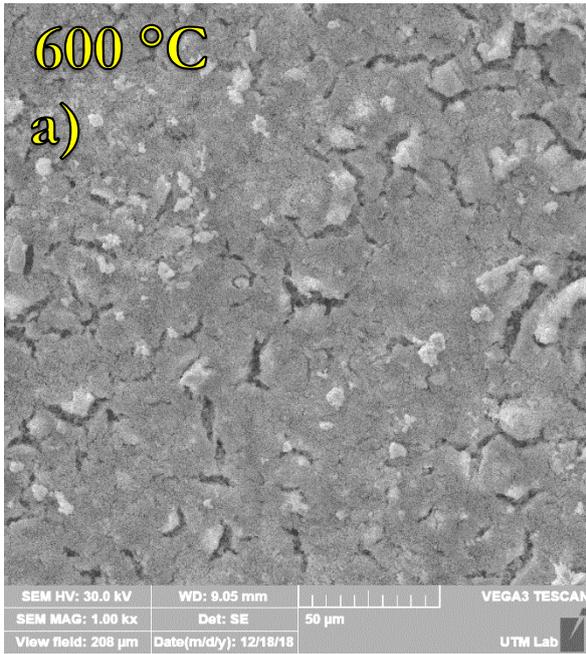
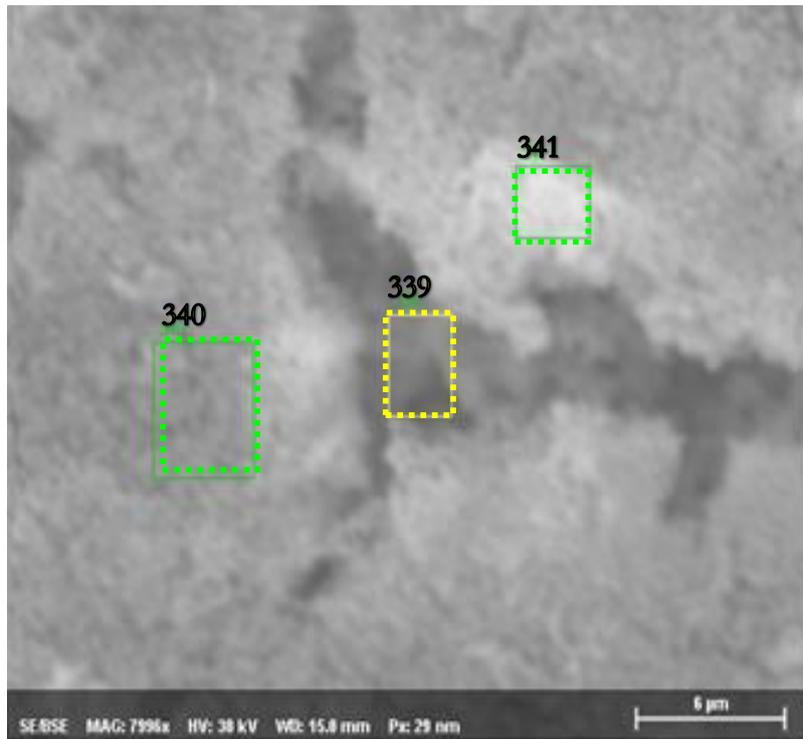


Fig. 55. Imágenes SEM de la película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de 600 °C, a) micrografía a 1 mil magnificaciones, b) 8 mil magnificaciones, c) 20 mil magnificaciones y d) 5 mil magnificaciones.



Concentración Atómica [%]

Spectrum	O	V	Sn	Bi
341	62.91	14.25	13.17	9.67
340	47.88	21.17	15.23	15.72
339	53.93	7.02	34.69	4.36
Mean	54.90	14.15	21.03	9.92
Sigma	7.56	7.07	11.87	5.68
SigmaMean	4.37	4.08	6.85	3.28

Fig. 56. Datos de análisis EDS de la película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de 600°C en donde se mide la concentración atómica en diferentes lugares de la muestra, marcados como 339, 340, 341. La imagen presente y la mostrada en la fig.55b presentan el mismo lugar en la muestra.

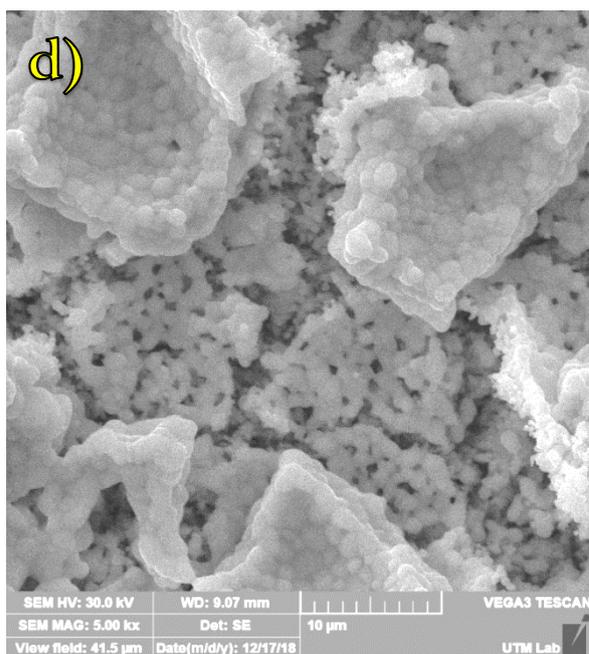
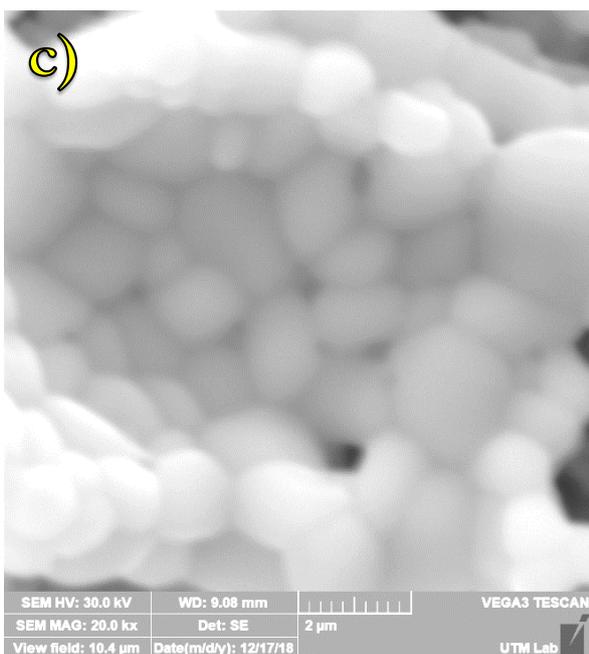
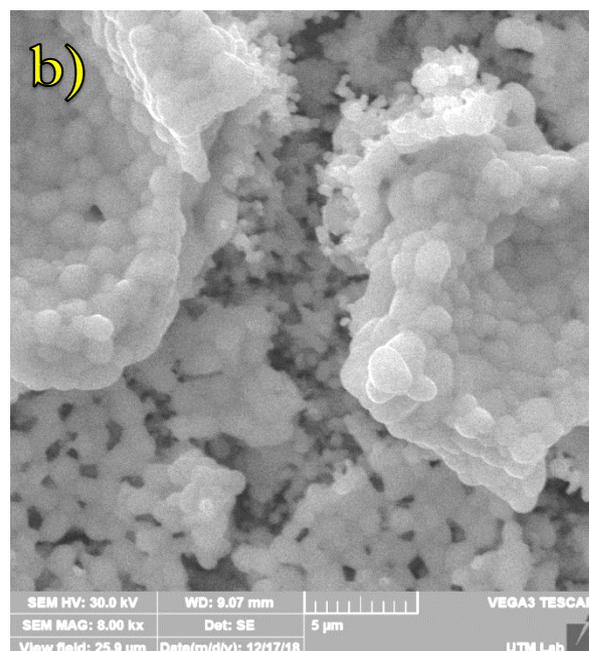
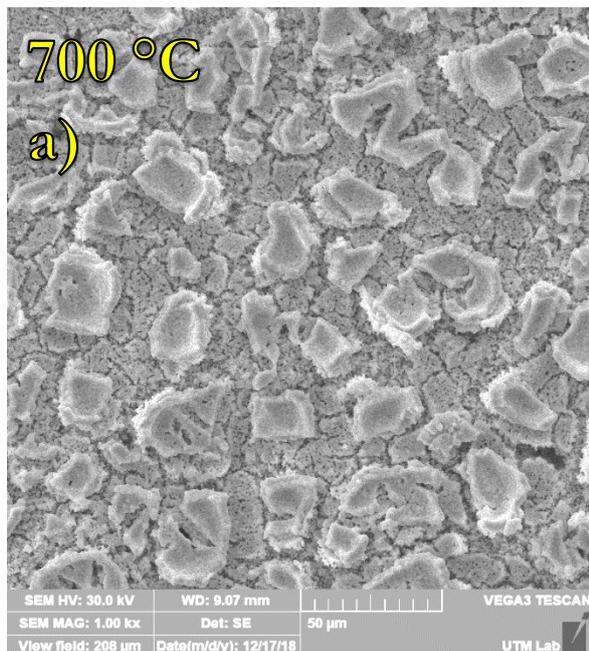
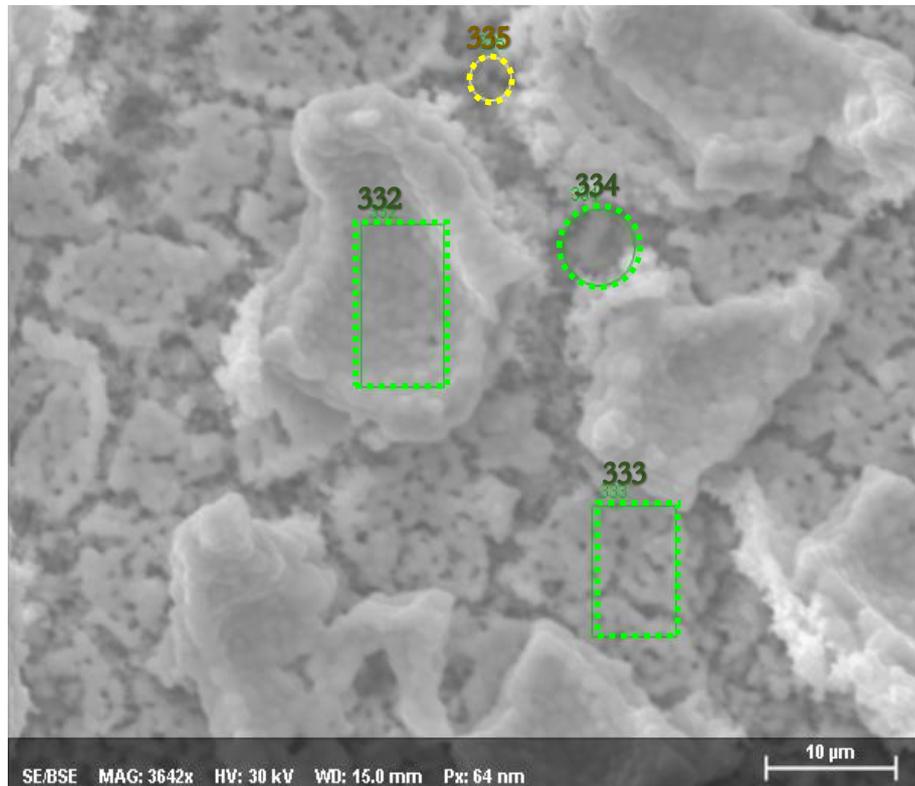


Fig. 57. Imágenes SEM de la película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de 700 °C, a) micrografía a 1 mil magnificaciones, b) 8 mil magnificaciones, c) 20 mil magnificaciones y d) 5 mil magnificaciones.



Concentración Atómica [%]

Spectrum	O	V	Sn	Bi
334	62.34	2.76	32.92	1.98
332	46.58	29.26	0.34	23.81
333	52.96	12.07	26.08	8.90
335	62.83	3.77	30.90	2.50
Mean	56.18	11.96	22.56	9.30
Sigma	7.84	12.26	15.09	10.17
SigmaMean	3.92	6.13	7.54	5.09

Fig. 58. Datos de EDS análisis de película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de $700\text{ }^\circ\text{C}$, en donde se mide la concentración atómica en diferentes lugares de la muestra, marcados como 332, 333, 334 y 335. La imagen presente y la mostrada en Fig.57d presentan el mismo lugar en la muestra.

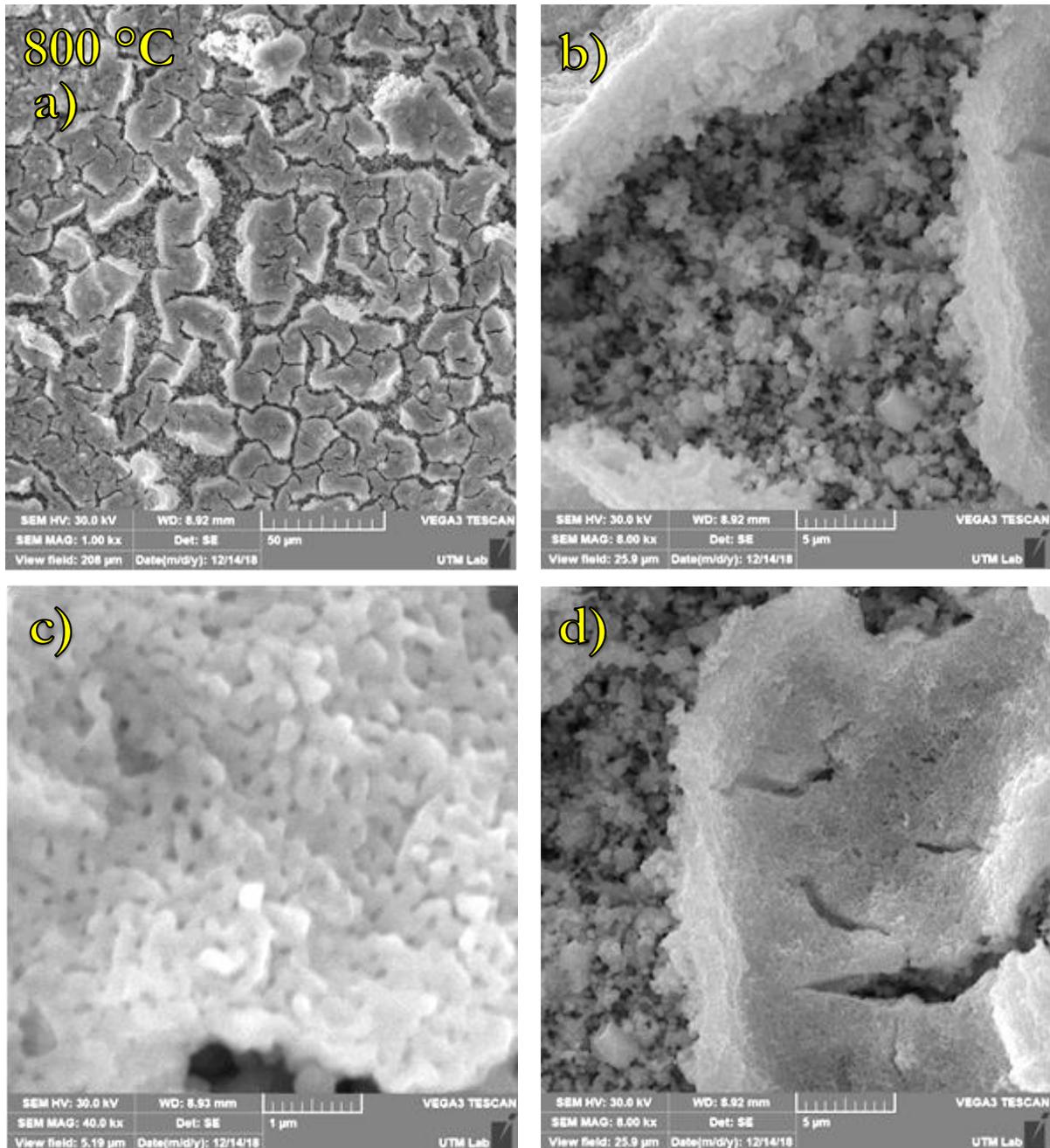
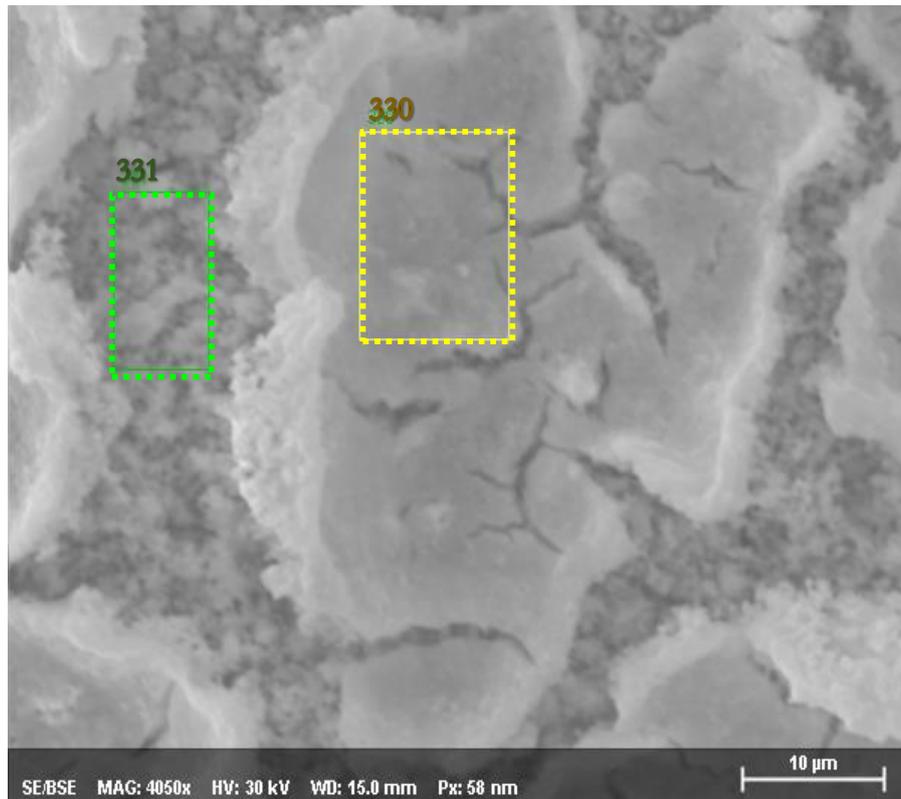


Fig.59. Imágenes SEM de la película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$, a) micrografía a 1 mil magnificaciones, b) 8 mil magnificaciones, c) 40 mil magnificaciones y d) 8 mil magnificaciones en otra zona de la muestra.



Concentración Atómica [%]

Spectrum	O	V	Sn	Sb	Bi
331	48.67	2.48	43.86	3.37	1.63
330	37.51	18.27	24.45	1.38	18.39
Mean	43.09	10.37	34.15	2.38	10.01
Sigma	7.89	11.17	13.72	1.40	11.85
SigmaMean	5.58	7.90	9.70	0.99	8.38

Fig. 6o. Datos de EDS análisis de película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$, en donde se mide la concentración atómica en diferentes lugares de la muestra, marcados como 330, 331. La imagen presente y la mostrada en Fig.59d presentan el mismo lugar en la muestra.

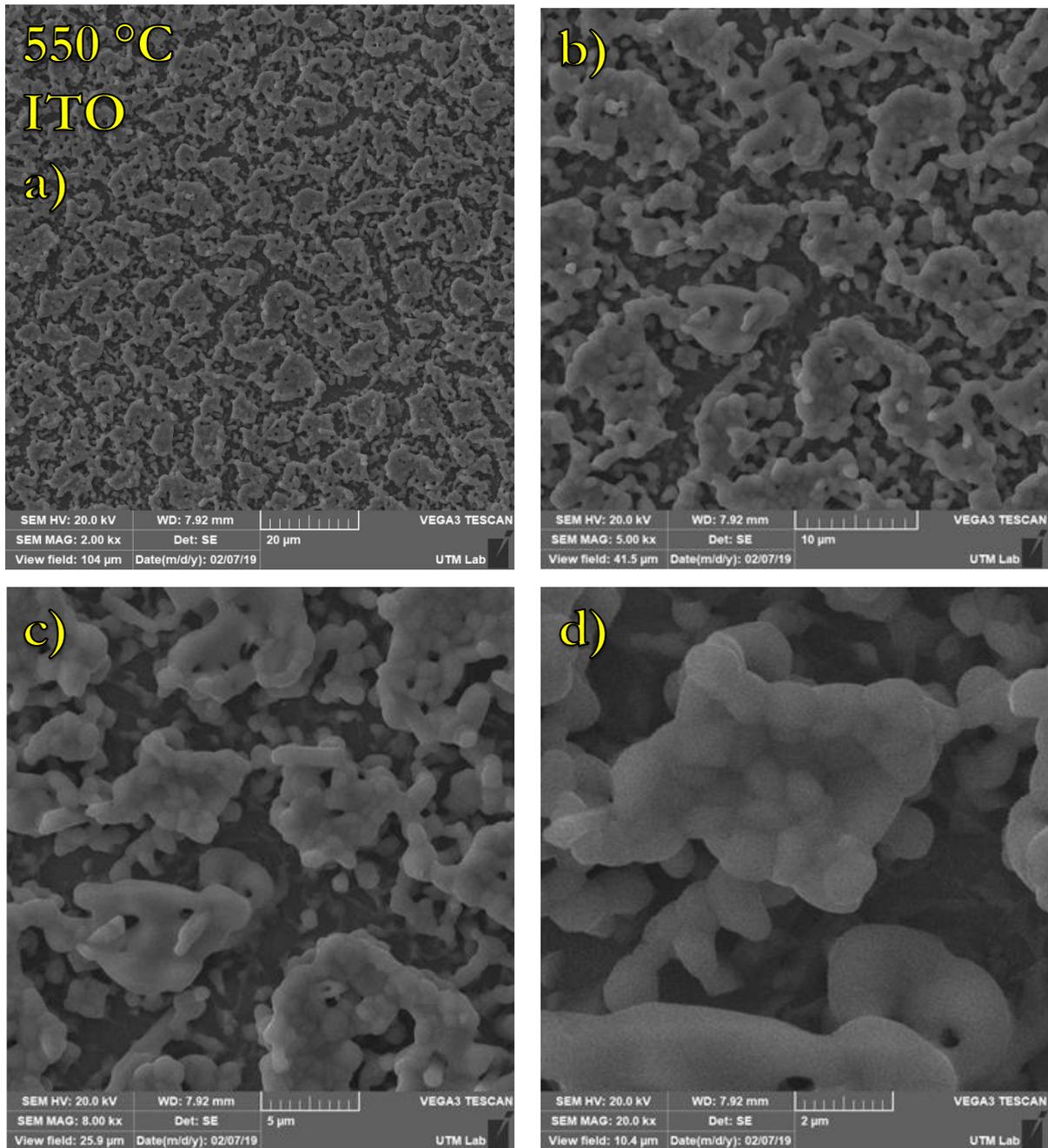
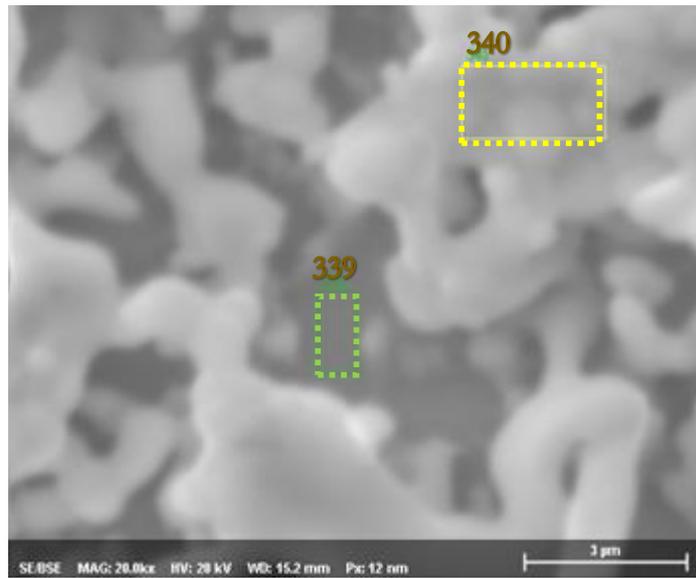


Fig. 61. Imágenes SEM de la película de BiVO_4 con un tratamiento térmico de 550 °C para un sustrato de ITO, a) micrografía a 2 mil magnificaciones, b) 5 mil magnificaciones, c) 8 mil magnificaciones y d) 20 mil magnificaciones.



Concentración Atómica [%]

Spectrum	V	In	Sn	Bi
340	54.84	0.68	0.63	43.86
339	13.95	70.65	9.67	5.72
Mean	34.40	35.66	5.15	24.79
Sigma	28.91	49.48	6.39	26.96
SigmaMean	20.44	34.99	4.52	19.07

Fig. 62. Datos de EDS análisis de película de BiVO_4 depositados sobre ITO con un tratamiento térmico de 550 °C, en donde se mide la concentración atómica en diferentes lugares de la muestra, marcados como 339, 340.

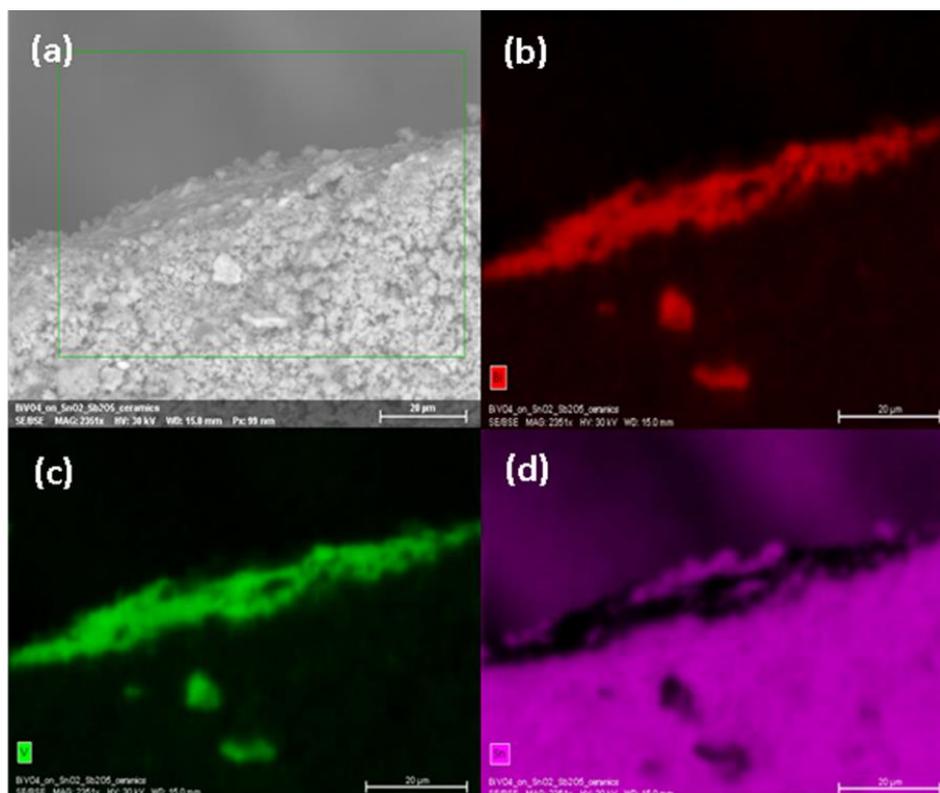


Fig. 63. Mapeo EDS para la sección transversal de un foto-electrodo de BiVO_4 depositado en un sustrato cerámico.

El estudio realizado permite concluir que el recubrimiento foto-catalítico crecido sobre los sustratos cerámicos tiene una fotocorriente mucho más alta que el crecido sobre ITO (Tabla 6). El mejor desempeño foto-electroquímico de BiVO_4 crecido sobre cerámica $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ puede estar relacionado a una mejor absorción de la luz solar por la superficie del foto-ánodo obtenido gracias al relieve rugoso del sustrato formado desde la cerámica de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Además, la porosidad del sustrato permite crear una capa foto-catalítica no solo a su superficie sino también al volumen del sustrato cerámico el cual está cerca de la misma. En este caso, los granos conductivos de cerámica están cubiertos por BiVO_4 y forman una red conductiva en volumen del foto-electrodo. El grosor de la capa foto-catalítica formada por los granos cerámicos cubiertos por BiVO_4 puede ser del orden de micrómetros y el grosor del recubrimiento de BiVO_4 para cada grano es mucho más delgado. Esta arquitectura permite formar capas foto-catalíticas gruesas sin sacrificar la longitud de difusión del electrón en BiVO_4 . En el caso del ITO, la superficie del sustrato es mucho más plana y su pobre recubrimiento de BiVO_4 se debe mayormente a la superficie de este, la cual es poco porosa. Esto se refleja en una deficiente absorción de la radiación para el vanadato de bismuto formado sobre ITO, al contrario de los sustratos cerámicos.

La mejor fotocorriente (1.010 mA/cm^2 a 1.23 V vs RHE) la mostró la película con la morfología del material presentada en la Fig. 57, la cual fue crecida a temperatura ambiente por 240 min con un tratamiento térmico de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conclusiones generales

1. Se realizó el crecimiento y estudio de películas delgadas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formadas sobre sustratos de vidrio cubiertos con ITO por la técnica de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AA-CVD) para temperaturas de depósito en un rango de 200 a 500 °C y con un tratamiento térmico posterior a 550 °C.
2. Fue encontrado que entre las películas de hematita, aquellas obtenidas para una temperatura de depósito y precalentamiento de 350 °C poseen la fotocorriente más alta, igual a 0.340 mA/cm² a 1.23 V vs RHE.
3. Se encontró también que el tamaño de grano en las películas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disminuye con el aumento de temperatura de depósito aplicado en el rango de 300-500 °C.
4. Fueron obtenidas películas de BiVO₄ crecidas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio cubiertos por ITO y sobre sustratos cerámicos de SnO₂-Sb₂O₅ a través de la técnica de depósito por aerosol y con un tratamiento térmico posterior a temperaturas 550, 600, 700 y 800 °C.
5. Se encontró que el recubrimiento de BiVO₄ formado sobre sustratos cerámicos posee la fotocorriente más alta, contrario a las películas de BiVO₄ crecidas sobre sustratos de vidrio con ITO, este resultado se relaciona con la porosidad de la cerámica que permite formar la capa foto-catalítica en la profundidad del sustrato y por su relieve rugoso.
6. Para las películas de BiVO₄ formados sobre sustratos de vidrio con ITO y las crecidas sobre sustratos cerámicos en las mismas condiciones, un depósito a 27 °C y con un tratamiento térmico posterior a 550 °C, la fotocorriente alcanza 0.070 mA/cm² y 0.0075 mA/cm² a 1.23V vs RHE bajo la luz LED M45512 (455nm, Thorlabs) respectivamente.
7. El foto-electrodo de BiVO₄ formado sobre el sustrato cerámico con un tratamiento térmico a 700°C muestra una densidad de fotocorriente de 1.010 mA/cm² a 1.23V vs RHE bajo la luz LED M45512 (455nm, Thorlabs) que supera el valor reportado en la literatura [57] para foto-electrodos de BiVO₄ nanoestructurados.
8. El valor de la fotocorriente en las películas de BiVO₄ crecidas sobre sustratos cerámicos depende fuertemente de la temperatura aplicada del tratamiento térmico y a 1.23 V vs RHE alcanza 0.070 mA/cm² para 550 °C, 0.105 mA/cm² para 600 °C, 1.010 mA/cm² para 700 °C y 0.150 mA/cm² para 800 °C.
9. El uso de cerámica como sustrato para el depósito de películas foto-catalíticas resulta en un aumento significativo de la fotocorriente del foto-electrodo y puede ser un camino prometedor para preparar foto-electrodos relativamente económicos de gran superficie.
10. El hardware del módulo de control de potencia desarrollado y construido en el presente trabajo funciona correctamente y permite cambiar la temperatura en el reactor en el rango de 100-600 °C con una velocidad de calentamiento/enfriamiento entre 3 y 50 °C/min y variaciones máximas de temperatura fija +/- 0.5 °C durante el depósito.

Trabajos a futuro

Sería interesante obtener películas de BiVO_4 sobre sustratos cerámicos por otras técnicas de depósito, por ejemplo como spin coating, estudiarlos y comparar con las películas obtenidas en esta investigación. Se planea investigar cómo influye el tratamiento térmico para diferentes atmosferas, tales como nitrógeno o en vacío, a las propiedades foto-catalíticas de las películas de BiVO_4 y de hemetita depositadas sobre ITO y sobre sustratos cerámicos.

Referencias

1. McNeill, J. (2010). *Contaminación: Combustibles fósiles*. De Índice Documentos Sitio web: <http://docum.x10.mx/nat/contaminacion.htm#>
2. Chamizo, A. & Garritz, A. (1995). *Química terrestre*. De Fondo de cultura económica Sitio web: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/097/htm/quimicat.html>
3. Dudley, B. (2014). *BP Statistical Review of World Energy June 2014*. De British Petroleum Sitio web: http://www.bp.com/content/dam/bp-country/de_de/PDFs/brochures/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf
4. García Colín-Scherer, L. (Enero 20, 2011). *En 20 años México agotará sus reservas de petróleo: UAM*. De Universidad Autónoma Metropolitana Sitio web: <http://noticias.universia.net.mx/en-portada/noticia/2011/01/20/782210/20-anos-mexico-agotara-reservas-petroleo-uam.html>
5. Goswami Y. (2007). *Advances in Solar Energy An Annual Review of Research and Development*. Boulder, CO, USA: Earthscan.
6. Archer, M. D, & Nozik, A. J. (2008). *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion* (3ª ed.). Londres, Inglaterra: Imperial Collage Press.
7. Krol, R. Liang, Y. & Schoonman J. (Marzo 2008). *Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides*. Journal of Materials Chemistry, 20, 2311–2320 pp.
8. Mascaro, L. H. et al. (2015). *One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode*. Journal of Solid State Electrochemistry, 19, pp. 31–35.
9. Bondarchuk, A. et. al. (2017). *Vacuum-annealing induces sub-surface redox-states insurfactant-structured α -Fe₂O₃ photoanodes prepared by ink-jetprinting*. Applied Catalysis B: Environmental, 211, 289–295 pp.
10. Archana, P. S. Shan, Z. Pan, S. Gupta, A. (Enero 2016). *Photocatalytic water oxidation at bismuth vanadate thin film electrodes grown by direct liquid injection chemical vapor deposition method*. International journal of hydrogen energy, 30, 1-11 pp.
11. Dixon, A. Y Leslie, J. E. (1979). *Solar Energy Conversion: An Introductory Course* (5ta ed., Vol. 1). Ontario, Canada: Pergamon Press, pp. 9-10.
12. Kumar, A. (s.f.). *A report on Solar Energy*. Seminars Only. De: <http://www.123seminaronly.com/Seminar-Reports/031/46734457-Solar-Energy.docx>
13. s.a. (Junio 2006). *Guía de la Energía Solar*. Madrid Solar, 1, 20-33 pp.

14. Van Sark, W. Meijerink, A. & Schropp, R. E. (Marzo 2016). *Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles*. Energy Engineering, 51, 978-953 pp.
15. C. Riordan & R. Hulstrom. (s.f.). *What Is an Air Mass 1.5 Spectrum?* Solar Energy Research Institute, 1085-1086 pp.
16. 4. Lewis, N. S. (Abril 2005). *Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization*. Junio 2017, de Office of Science, US Department of Energy De:
http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf.
17. Abe, R. (Febrero 2011). *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 11, 79–209 pp.
18. Pavplov, P. V. (1985). *Física del Estado Sólido*. Moscú, Rusia: Editorial MIR Moscú.
19. Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed., Vol. 1, pp. 185-187). Berkeley, California: John Wiley & Sons, Inc.
20. Albella J. M. (s.f.). *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*. Madrid España: Addison-Wesley.
21. Tsoulfanidis, N. (1995). *Measurement and Detection of Radiation*. Missouri, USA: Taylor & Francis.
22. Franco D. (Diciembre, 2012). *El Hidrógeno y sus Aplicaciones Energéticas*. Montcada Reixac: Instituto la Ferrería.
23. Caceres, G. (Diciembre, 2011). *Temas Selectos de Química II*. Yucatán, México: Colegio de Bachilleres del Estado de Yucatán.
24. Zhou, Y. Vuille, K. Heel, A. Probst, B. Kontic, R. & Patzke, G. (Diciembre 2009). *An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate*. Applied Catalysis A: General, 375, 140-148 pp.
25. Kleperis, J. & Linkov, V. (Octubre, 2012). *Electrolysis*. Croacia: InTech.
26. Guillén, J. C. (Mayo 2012). *Electrólisis del Agua*. s.f., de WordPress. De:
<https://quimicabatx2011.wordpress.com/2012/05/06/electrolisis-del-agua/>
27. Huang, Z. Pan, L. Zou, J. Zhang, X & Wang, L. (2014). *Nanostructured Bismuth Vanadate-Based Materials for Solar-Energy-Driven Water Oxidation: A Review on Recent Progress*. Nanoscale, 6, 14044-14063 pp.

28. Nowotny, T. & Sorrell M. R. (2002). *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy*. Materials-related aspects. International Journal of Hydrogen Energy, 27, 995-998 pp.
29. Surowiec, Z. et. al. (2010, 06). *The Synthesis and Properties of High Surface Area Fe₂O₃ Materials*. Acta Physica Polonica A, 119, 18-21.
30. Al-Kuhaili, M. et. al. (2012, 04). *Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron*. Journal of Alloys and Compounds, 521, 178-182.
31. Chai, C.C. Peng, J. Yan, B.P. (Febrero 1996). *Characterization of α -Fe₂O₃ thin films deposited by atmospheric pressure CVD onto alumina substrates*. Sensors and Actuators B, 34, 412-416 pp.
32. Mountapmbeme, P. M, Tian, Z., Vieker, H., & Kohse-Höinghaus, K. (2013). *Pulsed-spray evaporation CVD synthesis of hematite thin films for catalytic conversion of CO*. Surface & Coatings Technology, 230, 59–65.
33. Cha, H. G. et. al. (Octubre 2008). *Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 517, 1853–1856 pp.
34. Osakaa, S. et. al. (Diciembre 2016). *Unpredicted surface termination of α -Fe₂O₃ (0001) film grown by mist chemical vapor deposition*. Surface Science, 660, 9-15.
35. Lee, E. T. Kim, B. Jang, G. (1999). *Characterization of α -Fe₂O₃ thin films processed by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*. Thin Solid Films, 341, 73-78 pp.
36. Archana, P. S. Shan, Z. Pan, S. Gupta, A. (Enero 2016). *Photocatalytic water oxidation at bismuth vanadate thin film electrodes grown by direct liquid injection chemical vapor deposition method*. International journal of hydrogen energy, 30, 1-11 pp.
37. Bondarchuk, A. N. Marken, F. Peter, L. M. Rymansaib, Z. Irvani, P. (Diciembre 2016) *Preparation of the BiVO₄ film photoelectrode by a printer*. VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, Dnepropetrovsk National University, 265-266 pp.
38. Alarcón-Llado, E. Chen, L. Hettick, M. Mashouf, N. Lin, Y. Javeyacd, A. Ager, J. W. (Noviembre 2014). *BiVO₄ thin film photoanodes grown by chemical vapor deposition*. Phys.Chem.Chem.Phys. 16, 1651-1657 pp.
39. Archana, P. S., Shan, Z., Pan, S., & Gupta, A. (2017). *Photocatalytic water oxidation at bismuth vanadate thin film electrodes grown by direct liquid injection chemical vapor deposition method*. International Journal of Hydrogen Energy, 42(12), 8475–8485.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.113>
40. Brack, P. Sagu, J. S. Peiris, N. McInnes, A. Senili, M. Wijayantha, U. Marken, F. Selli, E. (Enero 2015). *Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties*. Chemical Vapor Deposition, 20, 1-5 pp.

41. Choy, K.L. (Noviembre 2001). *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, 48, 57–170 pp.
42. Pierson, H. O. (1999). *Fundamentals of Chemical Vapor Deposition. A Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)* 36-50 pp. New York, USA: Noyes Publications
43. Stringfellow, G. B. (1984). *A Critical Appraisal of Growth Mechanism in MOVPE*. Journal of Crystal Growth, 68, 111-122 pp.
44. Goldstein, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3th ed., Vol. 233, pp. 21-29). New York, New York: Plenum Publishers
45. s.a. (Agosto 2017). *What is Electron Microscopy?* de John Innes Centre. De: https://www.jic.ac.uk/microscopy/intro_EM.html
46. Cullity, B. (1977). *Elements of X-Ray Diffraction* (2nd ed., Vol. 201, pp. 81-88). Notre Dame, Indiana: Addison-Wesley Publishing Company.
47. Mabbott, G. A. (1983). *An introduction to cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Education, 60(9), 697. DOI: 10.1021/ed060p697
48. Gosser Jr, D. K. (1993). *Cyclic Voltammetry*. New York: VCH.
49. López, C. I. (2019). *Desarrollo de un sistema de depósito y crecimiento de películas de hematita con la técnica de depósito por vapores químicos*. (Tesis de licenciatura en ingeniería en Física Aplicada) Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajuapán de León, Oaxaca, México
50. Bondarchuk, A. N., Glot, A. B., & Velasco, A. R. (2018). *Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO₂*. Ceramics International, 44(7), 7844–7850.
51. Barbour, L. J., Belfield, S. J., Junk, P. C., & Smith, M. K. (1998). *Bidentate Nitrogen Base Adducts of Bismuth(III) Nitrate*. Australian Journal of Chemistry, 51(4), 337.
52. Chen, X. Y., Zhang, Z. J., & Lee, S. W. (2008). *Selective solution-phase synthesis of BiOCl, BiVO₄ and δ-Bi₂O₃ nanocrystals in the reaction system of BiCl₃-NH₄VO₃-NaOH*. Journal of Solid State Chemistry, 181(1), 166–174.
53. Luan, X., Jiang, J., Yang, Q., Chen, M., & Zhang, M. (2015). *Facile synthesis of bismuth oxide nanoparticles by a hydrolysis solvothermal route and their visible light photocatalytic activity*. Environmental Engineering and Management Journal, 14(3), 703–707.
54. Kim, J. H., & Lee, J. S. (2014). *BiVO₄-Based Heterostructured Photocatalysts for Solar Water Splitting: A Review*. Energy and Environment Focus, 3(4), 339–353.
55. Rangaraju, R. R., Panday, A., Raja, K. S., & Misra, M. (2009). *Nanostructured anodic iron oxide film as photoanode for water oxidation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(13), 135303.

56. Wang, L., Hu, H., Nguyen, N. T., Zhang, Y., Schmuki, P., & Bi, Y. (2017). *Plasmon-induced hole-depletion layer on hematite nanoflake photoanodes for highly efficient solar water splitting*. *Nano Energy*, 35, 171–178.
57. Grombonia, L. Coelho, D. Mascaro, L H. Marken A.P. (2017), *Enhancing activity in a nanostructured BiVO₄ photoanode with acoating of microporous Al₂O₃*, *Applied Catalysis B: Environmental* 200 133–140.