



OAXACA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**Influencia del tiempo de depósito a la respuesta fotocatalítica de
fotoelectrodos de hematita crecidos por MO-CVD sobre cerámica a base
de SnO₂.**

TESIS

Para obtener el grado de
Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

Andrés Martínez López

Director de tesis

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Co-director de tesis

Dr. Olexandr Bondarchuk

Huajuapán de León, Oaxaca, Agosto de 2022

Dedicatoria

Este trabajo de tesis está dedicado a mi madre, quien por durante 27 años de mi vida fue mi más grande ejemplo a seguir y lo seguirá siendo por el resto de mi vida, gracias por todo mamá.

Bendiciones donde quiera que te encuentres...

En memoria de Imelda López Carrada

Agradecimientos

A mis padres, Miguel Ángel Antelmo Martínez Oseguera e Imelda López Carrada, por haberme brindado todo su cariño y su apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

A mis hermanos Miguel, Priscila y Alonso por haberme cuidado y guiado en diferentes aspectos y momentos de la vida, y en especial a mi hermano Oliver por ser una gran fuente de inspiración y el mayor apoyo moral tanto en los momentos más felices y más difíciles de mi vida.

Agradezco a la Universidad Tecnológica de la Mixteca por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo académico y también por permitirme trabajar en los laboratorios donde se llevó a cabo este trabajo de tesis.

A mi asesor de tesis el Dr. Iván René Corrales Mendoza no solo por compartir su experiencia, conocimiento y motivación conmigo durante el desarrollo de este trabajo de tesis, sino también por apoyarme en todo momento y ser un excelente guía tanto en lo académico como en la vida diaria.

A mi Co-director de tesis el Dr. Olexandr Bondarchuk, por el conocimiento compartido, por brindarme la confianza y oportunidad de trabajar en este proyecto de tesis.

A mis sinodales Dr. Maxwell G. Jiménez Escamilla, Dr. Vania Shuhua Robles y Dr. Julián J. Carmona Rodríguez por el tiempo que emplearon en la revisión de este trabajo de tesis, y por todas sus críticas constructivas que ayudaron a fortalecer este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través de los proyectos #280373 y #154625-Y para la adquisición de los equipos utilizados para el desarrollo de esta tesis.

A mis amigos, compañeros y personas que me han acompañado en este proceso, con los cuales he vivido y compartido grandes momentos, en especial a Arely por ser parte de mi vida, así como a Rogelio, Gabriela y Carlos Alberto que sin sus consejos y sin su apoyo incondicional no sé dónde estaría.

Índice general

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Índice general.....	iv
Índice de tablas	vi
Índice de figuras.....	vii
Resumen.....	xi
Abstract.....	xii
1 Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema.....	4
1.2 Justificación	6
1.3 Hipótesis	7
1.4 Objetivos.....	7
1.4.1 Objetivo general.....	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
1.5 Metas.....	8
2 Marco teórico	9
2.1 Electrólisis.....	9
2.2 Foelectroquímica	11
2.3 Materiales semiconductores para la preparación de fotoelectrodos. Hematita.....	13
2.4 Radiación solar y sus características.....	15
2.5 Depósito por Vapores Químicos.....	18
2.5.1 Cinética en los procesos de CVD.....	20
2.5.2 Depósito por Vapores Químicos de Fuentes Metalorgánicas (MOCVD)	24
2.6 Técnicas de caracterización	27
2.6.1 Difracción de rayos X.....	27
2.6.2 Microscopía de barrido con electrones	28
2.6.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	31

2.6.4	Voltamperometría cíclica.....	32
3	Preliminares y ajustes de equipo.....	35
3.1.1	Descripción y funcionamiento del equipo de CVD.....	35
3.2	Ajustes de equipo.....	41
4	Metodología.....	53
4.1	Obtención de fotoelectrodos de hematita mediante MO-CVD sobre cerámica a base de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$	53
4.1.1	Formación de sustratos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$	53
4.1.2	Depósito del recubrimiento de hematita sobre sustratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$	55
4.2	Caracterización.....	59
5	Resultados.....	61
5.1	Propiedades fotoeléctricas de Fe_2O_3 -fotoelectrodos.....	61
5.2	Morfología y estructura.....	64
6	Conclusiones.....	69
7	Trabajos a futuro.....	70
8	Bibliografía.....	71

Índice de tablas

Tabla 1: Características de funcionamiento del equipo MO-CVD.....	40
---	----

Índice de figuras

Figura 1: Requisitos energéticos asociados con la energía termodinámica mínima para dividir el agua, los sobrepotenciales catalíticos para las semirreacciones HER, OER y el fotovoltaje [37]	13
Figura 2: a) Celda unitaria de la hematita donde se muestra la cara octaédrica que comparten los dímeros de Fe_2O_9 formando cadenas en la dirección c. b) Vista detallada de un dímero de Fe_2O_9 donde se muestra cómo la repulsión electrostática de los cationes Fe^{3+} produce enlaces Fe-O largos (amarillos) y cortos (marrones) [68].	14
Figura 3: Longitud de la trayectoria atmosférica D de la radiación solar en el ángulo cenital θ_z [69].....	17
Figura 4: Irradiancia del sol en el planeta tierra donde se pueden observar los casos AM0 (fuera de la atmósfera) y AM1.5 (espectro típico para climas moderados) al nivel del mar [73]	17
Figura 5: Esquema básico de un proceso de depósito por vapores químicos, indicando la reacción homogénea, con producción de especies intermedias y partículas de polvo, y la reacción heterogénea que permite la obtención de un recubrimiento sólido sobre el substrato e incluso sobre las paredes del reactor [78].....	20
Figura 6: Geometría de la cual se deriva la ley de Bragg [87]	27
Figura 7: Componentes principales de la columna de un microscopio de barrido con electrones [90].....	29
Figura 8: Volumen de interacción y las señales producidas por la interacción de los electrones en la muestra [92].	30
Figura 9: Señales generadas en caracterización por un microscopio de barrido con electrones [93].....	30
Figura 10: Esquema de generación de rayos X característicos [93]	32
Figura 11: Representación esquemática de una celda de experimento electroquímico para experimentos CV [95]	33
Figura 12: Representación típica de la señal de excitación para la CV de onda triangular [96]	34
Figura 13: Voltamperograma i vs V [98]	34
Figura 14: Esquema general del equipo de CVD, en su configuración MO-CVD.....	36
Figura 15: Confinador de reacción ensamblado a tapa del reactor de CVD con a) calefactores del material precursor, b) crisol, c) cuña de grafito y d) susceptor cilíndrico de grafito.....	37
Figura 16: Alineación horizontal del crisol (en el fondo) con la cuña.....	37
Figura 17: Controladores de temperatura Autonics TC4S.....	38

Figura 18: a) Bomba de vacío de paletas rotativas TRIVAC D 16-65 BCS, b) Baratrón de capacitancia (BARATRON MKS 626A12TDE), c) Controlador de presión MKS 600 series.	39
Figura 19: a) Multímetro digital Keithley 2110, b) Módulo de potencia de las lámparas, c) Sistema reflector de lámparas IR en funcionamiento.	40
Figura 20: Muestra P ₁ , Recubrimiento no homogéneo sobre la superficie de la muestra. ...	41
Figura 21: Cuña 1, elaborada de grafito con muestras P ₇	42
Figura 22: Recubrimiento homogéneo pero delgado, muestra P ₃₂	43
Figura 23: Inhomogeneidad en la muestra P ₃₄ . Se puede observar la aparición de una sombra al medio de los depósitos.	43
Figura 24: Muestra P ₄₅ en cuña 2, donde aún se observa inhomogeneidad.	44
Figura 25: Diferentes rejillas ocupadas en diferentes depósitos.	44
Figura 26: Boquilla cónica, cuyo propósito era suavizar el cambio de la sección transversal entre la entrada del flujo de gas de arrastre y él tuvo confinador de reacción.	45
Figura 27: Muestra P ₅₆ ; se puede ver la inhomogeneidad en el depósito, especialmente en la muestra de la izquierda, con fotocorriente de 3.71 mA/cm ²	45
Figura 28: Diferentes crisoles utilizados. a) Crisol 1: estructura cuadrangular de acero inoxidable con dos cavidades elipsoidales. b) Crisol 2: estructura de una sección de cilindro con cavidad cilíndrica de aluminio. c) Crisol 3: estructura de una sección de cilindro con cavidad cilíndrica de acero inoxidable, d) Crisol 4: estructura de una sección de cilindro con cavidad cuadrangular de acero inoxidable.	46
Figura 29: P ₆₇ depositadas sobre cuña 3; a lo largo de la parte central de las muestras se pueden observar zonas más oscuras.	47
Figura 30: P ₉₀ depositadas sobre cuña 4, como en el caso anterior se puede apreciar la inhomogeneidad a lo largo de la parte central de las muestras.	47
Figura 31: Vidrio 5 en cuña 4, sobre el vidrio se puede apreciar el patrón en el que se estaba depositando el material precursor, se pueden observar regiones más oscuras y claras en forma de lengua.	48
Figura 32: Vidrio 14; vidrio largo desde la zona del crisol hasta zona de depósito.	48
Figura 33: Muestra P ₁₀₅ sobre cuña 5. Se aprecia un recubrimiento homogéneo.	49
Figura 34: Muestra P ₁₂₅ . Con calefactor adicional a 95°C y con un valor de fotocorriente de 2.6 mA/cm ²	50
Figura 35: Muestra P ₁₄₃ sobre cuña 4.	51
Figura 36: Muestra P ₁₄₉ sobre cuña 4, en el substrato de en medio se puede notar un exceso de carbón, sin embargo, este desaparece después del tratamiento térmico.	51
Figura 37: Muestra P ₁₇₃	52
Figura 38: Mortero de ágata con mezcla de polvos de SnO ₂ , Sb ₂ O ₅ y MoO ₃ y agua destilada.	53

Figura 39: Discos con radio de 6 mm, altura de 1mm de la mezcla de SnO ₂ , Sb ₂ O ₅ y MoO ₃	54
Figura 40: substratos cerámicos de MoO ₃ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	54
Figura 41: Cuña dentro del confinador a una distancia de 20.1 cm del calefactor. También se puede apreciar que el sistema confinador-cuña se encuentran sujetos a una de las tapas del reactor de CVD con sus respectivas conexiones.....	55
Figura 42: Equipo de MO-CVD en funcionamiento.....	56
Figura 43: Mo ₂ , con un tiempo de depósito de 30 minutos.	56
Figura 44: Mo ₇ , con un tiempo de depósito de 10 minutos.	57
Figura 45: a) Mo ₃ (crecida en la primer cavidad de la cuña), b) Mo ₃ (crecida en la segunda cavidad de la cuña), c) Mo ₅ (crecida en la primer cavidad de la cuña) y d) Mo ₅ (crecida en la segunda cavidad de la cuña) después de su respectivo tratamiento térmico; en esta imagen se puede apreciar la eliminación de carbón en la superficie de las muestras.	57
Figura 46: Muestras con contacto de plata y soldadas a un cable aislado	58
Figura 47: Muestra con contacto de plata soldada a un cable aislado y la zona del contacto cubierta con parafina.....	58
Figura 48: Potenciostato Autolab PGSTAT204	59
Figura 49: Configuración para realizar el estudio de CV, al centro se observa la celda donde se encuentran sumergidos WE, CE y RE en la solución electrolítica y en la parte izquierda de la imagen se puede apreciar el led de luz azul.	59
Figura 50: SEM TESCAN VEGA 3 con detector acoplado de EDS.....	60
Figura 51: Densidad de fotocorriente registrada a 1.23V vs RHE (en condiciones de iluminación de LED de luz azul y sumergidos en un electrolito a 1 M de NaOH) de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos de MoO ₃ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂ con diferentes tiempos de depósito del precursor. La curva 1 obtenida es de las muestras colocadas en la cuña 4 en la posición #1 y la curva 2 de las muestras en la posición #2.	61
Figura 52: Cuña 4 usada durante el depósito del precursor de hematita.	62
Figura 53: Gráfico de voltametría cíclica (tasa de escaneo 2.5 mV s ⁻¹ ; electrolito a 1 M NaOH) para el fotoelectrodo de hematita elaborado a 30 min de depósito del precursor. Curvas 1-3 fueron obtenidas de la muestra colocada en la cuña en la posición 1; la curva 4 fue registrada para la muestra colocada en la cuña en la posición 2. Curva 1: luz intermitente de LED azul; curva 2 y curva 4: luz azul permanentemente encendida; curva 3: condiciones de oscuridad.	63
Figura 55: Micrografías de (a) cerámica MoO ₃ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂ sin y (b) con el recubrimiento de hematita crecido sobre el substrato con el depósito del Fe ₂ O ₃ -precursor durante 30 minutos.....	66
Figura 56: Datos EDS del fotoelectrodo de hematita crecido en el substrato cerámico MoO ₃ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂ : (a, b, c, d) área de la superficie recubierta de Fe ₂ O ₃ y (e, f, g, h) en sección transversal; (g) es el cambio de intensidad de la señal de Fe a lo largo de una línea que cruza la capa fotocatalítica.	67

Figura 57: Micrografía del fotoelectrodo de hematita crecido sobre el sustrato $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con el depósito del Fe_2O_3 -precursor durante 30 minutos tomada desde una sección transversal.68

Resumen

Actualmente es de suma importancia desarrollar e investigar nuevos métodos que permitan obtener energías limpias, éstos tienen que ser eficientes desde el punto de vista económico, así como de su huella ecológica hacia nuestro planeta. Dentro de estos métodos se encuentra el aprovechamiento de la luz solar mediante la fotoelectrólisis para obtener hidrógeno, mediante la división del agua, para su uso como combustible, donde los elementos fundamentales de esta técnica son los fotoelectrodos que se utilizan, por lo que es necesario el desarrollo y estudio de fotoelectrodos de bajo costo, no nocivos para el medio ambiente y cuya eficiencia sea adecuada para su aplicación.

En este trabajo se presenta el estudio y la obtención de fotoelectrodos de hematita crecidos mediante la técnica de MO-CVD sobre substratos cerámicos porosos y conductivos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, usando acetilacetato de hierro (III) como precursor del recubrimiento y realizando variaciones de los tiempos de depósito (10 - 60 minutos). Siendo los fotoelectrodos crecidos por 30 minutos los que registraron una mejor respuesta fotocatalítica con una densidad de fotocorriente de 7.09 mA/cm^2 a 1.23V vs RHE bajo iluminación constante de un LED de luz azul M455L2 y poseen un grosor estimado de capa fotoactiva que está alrededor de los $3 \mu\text{m}$. Además, son presentados y analizados los estudios de estructura cristalina (XRD), respuesta fotocatalítica (CV), morfología (SEM) y composición química (EDS) de los fotoelectrodos obtenidos.

Abstract

Actually it is extremely important to develop and investigate new methods that allow to obtain clean energy. These methods have to be efficient from an economic point of view, as well as their ecological footprint towards our planet. Within these methods is the use of sunlight by photoelectrolysis for water splitting to obtain hydrogen and its subsequent use as fuel. The fundamental elements of this technique are the photoelectrodes that are used, so it is necessary to develop and study low-cost photoelectrodes that are not harmful to the environment and whose efficiency is adequate for their application.

This work presents the study and production of hematite photoelectrodes grown by the MO-CVD technique on porous and conductive ceramic substrates of $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, using iron (III) acetylacetonate as a precursor of the coating and making variations of deposit times (10 - 60 minutes). Being the photoelectrodes grown for 30 minutes the ones that registered a better photocatalytic response with a photocurrent density of 7.09 mA/cm^2 at 1.23V vs RHE under constant illumination of a blue light LED M455L2 and have an estimated thickness of the photoactive layer around of 3 μm . In addition the studies of crystal structure (XRD), photocatalytic response (VC), morphology (SEM) and chemical composition (EDS) of the obtained photoelectrodes are presented and analyzed.

1 Introducción

Se vive una dinámica mundial con tendencias a mejorar las condiciones y niveles de vida de una población que se encuentra en constante crecimiento y, por lo tanto, una alta demanda energética, siendo ésta, junto con el suministro del agua y alimentos los problemas más apremiantes para el progreso de la humanidad. Centrándose en la energía, actualmente las fuentes con un mayor uso para su generación son los denominados combustibles fósiles, principalmente porque son fáciles de almacenar y utilizar cuando se les necesita, ya sea para su uso en el transporte, la generación de calor o de electricidad. Sin embargo, el uso prolongado de los combustibles fósiles desde la revolución industrial en el siglo XVIII hasta la actualidad, ha desembocado en problemas de contaminación en el medio ambiente debido a que en su uso se libera dióxido de carbono (CO_2). En el año de 2019 fue reportada una cantidad de más de 38 gigatoneladas de CO_2 equivalente [1], derivadas solamente del consumo de petróleo, gas y carbón para actividades relacionadas con la combustión. Los efectos de este contaminante (CO_2) junto con otros gases de efecto invernadero se ven reflejados en el incremento de la temperatura en la superficie terrestre, el cambio de hábitat de algunas especies animales, cambios en la flora, incrementos en el nivel del mar debido al deshielo de los polos, entre otros.

El cambio climático puede generar cambios irreversibles en nuestro planeta, afectando a las diferentes especies que viven en él, por eso es necesario buscar alternativas a los combustibles fósiles, ya que al ritmo que se están utilizando, pueden generarse aún cambios más drásticos en el medio ambiente, además que, las reservas de combustibles fósiles se están acabando, según un estudio en 2018, se asegura el consumo global durante 50 años de petróleo, 51 años el consumo de gas natural y el de carbón por 103 años [1]; y aunque queden reservas de carbón para muchos años más, es un recurso más contaminante que los otros dos, por eso es necesario buscar alternativas para producir energía limpia y libre de emisiones de CO_2 .

Dentro de las alternativas que existen a los combustibles fósiles se encuentra la energía solar, que es en teoría una fuente de energía renovable y casi inagotable. Esta energía posee un gran potencial ya que continuamente 120PW de radiación solar incide

sobre la superficie de la tierra [2], una cantidad que por mucho satisface las necesidades actuales de la humanidad. Este tipo de energía representa un gran potencial para México debido a su posición geográfica, ya que por eso es el tercer país a nivel mundial más atractivo para invertir en proyectos de energía solar; solamente detrás de China y Singapur, presentando una radiación media diaria de 5.5 kW/m^2 llegando a ser de hasta 8.5 kW/m^2 [3], significando esto, que México podría ser uno de los países líder en el uso y aprovechamiento de la luz solar.

Por otra parte, el hidrógeno es un combustible que presenta grandes ventajas al utilizarlo ya que la combustión del hidrógeno solo da como resultado agua, evitando así más contaminación por CO_2 como es el caso de los combustibles fósiles, además que una de sus principales cualidades es que se puede almacenar y transportar, también presenta una alta energía de combustión que es de 120 MJ/kg en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o con $44,6 \text{ MJ/kg}$ del petróleo [4]. Su implementación puede ser directamente en motores de combustión interna como combustible o se puede implementar en pilas de combustible de hidrógeno para obtener electricidad. Además de esto, el hidrógeno tiene un amplio uso en la industria química, como es el caso de la hidrogenación de aceites orgánicos comestibles y mantecas, síntesis de sorbitol, alcoholes, y también se utiliza como gas de elevación de globos meteorológicos. Sin embargo, este elemento químico no se encuentra de una forma aislada en la naturaleza, por lo que es necesario separarlo de los demás elementos con los que se encuentra combinado, un caso de ellos es el oxígeno en las moléculas de agua. Realizar esta separación es posible mediante celdas fotoelectroquímicas (CF) que tienen una construcción relativamente simple que facilita su uso.

El componente más importante de las CF es el semiconductor orgánico o inorgánico que funciona como material fotocatalítico, ya que tiene la capacidad de absorber los fotones para después convertirlos en portadores de carga eléctrica; los fotones cuya energía sea mayor al ancho de banda prohibida del material semiconductor generarán pares de electrón-hueco (huecos en el caso de la banda de valencia y electrones en el caso de la banda de conducción). Estos huecos (en fotoánodos) o electrones (en fotocátodos) fotogenerados llegan a la superficie del fotoelectrodo donde reaccionan con un electrolito e

iniciarán las reacciones electroquímicas necesarias para la división del agua dentro de la celda en O₂ y H₂.

Aunque este proceso de conversión de energía solar se ve simple, hasta ahora no han sido creados fotoelectrodos baratos y amigables con la naturaleza que tengan una alta eficiencia en la conversión de la energía solar a la energía química conservada en hidrógeno y que puedan ser fabricados a una escala comercial. Por lo tanto, es necesaria la investigación, búsqueda y desarrollo de materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas que puedan ser aplicables para la generación comercial de hidrógeno a partir de la división del agua.

Las principales dificultades en la creación de fotoelectrodos aplicables para la producción de hidrógeno a una escala comercial están relacionadas con ciertos requerimientos que debe satisfacer su material fotocatalítico. Entre los principales requisitos que debe cumplir un material fotocatalítico son los siguientes: tener buena absorción de la luz visible; ser químicamente estables en un electrolito acuoso; tener las posiciones de los bordes de la banda de conducción y la banda de valencia que cubran los potenciales de oxidación y reducción del agua; tener bajas pérdidas de energía relacionada con la recombinación de huecos y electrones dentro del material y con los defectos del mismo semiconductor, asegurar la eficiencia de conversión de energía solar a la energía química conservada en hidrógeno (STH efficiency, por sus siglas en inglés) mayor o igual al 10%. Actualmente los materiales fotocatalíticos que existen y pueden ser usados como fotoelectrodos solo satisfacen estos requisitos parcialmente, por lo que requieren ciertas modificaciones para cumplir de mejor manera los requisitos anteriormente mencionados, lo que no es tarea fácil. Sin embargo, los posibles beneficios que pueda tener la humanidad al poseer esta fuente de energía limpia y viable comercialmente; estimula investigaciones en esta dirección.

Uno de los materiales potencialmente más prometedores para la fabricación de fotoelectrodos es la hematita (α -Fe₂O₃) [5-8]. El interés en este óxido se explica por su aceptable estabilidad química dentro de un electrolito acuoso y su apropiado ancho de banda prohibida (2.2 eV) que permite absorber una parte considerable del espectro solar [7]. En teoría, bajo la iluminación estándar AM1.5 la fotocorriente en este material puede llegar a 4 mA/cm² (para estructuras con superficie plana) o hasta 12 mA/cm² (para

superficies nanoestructuradas). En la práctica, estos valores de fotocorriente todavía no han sido logrados para el compuesto de hematita puro, por razones tales como: la fuerte recombinación entre electrones y huecos fotogenerados, baja conductividad eléctrica del material, procesos cinéticos lentos de la superficie que está en contacto con el electrolito [6, 7]. Sin embargo, los altos valores de fotocorriente que predice la teoría, muestran que el potencial de este material todavía no ha sido alcanzado totalmente, por esto y debido a sus propiedades ya antes mencionadas, es considerable continuar con el estudio y desarrollo de fotoelectrodos de hematita. Dentro de esta área de estudio, los miembros del Cuerpo Académico de Estudios de Materiales Avanzados UTMIX-CA-40 de la Universidad Tecnológica de la Mixteca han realizado trabajos de investigación en esta dirección [9, 10]. Este trabajo de tesis sigue esta línea de investigación dedicada al desarrollo y estudio de los fotoelectrodos de hematita crecidos por la técnica del depósito por vapores químicos de fuentes metalorgánicas (MO-CVD) sobre substratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, conductivos y porosos.

1.1 Planteamiento del problema

Un fotoelectrodo de hematita es capaz de mostrar un valor máximo de fotocorriente de 12 mA/cm^2 a 1.23 V contra un electrodo reversible de hidrógeno o RHE por sus siglas en inglés (Reversible Hydrogen Electrode) bajo iluminación estándar de 1 sol (AM 1.5) según estimaciones teóricas [7]. Sin embargo, estos valores de fotocorriente todavía no se han alcanzado en la práctica; hasta donde se tiene conocimiento el valor más alto de fotocorriente reportado para fotoelectrodos de hematita que fueron crecidos en substratos de nanovarillas de oro, es de 8 mA/cm^2 a 0.6 V contra el potencial del electrodo Ag/AgCl y bajo iluminación de 1 sol estándar [11]. Además de esto, también se han reportado valores relativamente altos de fotocorriente, 4.68 mA/cm^2 [12] y 2.2 mA/cm^2 [13] a 1.23 V contra RHE, estos valores fueron reportados en fotoelectrodos nanoestructurados de hematita modificados con partículas de Ag y un cocatalizador Co-Pi . Sin embargo, la implementación de tecnologías sofisticadas para formar los substratos nanoestructurados en 3D y/o la utilización de materiales costosos como Pt o Au en su fabricación, representan desventajas considerables, ya que este tipo de factores encarecen la fabricación de los

fotodios y complica su producci3n a gran escala. Actualmente, los mejores fotodios de hematita sin modificaciones con dopantes o cat3lisis muestran generalmente fotocorrientes que no superan 1 mA/cm² en condiciones de 1 sol est3ndar a 1.23 V vs RHE [14-20]. Dentro del desarrollo de este tipo de materiales se han reportado recientemente fotodios de hematita crecidos sobre sustratos cer3micos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ [9], que muestran un valor relativamente alto de fotocorriente a un voltaje de 1.23V vs RHE de 0.38 mA/cm² bajo la iluminaci3n de 1 sol est3ndar (AM1.5G). Estos mismos electrodos muestran 0.41 mA/cm² bajo la luz solar real en M3xico y 4.79 mA/cm² bajo la luz de led azul (455 nm / 198 mW/cm²); Cabe resaltar que estos valores de fotocorriente se observan en fotodios de hematita puro, no modificados con dopantes o con tratamientos t3rmicos adicionales y sin la aplicaci3n de catalizadores, lo que hace suponer que existen posibilidades de mejorar el desempe1o fotocatal3tico de estos fotodios.

Estos fotodios presentan mejores respuestas fotocatal3ticas debido a su estructura porosa ya que aparte del recubrimiento generado sobre los granos de la superficie de los sustratos, se genera una capa fotoactiva (granos de SnO₂ recubiertos de hematita que se encuentran a una cierta profundidad del sustrato), lo que genera un camino el3ctrico que facilita el paso de los electrones de la hematita hacia el sustrato cer3mico, tambi3n aumenta la superficie de contacto hematita-sustrato y adem3s esta estructura porosa puede promover una mejor absorci3n de luz. Por otra parte, la fotocorriente en estos fotodios tambi3n puede aumentar posiblemente mediante la ingenier3a del sustrato.

En este trabajo se plantea obtener fotodios de hematita a partir de una fuente metalorg3nica del precursor de hematita (Hierro (III) 2,4-pentanodionato de Sigma Aldrich $\geq 99.8\%$), la cual se depositar3 sobre sustratos porosos formados de la cer3mica MoO₃-Sb₂O₅-SnO₂ reportada en [21]. Esta cer3mica presenta una conductividad de 568 S/m que es m3s alta a la conductividad de 198 S/m de la cer3mica de CuO-Sb₂O₅-SnO₂ reportada en [9]. El dep3sito del precursor de hematita se realizar3 a diferentes tiempos mediante la t3cnica de MO-CVD con el prop3sito de obtener recubrimientos de Fe₂O₃ con diferente grosor sobre los granos conductivos de la cer3mica MoO₃-Sb₂O₅-SnO₂. El presente trabajo tiene como prop3sito el desarrollo de la investigaci3n en el 3rea de fotodios de hematita crecidos sobre cer3mica porosa y conductiva a base de SnO₂.

1.2 Justificación

Fueron reportados valores relativamente altos de fotocorriente en fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos conductivos formados de la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ [9], este reporte permite considerar a las estructuras de cerámicas porosas como prometedoras para su desarrollo, ya que permiten una buena absorción de fotones, especialmente de longitudes de onda cercanas al borde de absorción de la hematita, esto debido a que en su estructura porosa 3-D tienen muchas capas de material fotoactivo donde los fotones tienen largas profundidades de penetración [22-25].

En el presente trabajo se complementará al estudio realizado sobre los fotoelectrodos de hematita reportados en [9] mediante el depósito del precursor de hematita sobre un substrato formado de la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ modificada con MoO_3 , que es más conductiva que la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ modificada con CuO reportada en dicho estudio. Se espera que la conductividad más alta presentada en este substrato favorezca a que la caída de voltaje aplicado sobre el recubrimiento de hematita aumente, lo que puede permitir lograr un valor más alto de fotocorriente y de la eficiencia en la conversión solar, aportando así al desarrollo de fotoelectrodos más eficientes y viables económicamente.

Utilizando diferentes tiempos de depósito para el crecimiento del recubrimiento del precursor, se esperan obtener diferentes espesores del recubrimiento del precursor de hematita e investigar su influencia en el desempeño fotocatalítico del fotoelectrodo y posiblemente mejorar la respuesta fotocatalítica del fotoelectrodo crecido sobre el substrato formado a partir de la cerámica de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ reportada en [9], ya que como se ha reportado las películas de hematita son fuertemente afectadas en sus propiedades ópticas por el espesor de la misma, debido al estrés generado por la fuerte interacción entre la película y el substrato, lo que incrementa la recombinación de huecos y electrones, además que la densidad de fotocorriente generada varía en función de la luz absorbida, y esta cantidad está directamente relacionada al espesor de las películas delgadas de hematita [26-28]. buscando con esto desarrollar materiales para la asimilación y transformación de energía solar para su uso en la vida diaria, coadyuvando a la reducción de la contaminación producida por los combustibles fósiles.

1.3 Hipótesis

Diferente tiempo de depósito del precursor de hematita por la técnica MO-CVD sobre substratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ resultará en diferentes respuestas fotocatalíticas de los Fe_2O_3 -fotoanodos obtenidos.

1.4 Objetivos

1.4.1 *Objetivo general*

Obtener y caracterizar los fotoelectrodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crecidos sobre substratos cerámicos $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita.

1.4.2 *Objetivos específicos*

- Preparar substratos conductivos y porosos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.
- Crecer mediante la técnica de MO-CVD diferentes recubrimientos del precursor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre los substratos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ variando el tiempo de los depósitos.
- Formar el recubrimiento de hematita aplicando un tratamiento térmico adicional a 550 °C en aire
- Estudiar la influencia del tiempo de depósito sobre el valor de fotocorriente, morfología y estructura de los fotoelectrodos obtenidos.
- Determinar el tiempo de depósito del precursor que dé como resultado un mejor desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos de hematita mediante el análisis de los datos obtenidos de las diferentes respuestas fotocatalíticas resultantes de la variación del tiempo de depósito.
- Estudiar la morfología y estructura de los fotoelectrodos- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crecidos con diferente tiempo del depósito del precursor de hematita.

1.5 Metas

1. Obtener substratos conductivos y porosos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con una conductividad aproximada de 568 S/m.
2. Obtener diferentes recubrimientos del precursor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre los substratos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ variando el tiempo de depósito entre 20 y 80 minutos a intervalos de 10 minutos.
3. Obtener fotoelectrodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crecidos sobre substratos cerámicos $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$
4. Desarrollar un análisis de la influencia del tiempo de depósito en la respuesta fotocatalítica de los fotoelectrodos obtenidos.
5. Precisar el tiempo de depósito del material precursor que dé como resultado un mejor desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los substratos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.
6. Analizar las micrografías, difractogramas y la espectrometría de dispersión de energía de rayos X obtenidos de los fotoelectrodos- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crecidos con diferentes tiempos del depósito del precursor de hematita.

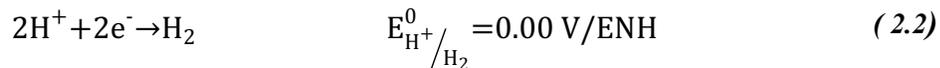
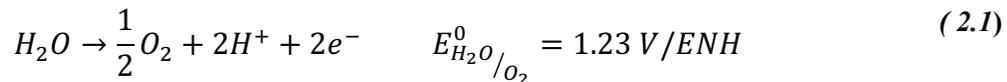
2 Marco teórico

2.1 Electrólisis

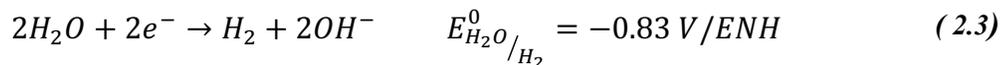
La electrólisis del agua fue descubierta por Nicholson y Carlisle, cuando en el año de 1800 observaron por primera vez este fenómeno [29]. La palabra electrólisis proviene del griego “lisis” que significa romper o disolver; entonces la palabra electrólisis significa literalmente disociar o descomponer sustancias orgánicas e inorgánicas mediante electricidad [30]. En el caso de la electrólisis del agua se refiere a la descomposición de las moléculas de H₂O en hidrógeno y oxígeno gaseoso [31].

El proceso de electrólisis ocurre en una solución acuosa, en una sal fundida o en un electrolito, en el cual son sumergidos dos electrodos, los cuales se encuentran separados uno del otro y conectados a una fuente de alimentación que, al aplicarles una corriente continua, da como posibilidad que los iones se transfieran entre los dos electrodos. En estas circunstancias los iones negativos se dirigirán hacia el ánodo mientras que los iones positivos migran hacia el cátodo, resultando en reacciones separadas de oxidación de los aniones y en la reducción de los cationes [30].

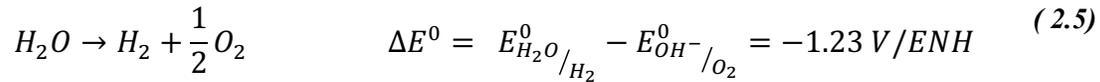
Los procesos que ocurren en el ánodo y en el cátodo, suponiendo la electrólisis del agua en un electrolito ácido y acuoso son [32]:



Las medias reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo se escriben:



Finalmente, la reacción completa considerando ambos casos se escribe:



El signo negativo en el potencial de la reacción completa indica que para que esta suceda se necesita la intervención de que una fuente externa aplique el voltaje necesario para realizar la disociación del agua, aunque en la práctica se debe superar esta barrera de energía [29].

En el año de 1834 Faraday anunció sus dos leyes para la electrólisis en las cuales expresa lo siguiente [33]:

1. La cantidad de masa depositada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por el electrolito.
2. La cantidad de masa depositada de una sustancia en un electrodo es proporcional a su peso equivalente (peso atómico de la sustancia dividido entre su número de oxidación).

La cantidad de material producida en el electrodo se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$m = k \cdot \int_0^t I \cdot dt \quad (2.6)$$

Donde m es la cantidad de masa producida en el electrodo, k una constante de proporcionalidad, I (A) la corriente instantánea que fluye a través de la celda durante el proceso de electrólisis y t (s) el tiempo de duración del proceso; esta expresión indica que la cantidad de material formado en el electrodo está fuertemente ligado al tiempo y a la intensidad de corriente [32].

A pesar de que la electrólisis fue observada por primera vez en una solución ácida, se han desarrollado diferentes variantes de este proceso, siendo los más conocidos: la

electrólisis en medios alcalinos, la electrólisis de membrana de intercambio de protones y la electrólisis de vapor, siendo estos últimos dos aplicados en la producción de hidrógeno recientemente [29].

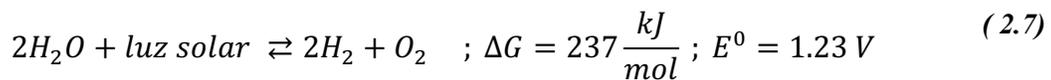
2.2 Fotoelectroquímica

El efecto fotoelectroquímico fue registrado por primera vez por Alexandre-Edmond Becquerel [34], quien observó la corriente y el voltaje producidos por electrodos de platino recubiertos de plata al ser sumergidos en varios electrolitos y al ser expuestos a la luz solar [35]. El concepto de la producción de hidrógeno mediante la división de agua fue introducido y demostrado por primera vez en 1972 por Fujishima y Honda [36, 37]. Así mismo se ha demostrado, que las celdas fotoelectroquímicas tienen un gran potencial para convertir la energía solar en hidrógeno, con un 12.4% de aprovechamiento de esta energía, además que tienen la gran ventaja de captar la luz solar y realizar la electrólisis del agua en un mismo dispositivo [37].

Dentro de las ventajas más importantes de utilizar esta técnica es que el hidrógeno y el oxígeno se obtienen en electrodos diferentes, esto suprime el costo adicional por una posible separación posterior de estos gases, así mismo reduce o evita problemas de seguridad. Otra gran ventaja es que se puede realizar a temperatura ambiente. Un cálculo muestra que se necesitan aproximadamente 3.5×10^{13} litros de agua (0.01% de lluvia anual o 0.000002 % de agua de los océanos en el mundo) para almacenar la energía que el mundo usa en 1 año ($4.7 \times 10^{20} J$) en forma de hidrógeno [38].

Al mencionar celdas fotoelectroquímicas se limitará a hablar sobre dispositivos que se componen de materiales semiconductores, los cuales se encuentran sumergidos en una solución electrolítica y son capaces de absorber y convertir energía solar en portadores de carga fotoexcitados que posteriormente se aprovechan para producir energía eléctrica o para dividir directamente el agua en hidrógeno y oxígeno (energía química); en los cuales se realizan estudios bajo luz solar y en obscuridad para conocer las propiedades y desempeño que tienen este tipo de materiales semiconductores [39, 37].

La división del agua mediante las celdas fotoelectroquímicas es una técnica sofisticada ya que para que ocurra la descomposición fotoelectroquímica del agua de una manera sostenible y eficiente se debe cumplir: que los semiconductores generen un voltaje capaz de dividir el agua una vez que han sido irradiados con luz solar, el ancho de banda prohibido óptimo del material semiconductor debería estar entre 1.9 y 3.1 eV, el sistema debe ser estable para evitar la corrosión cuando esté sumergido en electrolitos acuosos, este es un requisito severo que limita el uso de muchos materiales fotoactivos, ya que en la mayoría de ellos se forma una capa de óxido, la cual impide la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito, tener el potencial de fabricarse a bajo costo y la transferencia de carga desde la superficie del semiconductor a la solución debe minimizar las pérdidas de energía debidas al sobrepotencial cinético y selectivo para la reacciones de los desprendimientos de hidrógeno y de oxígeno [37, 38]. La reacción de división del agua se puede escribir de la siguiente manera [38]:



Lo que demuestra que la reacción de separación del agua se logra cuando se le es aplicado un voltaje de 1.23 V. Esto ocurre cuando en una celda fotoelectroquímica (en ejemplo con dos electrodos y un fotoanodo absorbente) los fotones incidentes ($h\nu$) en la celda, generan pares de electrón (e^-)-hueco (h^+) en el semiconductor, en donde se separan y viajan en direcciones opuestas, donde los huecos impulsan la reacción de evolución del oxígeno en la superficie del electrodo de trabajo semiconductor, mientras que los electrones se dirigen al contacto óhmico trasero y a través de una conexión eléctrica a la superficie del contraelectrodo impulsan la reacción de evolución del hidrógeno como se muestra en la Figura 1 [37]:

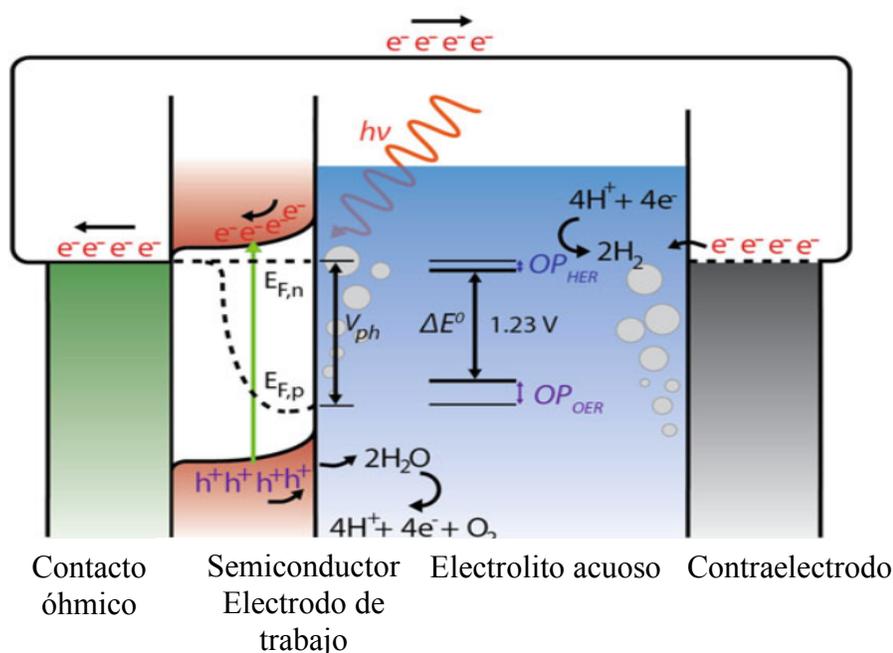


Figura 1: Requisitos energéticos asociados con la energía termodinámica mínima para dividir el agua, los sobrepotenciales catalíticos para las semirreacciones HER, OER y el fotovoltaaje [37].

Mediante el estudio de las celdas fotoelectroquímicas se ha deducido que la banda prohibida del material semiconductor que se utiliza como fotoelectrodo es un factor clave en la eficiencia de conversión de la energía solar a hidrógeno.

2.3 Materiales semiconductores para la preparación de fotoelectrodos. Hematita

Durante décadas de estudio de los fotoelectrodos, se han utilizado varias estrategias para mejorar el rendimiento de los materiales que los componen, con el fin de aumentar el rendimiento de las celdas fotoelectroquímicas, algunas de las opciones que se han realizado para mejorarlos son: introducir dopantes para regular la banda prohibida, modificar la morfología estructural del material para que tenga una mejor absorción de luz, modificar los co-catalizadores para optimizar la división del agua y recubrir la superficie para mejorar la fotoestabilidad de los catalizadores [40]. Para ello se ha intentado modificar e investigar materiales que funcionan como fotoelectroanodos y

fotocátodos, dentro de los fotocátodos se han investigado materiales base como lo son: calcogenuros a base de cobre [41-44], silicio [45-47], óxido de cobre [48-50], materiales del grupo III-V [51, 52] y sulfuro de cadmio [53, 54]. Así mismo se han investigado materiales base de fotoánodos como lo son: el dióxido de titanio [55-59], que tiene las cualidades de ser de bajo costo, no tóxico, tiene una buena resistencia a la fotocorrosión y posee una alta estabilidad en condiciones ácidas o básicas [60], vanadato de bismuto [61-65], el cual es un material de interés debido a su abundancia en el planeta y que tiene un ancho de banda prohibida de 2.4 eV [40] y también se ha estudiado la hematita como fotoánodo [66, 67, 9, 10].

La hematita es un importante semiconductor de tipo n, que tiene un ancho de banda prohibida de 1.90 a 2.2 eV, su estructura es de tipo corindón (escalenodrónico trigonal-hexagonal), como se muestra en la Figura 2 [40, 68]:

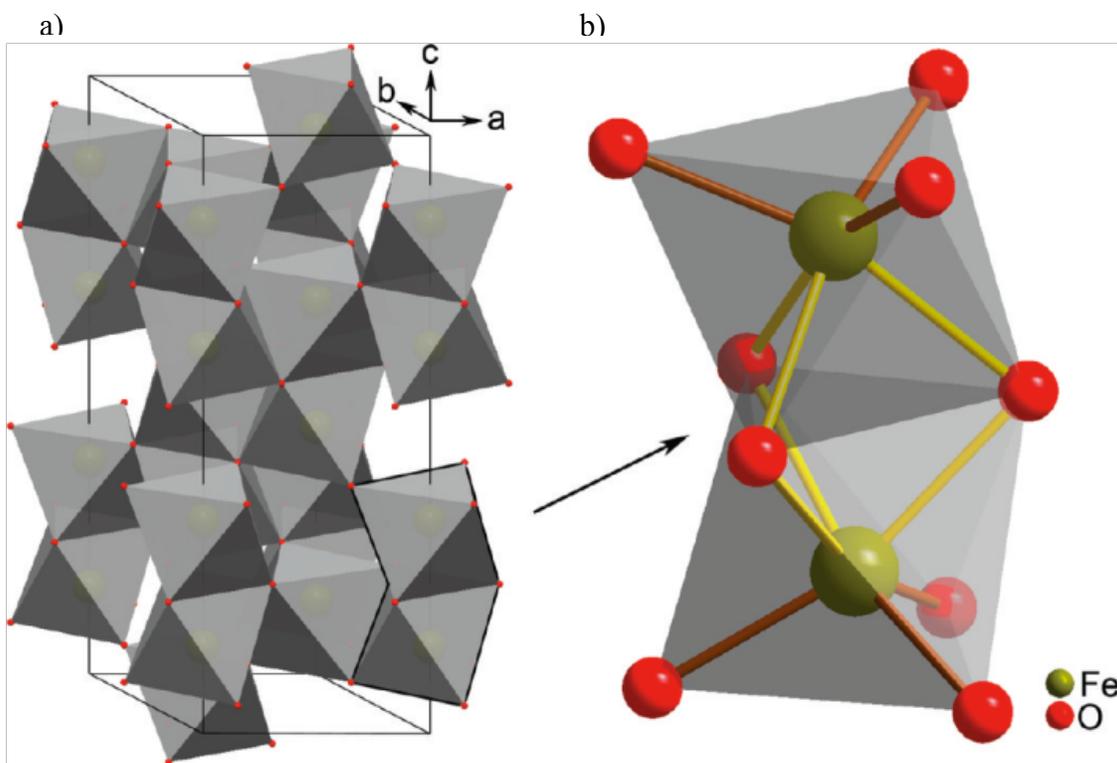


Figura 2: a) Celda unitaria de la hematita donde se muestra la cara octaédrica que comparten los dímeros de Fe_2O_9 formando cadenas en la dirección c . b) Vista detallada de un dímero de Fe_2O_9 donde se muestra cómo la repulsión electrostática de los cationes Fe^{3+} produce enlaces Fe-O largos (amarillos) y cortos (marrones) [68].

Con parámetros de red $a=5.0356 \text{ \AA}$ y $c=13.7489 \text{ \AA}$ con 6 unidades de fórmula en cada celda unitaria [66]. La hematita tiene una eficiencia teórica de conversión solar del 16.8%. Al mismo tiempo tiene las ventajas de: no ser tóxica, de bajo costo, tiene una alta respuesta a la luz visible, estabilidad relativamente buena y es abundante en la tierra, sin embargo, sus propiedades de transporte de portadores de carga son deficientes y tienen una vida corta útil de portadores minoritarios, además de que presenta un comportamiento altamente anisotrópico con huecos y electrones que se transportan más fácilmente en planos cristalinos (001) [39, 40].

Debido a todas estas propiedades y ventajas que presenta la hematita se han realizado varios esfuerzos para mejorar su rendimiento de conversión solar, como lo ha sido dopar con diferentes elementos los fotoelectrodos de hematita con Sn, Zr y Si para disminuir la resistencia a la transferencia de carga y esto conduzca a un mejor rendimiento [66] o utilizar diferentes técnicas de crecimiento nanoestructurado [39].

En el año de 2019 se reportó el uso de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos de cerámicas porosas de dióxido de estaño dopadas con pentóxido de antimonio, los cuales presentaron densidades de fotocorriente a 1.23 V vs RHE (electrodo reversible de hidrógeno) de 2.8 mA/cm^2 [10] y en el año de 2020 se reportó el uso de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos de cerámicas porosas de dióxido de estaño dopadas con pentóxido de antimonio y óxido de cobre, los cuales presentaron densidades de fotocorriente a 1.23 V vs RHE (electrodo reversible de hidrógeno) de 4.79 mA/cm^2 [9]; estas densidades de corriente reportadas en este tipo de fotoelectrodos, son de gran interés ya que abren un campo de estudio prometedor sobre los fotoelectrodos de hematita depositados mediante la técnica del depósito por vapores químicos en substratos porosos.

2.4 Radiación solar y sus características.

El sol ha sido de gran importancia para las diferentes culturas a lo largo de la historia humana, sin embargo, no fue hasta el siglo 17 que se trató de aprovechar la luz solar para realizar trabajos mecánicos, la primer planta de energía solar fue construida hasta 1912,

años después fueron construidos los primeros paneles fotovoltaicos para su uso comercial y en años más recientes se ha aprovechado esta fuente de energía para la división de agua mediante celdas fotoelectroquímicas, sin embargo, todos los dispositivos que funcionan con energía solar, dependen totalmente de las propiedades de la radiación solar las cuales establecen las limitaciones operativas de cada uno de ellos [69].

El sol es un reactor de fusión nuclear que se mantiene en su forma esférica por el efecto de la gravedad, en donde átomos de deuterio y tritio se fusionan para dar como resultado helio, en esta reacción se pierde masa convirtiéndose en energía, la cual es transferida a su superficie y posteriormente irradiada hacia el espacio. La temperatura efectiva de cuerpo negro en la superficie solar es de aproximadamente 5777 K, de toda esta energía irradiada del sol solo una pequeña fracción es interceptada por la tierra.

La radiación solar fuera de la atmósfera terrestre en dirección perpendicular a los rayos solares, tiene un valor medio de 1.367 W/m^2 que varía $\pm 3.3\%$ debido a la órbita elíptica de la tierra alrededor del sol, pero una vez que esta radiación interactúa con la atmósfera terrestre es atenuada debido a procesos de dispersión atmosférica por moléculas de aire, agua y polvo y absorción atmosférica por O_3 , H_2O y CO_2 , es por esto que la radiación que llega a la superficie terrestre en un año es aproximadamente un tercio de la radiación extraterrestre y de esta fracción el 70% cae en los océanos; aun así los 1.5×10^{17} kW/h restantes que caen sobre la tierra es una cantidad de energía suficiente [70, 71].

La atenuación que sufre la radiación solar depende de la distancia que tenga que viajar y de la cantidad de partículas con las que interactúa, esto varía día a día durante todo el año, siendo el camino más largo durante los atardeceres.

La longitud de la trayectoria está descrita por la relación de la masa atmosférica donde atraviesa la radiación desde la posición del sol de interés hasta la masa atmosférica por la que pasaría si el sol estuviera en el cenit. La siguiente expresión es una aproximación de la masa de aire [69]:

$$m = \frac{1}{\cos \theta_z} \quad (2.8)$$

Esta expresión se obtiene del análisis de la Figura 3, donde θ_z es el ángulo desde el cenit hasta el sol, cuando el sol se encuentra en el cenit $m=1$, y en el caso de que $m=0$ es para

indicar la radiación fuera de la atmósfera.

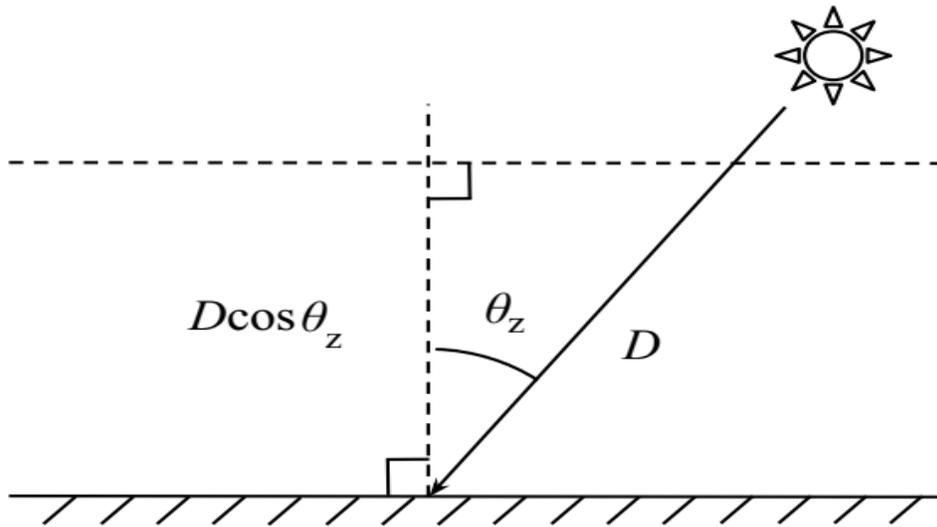


Figura 3: Longitud de la trayectoria atmosférica D de la radiación solar en el ángulo cenital θ_z [69].

Para reportar la razón de masa de aire se usa la abreviatura AM por sus siglas en inglés (air mass ratio), la cual va sucedida del número m , por ejemplo, para una radiación proveniente a 60° desde el cenit ($m=2$) se reporta AM2 [72].

En la Figura 4 podemos observar cómo afecta la masa de aire [73]:

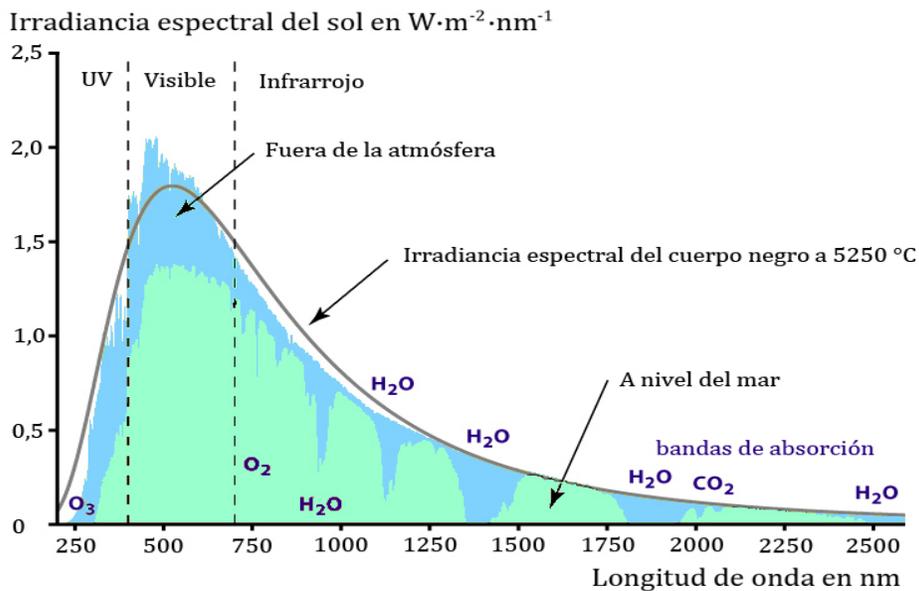


Figura 4: Irradiancia del sol en el planeta tierra donde se pueden observar los casos AM0 (fuera de la atmósfera) y AM1.5 (espectro típico para climas moderados) al nivel del mar [73].

Para mediciones de absorción solar se utiliza AM1.5 como referencia estándar, perteneciendo a un ángulo de incidencia de 48°

2.5 Depósito por Vapores Químicos

El depósito por vapores químicos o CVD por sus siglas en inglés (Chemical Vapor Deposition), implica la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un entorno activados por calor, luz o plasma; seguido de la formación de un producto sólido estable. El depósito involucra reacciones homogéneas en fase gaseosa, y/o reacciones químicas heterogéneas que ocurren cerca de una superficie calentada que conduce a la formación de polvos o películas [74], la técnica de CVD pertenece a procesos de transferencia de vapor de naturaleza atomista, es decir, las especies del depósito son átomos o moléculas o una combinación de estos. Es un proceso versátil y adecuado para la fabricación de recubrimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos; en el cual se pueden producir la mayoría de los metales, muchos elementos no metálicos y una gran cantidad de compuestos que incluyen carburos, nitruros y muchos otros [75].

Esta tecnología de depósitos se ha convertido en uno de los métodos más importantes para el desarrollo de nuevos materiales y el avance tecnológico; una de las ventajas del CVD es su versatilidad para sintetizar tanto compuestos simples y complejos con una facilidad relativa. En este tipo de procesos se suele trabajar generalmente a bajas temperaturas y se pueden variar, la composición química y la estructura física en el crecimiento del recubrimiento de la película delgada, controlando la reacción química y las condiciones de depósito [75]. Los parámetros variables en un proceso básico de CVD suelen ser: presión total de los gases en el reactor, temperatura del sustrato, flujo total, composición de la mezcla gaseosa, y posición geométrica del sustrato en relación con el reactor y con las líneas de flujo de los gases [76].

El sistema de CVD puede llevarse a cabo en un sistema cerrado o abierto, en el caso del sistema cerrado los reactantes y los productos son reciclados, este procedimiento es llevado a cabo normalmente en donde las reacciones químicas son reversibles con una

diferencia de temperatura; el sistema abierto es el tipo de sistema más utilizado hoy en día, en este tipo de sistema, después del depósito, los químicos de reacción se eliminan del reactor. Hay varias configuraciones de reactor. Por ejemplo, horizontal, vertical, semicubierta, barril y oblea múltiple [77].

No existe un equipo universal de CVD debido a que cada depósito necesita requerimientos y parámetros diferentes, así como el sustrato puede tener diferentes geometrías y tamaños, por lo cual el sistema es personalizado y adecuado a cada depósito. Pero en general un sistema de CVD contiene tres principales componentes como lo son [77]:

- Sistema de generación del vapor precursor: En este se genera vapor, para después suministrar el reactor; el diseño de este será de acuerdo al estado del material que se quiera depositar ya sea líquido, sólido o gaseoso; el cual es vaporizado para después ser arrastrado por un flujo de gas de arrastre, los cuales son generalmente insertados a la cámara mediante flujómetros, los cuales tienen un sistema de control.
- Reactor de CVD: Consiste en una cámara de reacción equipada con un soporte para mover y colocar el sustrato sobre el cual se realizará el depósito, así como un sistema controlado para el calentamiento del sustrato. Se pueden clasificar a los reactores como reactores de pared caliente y de pared fría. En el caso del reactor de pared caliente se calienta el sustrato mediante un horno que se encuentra dentro del reactor y los sustratos son calentados por calor de forma indirecta, en cambio en un reactor de pared fría, el sustrato a recubrir se calienta por inducción, radiación o resistivamente, mientras que el resto del reactor permanece relativamente frío en comparación al sustrato.
- Sistema de extracción de residuos gaseosos: se encarga de neutralizar los gases de escape y/o se encuentra incluido un sistema de vacío, el cual provee una disminución de la presión que necesita el CVD para su funcionamiento, cuya función principal es eliminar los subproductos residuales y el precursor sin reaccionar de una manera segura.

2.5.1 Cinética en los procesos de CVD

Como se puede observar en la Figura 5 una vez que los elementos gaseosos entran en la cámara del reactor pueden reaccionar con la superficie del sustrato y con las paredes del propio reactor (reacciones heterogéneas), o en fase gaseosa (reacciones homogéneas).

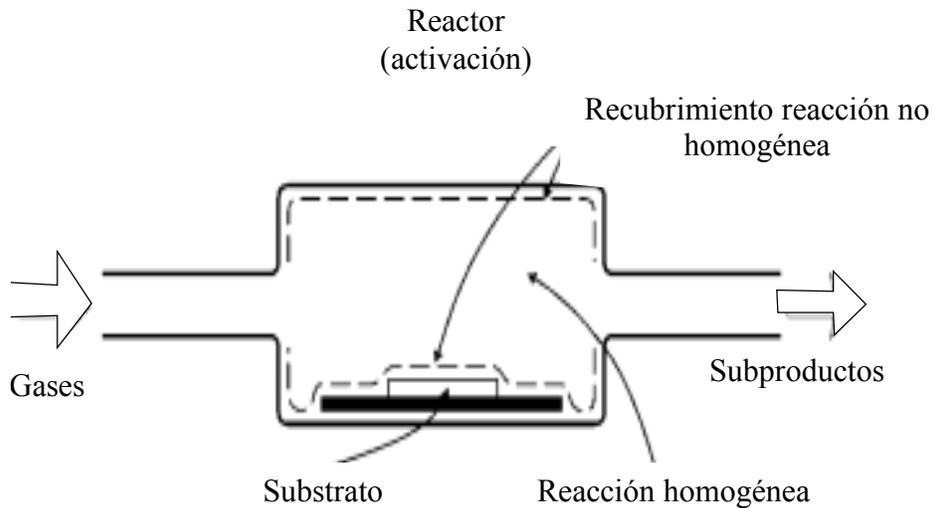


Figura 5: Esquema básico de un proceso de depósito por vapores químicos, indicando la reacción homogénea, con producción de especies intermedias y partículas de polvo, y la reacción heterogénea que permite la obtención de un recubrimiento sólido sobre el sustrato e incluso sobre las paredes del reactor [78].

Las reacciones homogéneas suelen producir partículas de polvo que pueden caer sobre el sustrato y depositarse sobre la superficie con poca adherencia, dando lugar a recubrimientos de baja calidad. Por tanto, cuando se pretende obtener recubrimientos uniformes resulta necesario minimizar la formación de polvo mediante la optimización de los parámetros experimentales. Por el contrario, en la síntesis de materiales en forma de polvo es preciso promover la reacción homogénea sobre la heterogénea. Esto se consigue normalmente aumentando la presión de los gases de reacción para favorecer la interacción de las moléculas reactantes en la fase gas. Los procesos de CVD tienen una sucesión de dos etapas: un transporte de masa y una etapa superficial. La etapa más lenta determina la velocidad de depósito [76].

- El transporte de masa: Comprende tanto el transporte de las especies reactivas hasta la superficie del sustrato, como el de los subproductos de la reacción desde dicha superficie hacia el exterior del reactor. En algunos casos, las especies reactivas que dan lugar al crecimiento de la película se forman mediante reacciones homogéneas entre los gases de partida, lo cual constituye una etapa adicional en el proceso de CVD.
- Etapa superficial: Parte de las especies reactivas presentes en la fase gaseosa se difunden hasta las superficies expuestas a ellas (sustrato y paredes del reactor) y se adsorben sobre éstas. Las moléculas adsorbidas pueden difundirse sobre la superficie, incorporarse en sitios más estables, disociarse, reaccionar con otras moléculas adsorbidas, reaccionar con moléculas no adsorbidas de la fase gaseosa o, incluso, desorberse. De todos estos fenómenos, los de reacción son los que suelen presentar la energía de activación más elevada y, por tanto, los que suelen determinar la velocidad de la etapa superficial en el proceso de CVD. Así mismo, los subproductos de la reacción deben desorberse de la superficie y ser transportados por la masa de gases hacia el exterior del reactor [76].

Hay tres factores que controlan el crecimiento de las películas delgadas en CVD, los cuales son [78]:

- Epitaxia: Se define como el crecimiento de un material cristalino comúnmente en forma de película delgada sobre un sustrato cristalino, la cual mantiene una relación definida respecto al cristal inferior, ocupando a este último como cristal semilla. La estructura del sustrato controla la estructura del depósito, dando lugar a la homoepitaxia (materiales con parámetros de red cristalina idénticos o muy cercanos) y a la heteroepitaxia (materiales con parámetros de red cristalina diferentes), en cambio si la diferencia estructural entre el sustrato y el químico a depositar son muy diferentes no puede haber crecimiento epitaxial.
- Precipitación de la fase gaseosa: No puede ocurrir a menos de que la temperatura de los gases y el sustrato sean suficientemente altas, lo cual es perjudicial ya que las partículas en fase gaseosa se adhieren al sustrato a manera de hollín lo que genera, superficies ásperas, no uniformidad en la estructura y poca adherencia.

- Expansión térmica: Se generan grandes esfuerzos en el depósito, durante el enfriamiento de este se pueden generar fracturas en la película debido a la diferencia que puede haber entre coeficiente de expansión térmica del depósito y el substrato; lo cual se puede evitar con las variantes del CVD, como lo son el CVD de fuentes metalorgánicas o MOCVD por sus siglas en inglés (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), y CVD asistido por plasma.

Algunas de las diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo en un sistema CVD son las siguientes [78]:

- Descomposición térmica (pirólisis): Son las más sencillas debido a que solo requieren un gas precursor, en este tipo de reacciones la molécula se divide en sus elementos o una molécula más elemental.
- Reducción de hidrógeno: En el que un elemento gana un electrón, son ampliamente utilizadas, particularmente la reducción de hidrógeno de los haluros y tiene una gran ventaja porque la reacción generalmente tiene lugar a una temperatura más baja que la reacción de descomposición equivalente. Se usa ampliamente en el depósito de metales de transición, particularmente en los metales de los Grupos V-A y VI-A. También el hidrógeno se usa en un papel suplementario en reacciones donde la reducción no es la función principal, por ejemplo, donde es necesario prevenir la formación de óxidos o carburos y, en general, mejorar las características y propiedades del material depositado.
- Co-reducción: El depósito de un compuesto binario se puede lograr mediante una reacción de co-reducción. De esta manera, los materiales cerámicos tales como óxidos, carburos, nitruros, boruros y siliciuros se pueden producir fácilmente y generalmente más fácilmente que el metal original.
- Reducción metálica de los haluros: Aunque el hidrógeno es el reductor más común, existen otros elementos que son más reductores, como el zinc, el cadmio, el magnesio, el sodio y el potasio. Estos metales se pueden usar para reducir los haluros de titanio, circonio o hafnio, mientras que el hidrógeno, no puede producirlos fácilmente.

- Reacciones de oxidación e hidrólisis: La oxidación y la hidrólisis son dos grupos importantes de reacciones CVD que se utilizan en la formación de óxidos. Las fuentes comunes de oxígeno son el elemento en sí mismo y el CO_2 .
- Carburación y Nitruración: El depósito de carburos (carburación) generalmente se obtiene haciendo reaccionar un haluro con un hidrocarburo, como el metano. Mientras que el depósito de nitruros (nitruración) generalmente se basa en el amoníaco que es atraído por el nitrógeno. El amoníaco tiene una energía libre positiva de formación; así, sus productos de equilibrio son esencialmente hidrógeno y nitrógeno que se convierten en los reactivos para la reacción CVD.

Mientras los precursores utilizados en estas reacciones son elegidos por sus diferentes características como lo son su estabilidad en diferentes temperaturas, su habilidad de reaccionar correctamente en la zona de reacción, su volatilidad a bajas temperaturas para un transporte más sencillo, por su capacidad de reaccionar sin generar reacciones colaterales o parásitas. Algunos de los precursores utilizados son los halógenos (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) carbonilos metálicos (tales como: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, y $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$), particularmente en la preparación de catalizadores heterogéneos y como precursores en CVD y CVD metalorgánico (MOCVD) y los hidruros que se utilizan para depositar elementos individuales como el boro o el silicio.

La técnica de CVD puede ser clasificada de muchas maneras, dentro de estas clasificaciones se encuentran, algunos ejemplos [79]:

- Por su presión de operación: CVD de baja presión (LPCVD), CVD de ultra alto vacío (UHVCVD) y CVD atmosférico (APCVD)
- Basada en la energía de activación para superar las barreras de energía de activación de los enlaces de ruptura: CVD térmico, CVD de haz de electrones, CVD láser y CVD mejorado con plasma (PECVD), CVD foto-asistido (PACVD)
- Otros tipos de variantes importantes de CVD son: CVD asistido por aerosol (AACVD), CVD de inyección de líquidos directa (DLICVD), Atomic Layer Deposition (ALD) que se utiliza para realizar depósitos por capas atómicas y el

CVD metalorgánico (MOCVD) que también pertenece a los reactores de pared fría [75].

Algunas de las ventajas que presenta el MOCVD son: su capacidad para generar heteroestructuras, tiene la capacidad de desarrollar capas o espesores uniformes del material depositado así como homogeneidad en la composición del recubrimiento, puede eliminar la nucleación parásita en la fase gaseosa (formación de compuestos secundarios no deseados, ya sea por su composición, morfología o por sus propiedades fisicoquímicas, en el caso de MOCVD la nucleación parásita se desarrolla mayoritariamente durante la precipitación de la fase gaseosa), normalmente genera interfaces nítidas, además que reducen el dopaje involuntario de las capas epitaxiales depositadas por partículas producidas por el sustrato, las temperaturas generalmente utilizadas en los depósitos son menores que en la de un CVD convencional, disponibilidad de precursores con bajas temperaturas de evaporación además tiene el potencial para aplicaciones a gran escala. A pesar de todas estas ventajas esta técnica presenta algunas desventajas como la necesidad de controlar varios parámetros cuidadosamente durante el depósito, ya que al no hacerlo no habrá reproducibilidad en los recubrimientos obtenidos, además, generalmente se utilizan precursores con costos más elevados o potencialmente peligrosos [80]. Para utilizar esta técnica es necesario contar con un sistema de CVD el cual cuente con la capacidad de adaptarse a esta variante de la técnica, teniendo un sistema de suministro de precursores donde se puedan evaporar o suministrar los precursores metalorgánicos.

En la Universidad Tecnológica de la Mixteca se cuenta con un equipo de CVD el cual puede adaptarse a la técnica de MOCVD. Debido a las ventajas que presenta el MOCVD se utilizará en este trabajo de tesis.

2.5.2 Depósito por Vapores Químicos de Fuentes Metalorgánicas (MOCVD)

Es una de las variantes del CVD debido a que utiliza precursores metalorgánicos, este sistema se ha desarrollado desde la década de 1960 y en 1968 se demostró el primer crecimiento de un compuesto semiconductor [75]. En esta técnica los rangos de

temperatura de los depósitos pueden variar entre los 300°C y 800°C con presiones desde 1 torr hasta presión atmosférica [78].

Los metalorgánicos son compuestos en los que el átomo de un elemento metálico está unido a uno o más átomos de carbono de un grupo hidrocarburo orgánico, sin embargo, este término se usa de manera un tanto vaga en el lenguaje CVD, ya que incluye compuestos de elementos, como silicio, fósforo, arsénico, selenio y telurio, que no se consideran metálicos [78]. A menudo son pirofóricos o altamente inflamables y tienen relativamente altas presiones de vaporización en el rango de 0.5–100 Torr alrededor de la temperatura ambiente, este tipo de compuestos normalmente son monómeros en la fase de vapor, excepto el trimetil aluminio (TMAI) que es dimérico [81]. La mayoría de los compuestos organometálicos al ser pirofóricos o al menos sensibles al aire y al agua requieren un embalaje hermético confiable para evitar que el material se contamine con el aire y para evitar incendios [75].

Estos compuestos se utilizan como precursores del material a depositar ya que al contener uno o dos enlaces covalentes metal-carbono requieren una menor energía de disociación de sus enlaces en comparación con los compuestos reactantes de los hidruros, halohidruros o haluros (metal-X) que normalmente se ocupan en la técnica de CVD resultando en que los depósitos mediante MOCVD se generen recubrimientos a menor temperatura que en un proceso de CVD convencional [78, 75].

El proceso de crecimiento de MOCVD se puede dividir en cuatro etapas:

- Entrada de reactivo
- Mezcla de reactivo
- Un régimen de capa límite inmediatamente por encima del sustrato
- Crecimiento en la superficie del sustrato

Durante estas etapas pueden ocurrir complicaciones para el crecimiento, pero pueden reducirse o eliminarse con un diseño apropiado del equipo y la elección correcta de las condiciones de depósito [75].

Un sistema MOCVD se puede dividir en subsistemas funcionales los cuales son generalmente:

- Almacenamiento de reactivos

- Colector de gas: los flujos se miden, controlan y dirigen a las ubicaciones adecuadas
- Cámara de reacción: en la que tiene lugar el depósito
- Escape: generalmente incluye una bomba para operación a baja presión y evacuación de la cámara para carga y descarga de sustrato
- Depurador.

Se tiene que tener especial cuidado en el diseño y funcionamiento de las subsecciones de gas y la cámara de reacción, porque, en estas se afecta principalmente la calidad del depósito [75]. También es necesario tener sensores y controladores de temperatura, presión y flujómetros para controlar el aire de arrastre.

A continuación, se muestran los principales compuestos metalorgánicos que se utilizan en el MOCVD:

- Alquilos: Estos se forman haciendo reaccionar un hidrocarburo alifático o un haluro de alquilo con un metal [82], son líquidos volátiles no polares. Los metalorgánicos de metilo comienzan a descomponerse a 200 ° C y los metalorgánicos de etilo a aproximadamente 110 ° C.
- Compuestos alicíclicos: Donde la cadena de carbonos forma un anillo
- Compuestos de ariolo: Compuestos que tienen anillos de seis miembros con tres enlaces dobles de carbono.
- Compuestos de acetilacetato: Acetilacetatos metálicos, que se producen por reacción de metales y acetilacetona. Son estables en el aire y fácilmente solubles en disolventes orgánicos. También se utilizan en CVD en el depósito de metales como iridio, escandio y renio y de compuestos tales como los complejos de óxido de itrio-bario-cobre, utilizados como superconductores [78, 83].

Con MOCVD se pueden depositar:

- Metales: generalmente la mayoría pueden ser depositados, en especial los metales que no son de transición son más fáciles de depositar.
- Carburos y nitruros: Muchas reacciones CVD están siendo investigadas por el depósito de carburos y nitruros, particularmente el nitruro de titanio para aplicaciones de semiconductores [84, 85].

- Óxidos
- Superconductores: Por ejemplo, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ desde acetilacetatos (tetramethyl heptadionato) de yodo, bario, y cobre, a 825°C y 5 Torr [86].

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (XRD), es el método más adecuado, preciso, simple y no destructivo para estudiar la estructura cristalina. Se utiliza para la identificación de fases, el análisis cuantitativo y la resolución de imperfecciones en las estructuras de los cristales. En la Figura 6 [87] se puede observar cuando un haz de rayos X golpea un átomo, los electrones alrededor del átomo comienzan a oscilar con una frecuencia igual a la de los rayos X impactantes. Como los átomos de un cristal están dispuestos en un patrón regular, la interferencia constructiva ocurre en pocas direcciones, mientras que, en casi todas las demás direcciones, los rayos difractados sufren interferencia destructiva [88].

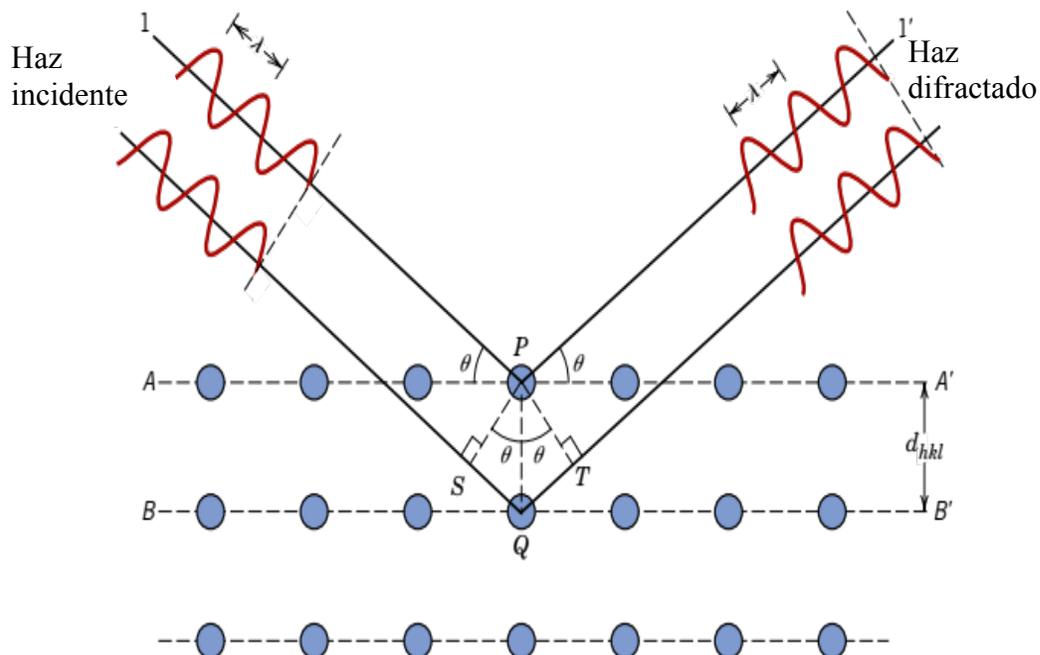


Figura 6: Geometría de la cual se deriva la ley de Bragg [87].

Los rayos X dispersos obedecen la ley de Bragg y demuestran interferencia constructiva; la ley de Bragg es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.9)$$

Donde:

λ = longitud de onda del haz de rayos X.

d_{hkl} = espacio interplanar de la red cristalina.

θ = Ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre el plano cristalino.

$n = 0,1,2,3, \dots$

2.6.2 Microscopía de barrido con electrones

El microscopio de barrido con electrones, conocido por sus siglas en inglés SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para “iluminar” la muestra y con diferentes detectores se analizan los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, proporcionando información de las formas, texturas y composición química del material analizado. Como se muestra en la Figura 7 [90], el cañón electrónico es el primer componente de la columna del microscopio y es el que produce el haz de electrones, este consta de un filamento emisor de electrones que son luego acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre unos 0.2 y 30 kV.

El sistema original del cañón electrónico utiliza un filamento de tungsteno, sin embargo, con el desarrollo de la tecnología se ha ido remplazando por otros materiales como el LaB₆, no obstante, el principio de funcionamiento es el mismo; este haz es focalizado por una serie de lentes electrónicas y pequeñas aperturas sobre la muestra analizada, el tamaño del diámetro de este haz resulta de gran importancia, porque, es uno de los factores que determinará la resolución de la imagen obtenida posteriormente.

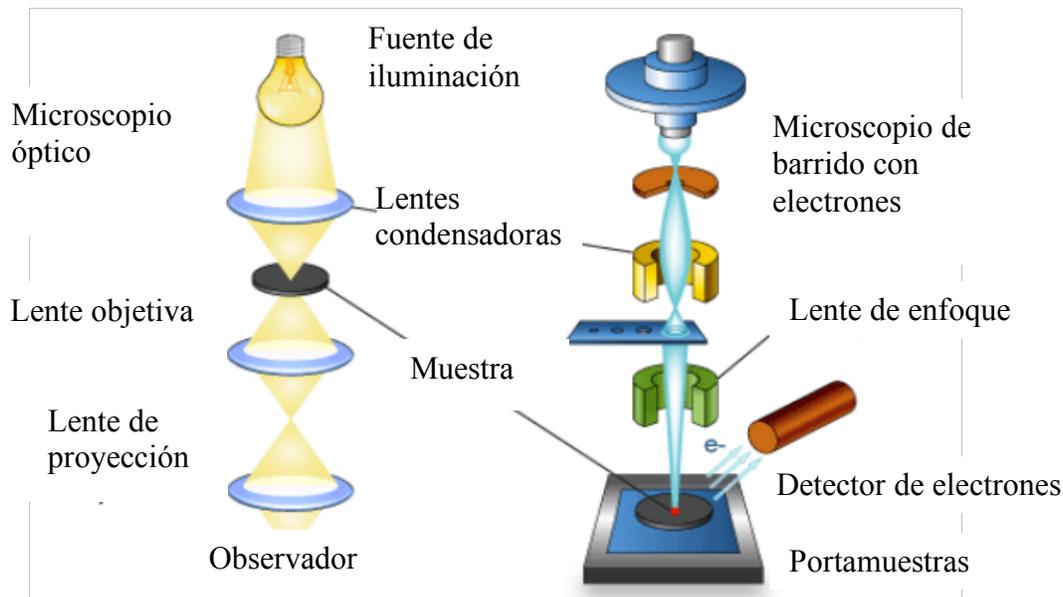


Figura 7: Componentes principales de la columna de un microscopio de barrido con electrones [90].

Un sistema de bobinas desvía este haz de tal manera que una zona de la superficie de la muestra es continuamente explorada (scanning), finalmente los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora), también en la parte final de la columna del SEM se encuentra una cámara con cierre de vacío que contiene la platina donde se coloca la muestra, la cual puede ser movida y desplazada por un eje de controles externos en tres ejes (x, y, z) y variar su orientación según dos ejes de rotación. En esta cámara se colocan los detectores para registrar las distintas señales emitidas por la muestra [91].

Las señales que se utilizan para la obtención de la imagen provienen de un cierto volumen debajo de la superficie de la muestra. El haz de electrones penetra una cierta distancia debajo de la superficie e interactúa con los átomos de la muestra a lo largo de su trayectoria. Las señales que se originan por estas interacciones provienen entonces del llamado volumen de interacción [91], como se muestra en la Figura 8 [92]:

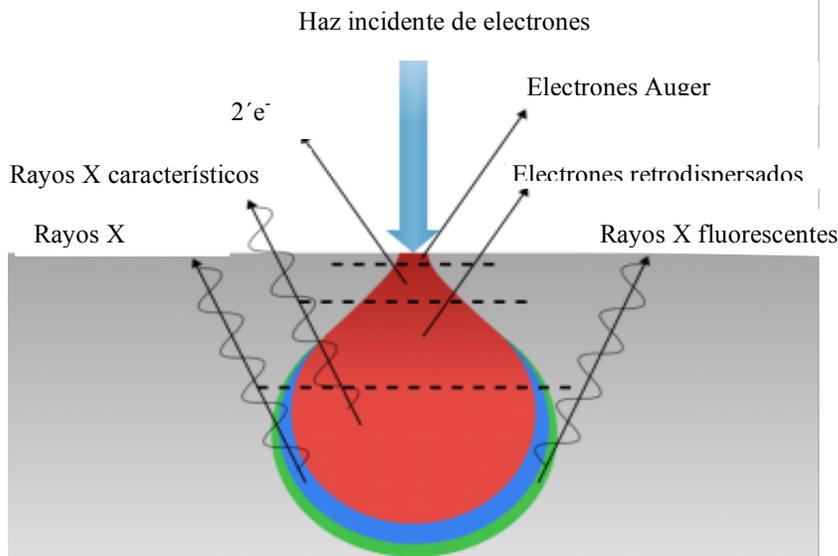


Figura 8: Volumen de interacción y las señales producidas por la interacción de los electrones en la muestra [92].

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por dispersión y gradualmente son adsorbidos por ella. El rango de dispersión de electrones es diferente para cada muestra, esto depende de la energía de los electrones de la muestra, el número atómico de los elementos que la conforman y de la densidad de los átomos constituyentes. Si la energía de los electrones de la muestra es mayor, el rango de dispersión es mayor, de manera contraria si los números atómicos y la densidad de los átomos de la muestra son grandes, el rango de dispersión es menor [93]. Durante una caracterización de una muestra con SEM se pueden obtener diferentes señales que se muestran en la Figura 9.

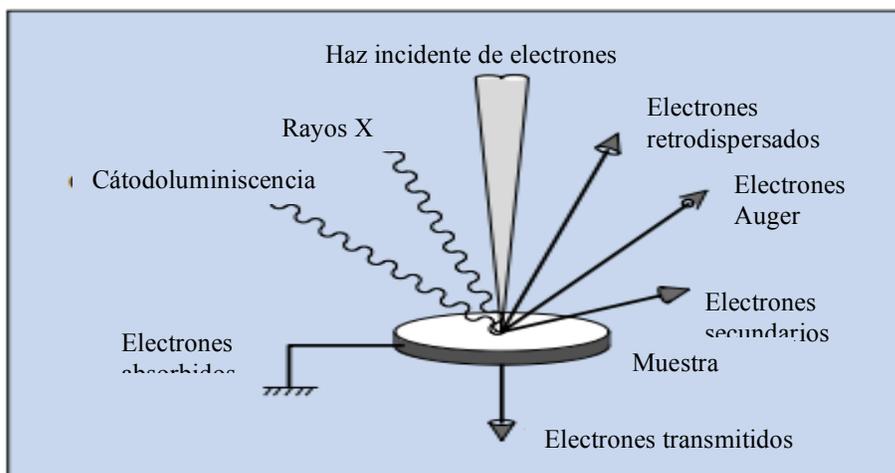


Figura 9: Señales generadas en caracterización por un microscopio de barrido con electrones [93].

De las cuales, tres señales son las que proporcionan la mayor cantidad de información en SEM, estas son los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos X. Los electrones secundarios se emiten desde los átomos que ocupan la parte superior de la muestra y producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie, se caracterizan por tener bajas energías (20-50 eV) y debido a esto solo llegan a interactuar con la superficie de la muestra; los electrones retrodispersados (Backscattered Electrons) son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente. Dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico permite detectar variaciones de la composición de la muestra analizada [91], así como el patrón resultante de la difracción de electrones retrodispersados (EBSD) proporciona información extensa sobre la orientación local de los planos cristalinos [94]. La interacción del haz con la muestra produce dos tipos de emisiones de fotones de rayos X: rayos X característicos, cuyas energías específicas proporcionan una huella digital que es específica de cada elemento, con la excepción de H y He, que no emite rayos X; y rayos X continuos, que ocurren en todas las energías de fotones que forman un fondo debajo de los rayos X característicos. Este espectro de rayos X se puede usar para identificar y cuantificar los elementos específicos (excepto H y He) presentes dentro del volumen de interacción [94].

2.6.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Al realizar el análisis SEM-EDS de una película delgada de muestra depositada sobre un sustrato dado, se utiliza un sistema de selección de objetivos en el SEM para identificar las regiones de interés e inspeccionarlas mediante el haz electrónico.

Cada elemento produce rayos X característicos resultantes de las interacciones de electrones del rayo incidente con electrones en los orbitales atómicos de cada elemento; cuando se emiten electrones en las capas internas desde los átomos constituyentes de la muestra debido a la irradiación de los electrones incidentes, las órbitas vacías en los átomos se llenan de electrones de otras capas, y este a su vez emite rayos X, cuyas energías corresponden a la diferencia de energía entre los electrones de la capa externa y los electrones de la capa interna (véase Figura 10).

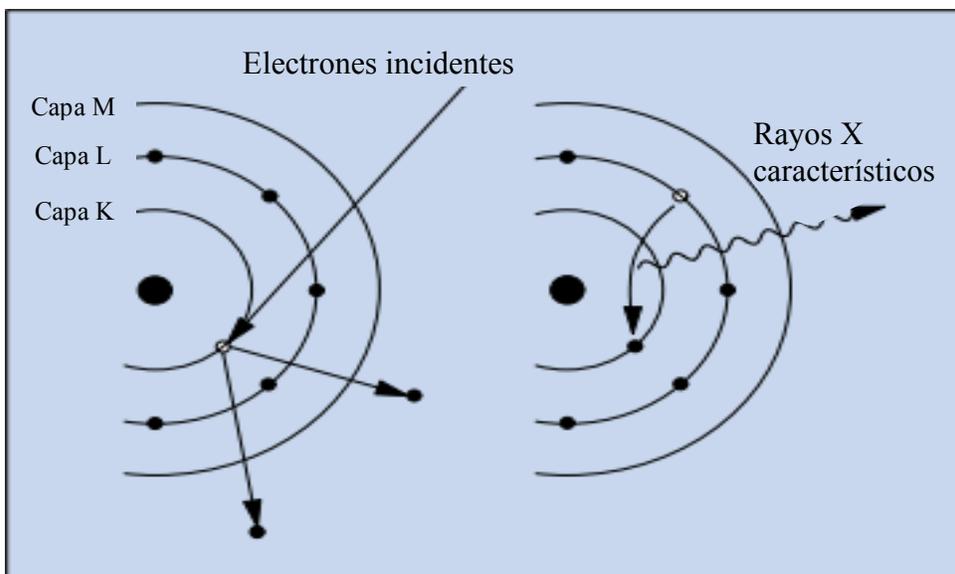


Figura 10: Esquema del principio de generación de rayos X característicos [93].

Cuando los rayos X emitidos por la muestra entran en el detector, formado de algún material semiconductor; se generan pares de electrones cuyas cantidades corresponden a la energía de los rayos X. La medición de estas cantidades (corriente eléctrica) permite obtener los valores de la energía de rayos X, en este proceso el detector es enfriado para reducir el ruido eléctrico [91].

2.6.4 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica o CV por sus siglas en inglés (Cyclic Voltammetry) hoy en día es una herramienta muy popular y eficiente para investigar los procesos de oxidación y reducción, e invaluable para estudiar los procesos de las reacciones químicas iniciados por la transferencia de electrones [95]. Esta técnica requiere de un generador de impulsos eléctricos para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal en una celda electroquímica, un potencial que genere una corriente, la cual se medirá, y un gráficoador u osciloscopio para exponer el voltamperograma [96]. En la Figura 11 se muestra un esquema de una celda para experimentos de CV. La CV consiste en variar y ciclar el potencial de un electrodo, que se encuentra sumergido en una solución electrolítica, la cual mide la respuesta de la corriente resultante.

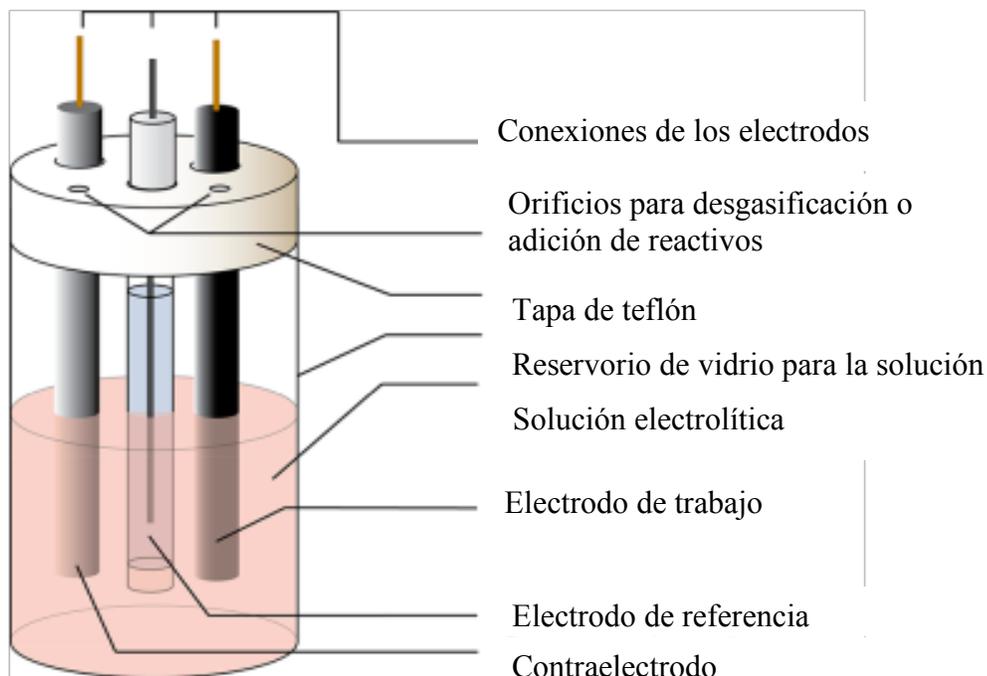


Figura 11: Representación esquemática de una celda de experimento electroquímico para experimentos CV [95].

Esta técnica utiliza 3 electrodos los cuales son, el electrodo de trabajo WE por sus siglas en inglés (Working Electrode) que es el que realiza el evento electroquímico de interés, en él se utiliza un potenciostato para controlar el potencial aplicado, el electrodo de referencia, RE por sus siglas en inglés (Reference Electrode), el cual tiene un potencial de equilibrio estable y bien definido que se utiliza como punto de referencia en el que se puede medir el potencial de otros electrodos en una celda electroquímica; por lo tanto, el potencial aplicado generalmente se informa como "vs" una referencia específica, y, el contraelectrodo, CE por sus siglas en inglés (Counter Electrode) cuyo objetivo es el de completar el circuito eléctrico. Entre WE y CE es donde se registra la corriente como un flujo de electrones. El potencial controlado aplicado a través de RE y WE puede ser considerado como una señal de excitación [95]. Como resultado de esta técnica se obtiene un voltamograma cíclico, el cual, consta de aplicar un potencial de barrido lineal, que se incrementa y disminuye linealmente con el tiempo, el cual se encuentra fijado entre dos potenciales límite conocidos como potencial inicial (E_{inicial}) y potencial de inversión ($E_{\text{inversión}}$); el ciclo consta de ir de E_{inicial} a $E_{\text{inversión}}$ y al momento de llegar a $E_{\text{inversión}}$, el

barrido es invertido para llegar a E_{inicial} y completar y obtener el escaneo de un ciclo. Normalmente la señal de excitación lineal tiene una forma triangular como se muestra en la Figura 12.

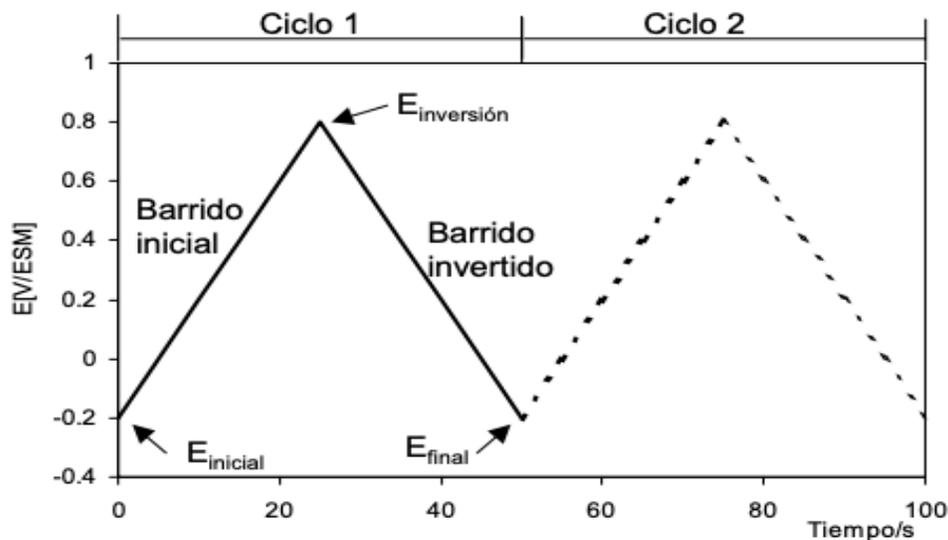


Figura 12: Representación típica de la señal de excitación para la CV de onda triangular [96].

La respuesta consecuente con esta señal de excitación es conocida como voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado en una curva del tiempo [97]. Como se muestra en la Figura 13 los parámetros importantes para un voltamperograma cíclico son las magnitudes del pico de la corriente anódica ($i_{p,a}$), el pico de la corriente catódica ($i_{p,c}$), el pico de potencial anódico ($e_{p,a}$) y el pico de potencial catódico ($e_{p,c}$) [98].

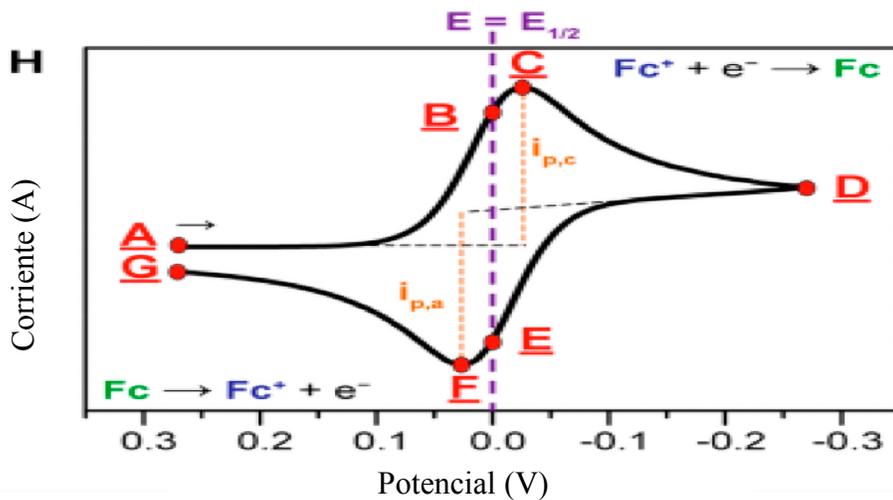


Figura 13: Voltamperograma i vs V [98].

Mediante la ecuación de Nernst se calcula el potencial de reducción del electrodo o el cambio de concentración de especies en la solución electrolítica. Esta ecuación relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) con el potencial estándar de una especie (E^0) y las actividades relativas del analito oxidado (Ox) y reducido (Red) del sistema en equilibrio [95].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{Ox}{Red} \quad (2.10)$$

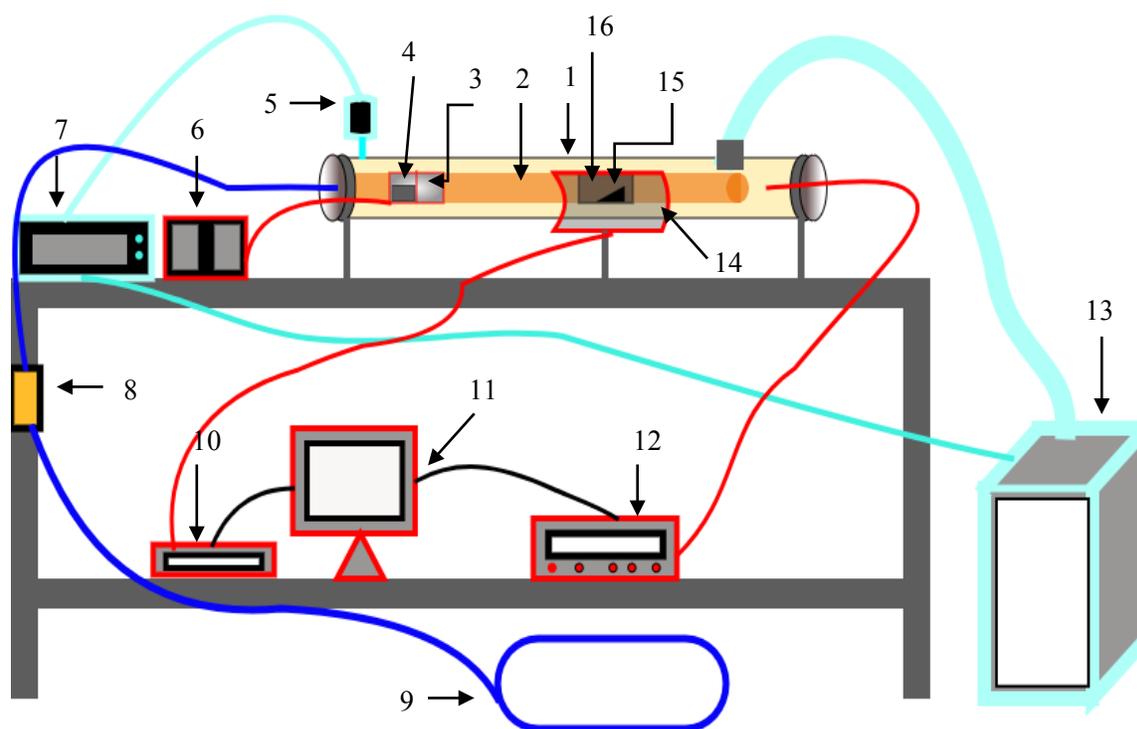
Siendo F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, n el número de electrones y T la temperatura.

En el presente trabajo de tesis se aplicará la técnica de CV para determinar los valores de fotocorriente generada por los fotoelectrodos de hematita bajo distintas condiciones de radiación luminosa.

3 Preliminares y ajustes de equipo

3.1.1 Descripción y funcionamiento del equipo de CVD

El depósito de los diferentes recubrimientos de hematita se realizó mediante la técnica de Depósito por Vapores Químicos de Fuentes Metalorgánicas (MO-CVD) utilizando un sistema de CVD que se encuentra en la Universidad Tecnológica de la Mixteca que fue armado y construido en la UTM por López [99], Aguilar [100] y Gómez [101]. Este sistema de CVD en particular se encuentra dentro de la clasificación de reactores de pared fría, el calentamiento de los substratos se realiza mediante radiación infrarroja (IR), la disposición del equipo es horizontal, por el rango de presiones en las cuales es posible trabajar se clasifica dentro de los reactores a bajo vacío, además debido a la versatilidad con la que cuenta este equipo se pueden trabajar variantes de CVD tales como lo son: el Asistido por Aerosol (AA-CVD), a partir de fuentes Metal Orgánicas (MO-CVD), a presión atmosférica (APCVD) y a baja presión (LPCVD). A continuación, se muestra un esquema general del equipo, Figura 14.



- Sistema de extracción de gases y control de presión
- Sistemas de control de temperatura (del depósito y del gas precursor)
- Sistema del gas de arrastre

Figura 14: Esquema general del equipo de CVD, en su configuración MO-CVD.

- | | |
|--|---|
| 1. Pared exterior del reactor (cuarzo) | 9. Reservorio de gas de arrastre |
| 2. Confinador de reacción (cuarzo) | 10. Sistema de potencia calefacción del reactor |
| 3. Calefactores del precursor | 11. Computadora |
| 4. Crisol | 12. Multímetro digital |
| 5. Baratrón | 13. Bomba mecánica de vacío |
| 6. Sistema de control de calefactores | 14. Sistema reflector con lámparas IR |
| 7. Controlador de Presión | 15. Susceptor de grafito en forma de cuña |
| 8. flujómetro | 16. Susceptor de grafito cilíndrico |

En primera instancia antes de cada depósito se desmonta el confinador de reacción para su limpieza se utiliza etanol absoluto al 99%, así mismo se realiza la limpieza y

secado del crisol del precursor y con ayuda de una balanza analítica VELAB VE-204 se pesa el material precursor y se vierte dentro del crisol.

El equipo cuenta para su modalidad de MO-CVD con una tapa removible en la parte izquierda, la cual tiene un soporte que sostiene el confinador de reacción, en este confinador de reacción son ajustados y montados los calefactores del material precursor en la parte exterior del tubo y en la parte interior son introducidos tanto el crisol que contiene el material precursor como el suscepter en forma de cuña que contiene los substratos sobre los cuales se realizará el recubrimiento, una vez montados son introducidos dentro del reactor principal, donde parte del confinador de reacción (en la zona donde se encuentra la cuña de grafito) queda dentro del suscepter de grafito cilíndrico como se muestra en la Figura 15:

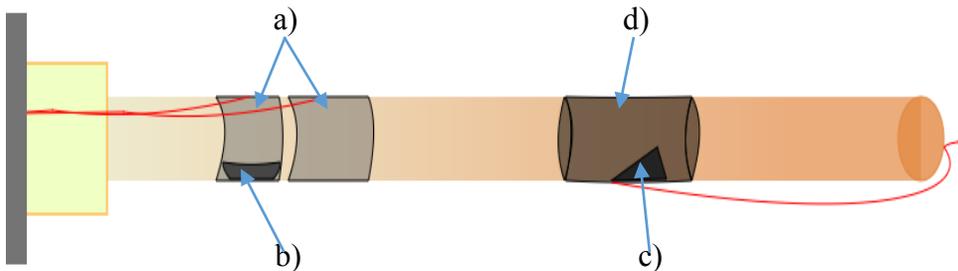


Figura 15: Confinador de reacción ensamblado a tapa del reactor de CVD con a) calefactores del material precursor, b) crisol, c) cuña de grafito y d) suscepter cilíndrico de grafito.

Teniendo cuidado de queden alineadas horizontalmente tanto la cuña de grafito y el crisol como se puede observar en la Figura 16.

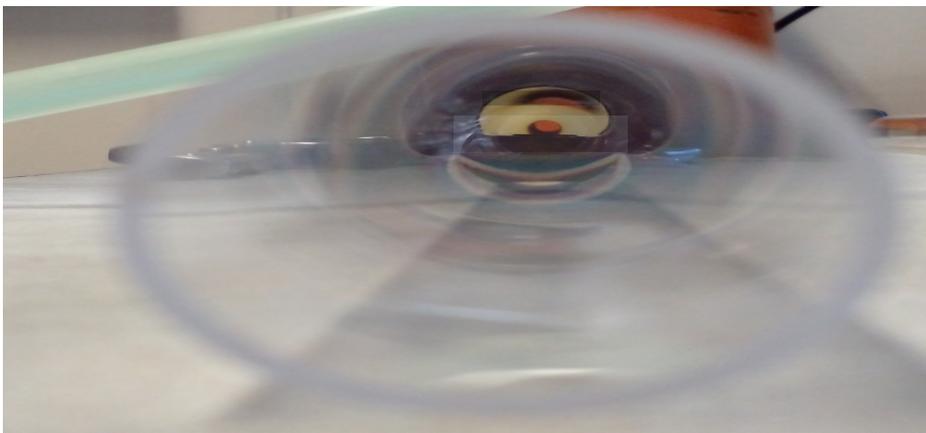


Figura 16: Alineación horizontal del crisol (en el fondo) con la cuña.

Los calefactores de los precursores cuya finalidad es calentar y regular la tasa de evaporación del material que se utiliza como precursor, son resistencias eléctricas tipo banda, acopladas a un controlador de temperatura Autonics TC4S y censadas mediante termopares tipo K que se muestran en la Figura 17.

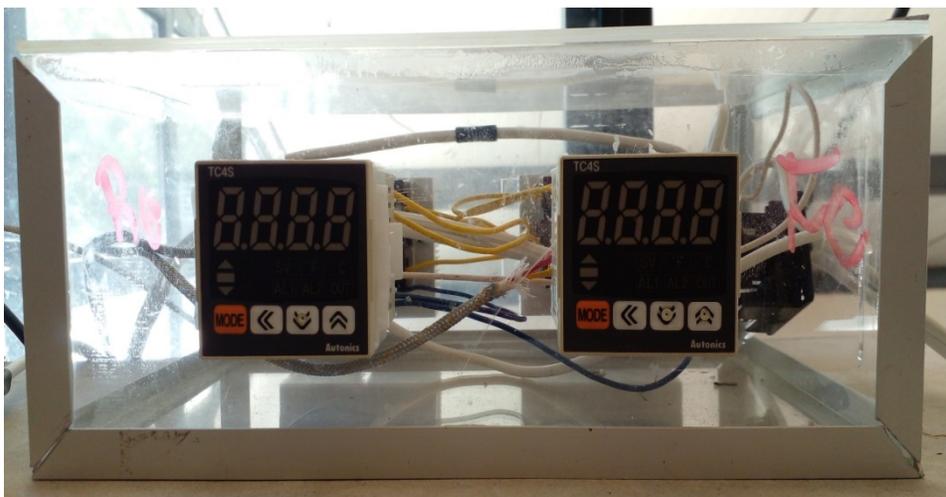


Figura 17: Controladores de temperatura Autonics TC4S.

La tapa del reactor cuenta con conexiones herméticas para poder interconectar estos dispositivos, así mismo la tapa cuenta con una conexión para introducir el gas de arrastre. Una vez que el tubo confinador y la tapa son montados dentro de la cámara del reactor de CVD (durante este procedimiento se procura en todo momento mantener la posición horizontal del conjunto), es realizado el cierre hermético del sistema, como último paso de esta etapa se realizan las conexiones eléctricas e hidráulicas necesarias para el funcionamiento del equipo. Posteriormente se realiza el vacío de la cámara del reactor, esto se realiza mediante la bomba de vacío de paletas rotativas TRIVAC D 16-65 BCS, al mismo tiempo, la presión dentro de la cámara del reactor es medida mediante un manómetro de capacitancia (BARATRON MKS 626A13TDE) la cual es visualizada y controlada mediante el controlador de presión MKS 600 series, los cuales se muestran en la Figura 18.



Figura 18: a) Bomba de vacío de paletas rotativas TRIVAC D 16-65 BCS, b) Baratrón de capacitancia (BARATRON MKS 626A12TDE), c) Controlador de presión MKS 600 series.

Alcanzada la presión requerida se enciende el sistema de calefacción del reactor y se fija la temperatura de depósito. El sistema utilizado para controlar la temperatura del reactor (temperatura en el substrato) se compone de un sistema reflector de lámparas IR que se encuentra fuera del reactor, un termopar tipo K para censar la temperatura en la zona del susceptor cilíndrico de grafito y que a su vez se encuentra conectado herméticamente desde la tapa derecha del reactor hasta un multímetro digital Keithley 2110, los cuales se muestran en la Figura 19. El sistema reflector de las lámparas IR es controlado mediante el uso de un programa compilado en Visual Studio 2009, el cual se encarga de controlar el módulo de potencia de entrega de las lámparas y con ello lograr regular la temperatura dentro del reactor de CVD, para más detalles de este sistema de control de temperatura se sugiere consultar [101].

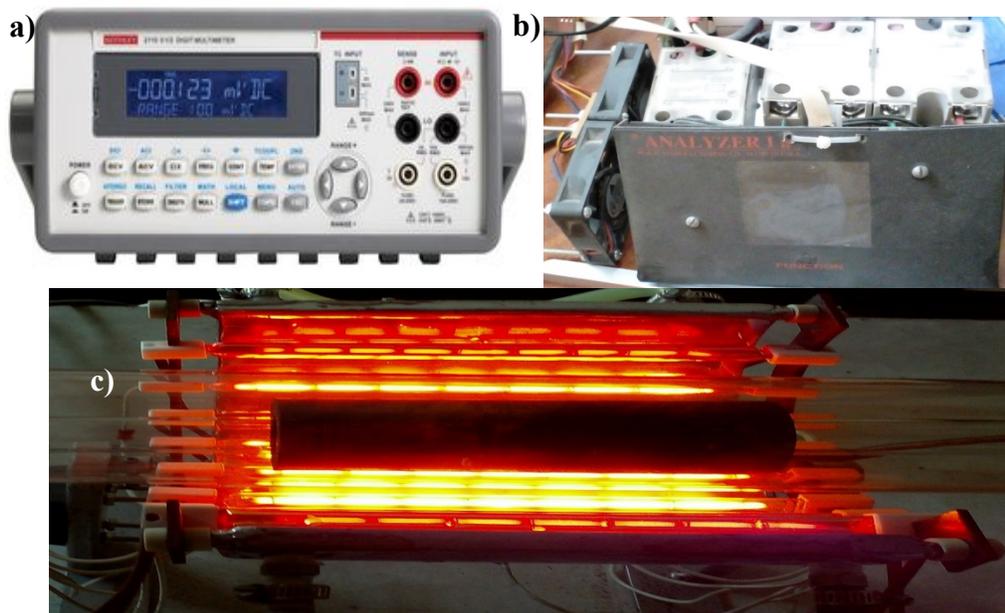


Figura 19: a) Multímetro digital Keithley 2110, b) Módulo de potencia de las lámparas, c) Sistema reflector de lámparas IR en funcionamiento.

Alcanzada la temperatura programada, antes de iniciar el depósito del material precursor se esperan 20 minutos con la finalidad de acondicionar y activar la superficie de los substratos y al pasar este periodo se programa la temperatura de evaporación del precursor en los controladores de temperatura Autonics TC4S. Una vez estabilizada la temperatura de evaporación del precursor se procede a introducir el gas de arrastre a la cámara del reactor de CVD.

El gas de arrastre (aire) que se necesita para realizar los recubrimientos de hematita, es recolectado y almacenado por un compresor libre de aceite Marietta, éste suministra aire a un flujómetro Cole Parmer PMR1-010272 encargado de regular el flujo de aire que es suministrado al tubo confinador de reacción y propicia el transporte de material precursor evaporado desde la zona del crisol hasta la zona de depósito donde se encuentra los substratos. En la tabla 1 se muestran los parámetros en los cuales puede trabajar el sistema [61]:

Presiones de trabajo (Torr)	Temperaturas de trabajo (°C)	Flujos máxicos del sistema ØN (l/min)	Temperaturas de calentamiento (°C/min)	Temperaturas de enfriamiento (°C/min)
17-645	100-600	0-6	20-40	3-10

Tabla 1: Características de funcionamiento del equipo MO-CVD.

Para ver más detalles de la instalación y funcionamiento del equipo en general de este sistema de CVD se sugiere consultar [99-101].

3.2 Ajustes de equipo

Previo a iniciar el trabajo central de esta tesis, se dispuso reproducir los fotoelectrodos de hematita crecidos mediante la técnica de MO-CVD sobre la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ reportados en [9](se utilizó como precursor el 2,4-pentanodionato de hierro (III) de Sigma Aldrich $\geq 99.9\%$, y se siguió el procedimiento explicado en la sección 3.1.1), para que las condiciones del depósito del recubrimiento de hematita sobre la cerámica de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ fueran las mismas que las de la cerámica antes mencionada, sin embargo después del periodo de pandemia, hubo la necesidad de realizar mantenimiento y mejoras al equipo de MO-CVD y cambiar algunos de sus componentes, esto trajo como consecuencia que se modificara la dinámica interna del flujo del reactor (por la alta susceptibilidad que tiene el sistema a los cambios). Dando como resultado depósitos con características no deseables, siendo el principal problema que se generaban fotocorrientes inferiores a los 4.79 mA/cm^2 reportadas en [9], además de la evidente no homogeneidad del depósito sobre la superficie de los substratos como se puede observar en la Figura 20.



Figura 20: Muestra P_1 , Recubrimiento no homogéneo sobre la superficie de la muestra.

El inicio del problema se da cuando al regresar del periodo de pandemia se realizó mantenimiento y limpieza del equipo donde desafortunadamente se dañó el suscepter en forma de cuña que se había utilizado en los trabajos previos, sin embargo, al emplear nuevas cuñas de grafito construidas por el equipo de trabajo de laboratorio, los recubrimientos continuaban presentando no homogeneidad y fotocorrientes bajas, por lo que se realizaron variaciones y ajustes de diferentes parámetros de los procesos de depósito. Para las muestras P1 a la P30 se trabajó con la cuña de grafito 1, la cual, tenía 2 cavidades y características similares a la utilizada anteriormente, sin embargo, se limitó a no adelgazar tanto la punta de la cuña para evitar que se fracturara fácilmente como había ocurrido con la anterior. Figura 21.

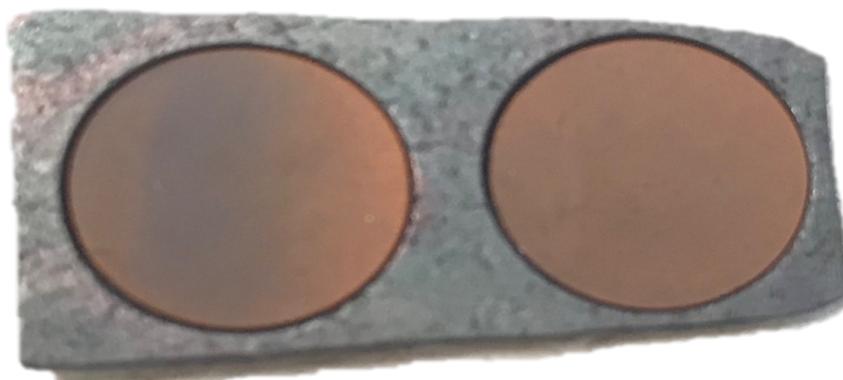


Figura 21: Cuña 1, elaborada de grafito con muestras P₇.

Para estos depósitos se variaron principalmente los tiempos (20, 30, 40, 45 y 60 minutos), las temperaturas de los depósitos (360, 365, 370, 375 y 380 °C.) y las posiciones de los substratos dentro de la cámara de reacción. A pesar de estos cambios los recubrimientos generados seguían sin presentar las fotocorrientes deseadas. Otra de las modificaciones que se realizaron con el objetivo de conseguir homogeneidad en el depósito fue estabilizar la presión interna de la cámara, para esto se colocó una válvula de control tipo mariposa a la bomba de vacío, con esto también se consiguió variar y fijar el valor de la presión base de trabajo de la cámara.

Al colocar la válvula de control en la bomba de vacío se consideró trabajar a 50 torr; sin embargo, debido al cambio de la presión de trabajo se tuvo que ajustar la temperatura de evaporación del hierro (debido a este cambio en la configuración del sistema de presión se cambió el etiquetado de las muestras). En las muestras posteriores a

P₃₀ se observaba homogeneidad a primera vista, además de que, presentaban mejoras en su comportamiento fotocatalítico, pero sin llegar a generar las fotocorrientes requeridas, más aún, en un inicio se estaba evaporando muy poco material precursor dando como resultado recubrimientos muy delgados. Figura 22.

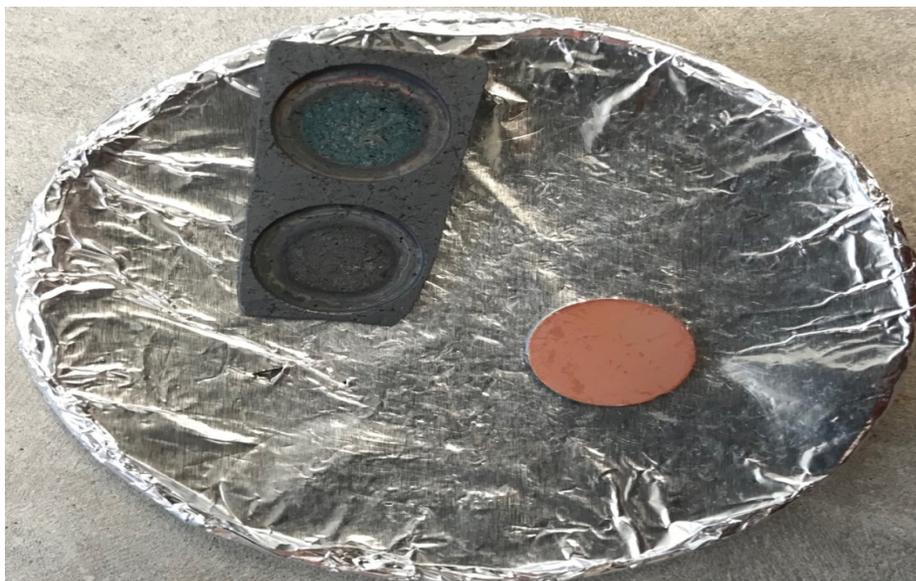


Figura 22: Recubrimiento homogéneo pero delgado, muestra P₃₂.

Al ajustar la tasa de evaporación y obtener películas de un grosor aceptable empezó a surgir y a remarcarse el problema de la no homogeneidad en el depósito, esta condición no desaparecía ni después del tratamiento térmico, además de que no se conseguían las fotocorrientes necesarias. Figura 23.



Figura 23: Inhomogeneidad en la muestra P₃₄. Se puede observar la aparición de una sombra al medio de los depósitos.

A partir de la muestra P_{41} se optó por colocar una cuña con la punta más prolongada la cual se denominó cuña 2, ya que se tenía la hipótesis de que esto reduciría las turbulencias, mejoraría la distribución del flujo e incrementaría la zona de reacción de los precursores.



Figura 24: Muestra P_{45} en cuña 2, donde aún se observa inhomogeneidad.

Debido a que no se obtuvo una mejora ni en cuanto a la fotocorriente ni en cuanto a homogeneidad (Figura 24) en la muestra se regresó a utilizar la cuña 1.

En este punto se planteó la hipótesis de que el causante de las malas características de las películas generadas era el flujo; ya que a pesar del ajuste de la presión y de un flujo de gas de arrastre más estable se sospechaba que no se obtenía un flujo laminar bien distribuido, por lo que se optó por colocar una boquilla cónica y diferentes rejillas a la entrada del flujo con la finalidad de suavizar el flujo y propiciar un flujo laminar. Figuras 25 y 26.

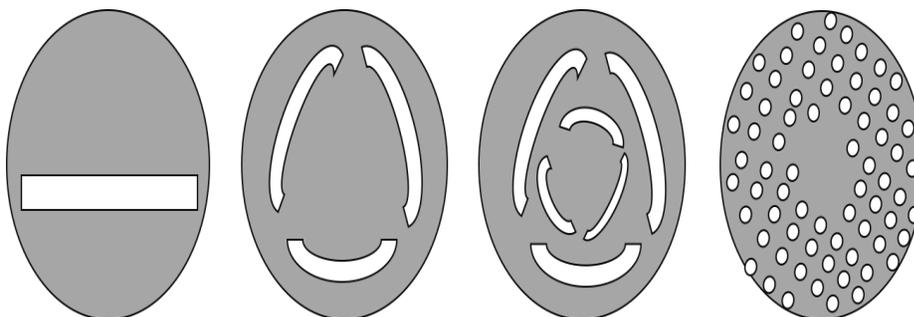


Figura 25: Diferentes rejillas ocupadas en diferentes depósitos



Figura 26: Boquilla cónica, cuyo propósito era suavizar el cambio de la sección transversal entre la entrada del flujo de gas de arrastre y el tubo confinador de reacción.

Con estos cambios aún se presentaba la inhomogeneidad, Figura 27, y la fotocorriente no era la buscada, entonces se generó una nueva hipótesis en la que se sospechaba que la geometría del crisol de evaporación del precursor era la causante de la aparición de la mancha en la parte central de los substratos, esto debido a una posible mayor concentración de material evaporado y depositado en esta parte, por lo que se diseñaron e implementaron diferentes crisoles para mejorar este comportamiento, modificando así el área de evaporación/deposición y ésta fuera mayor propiciando un recubrimiento más homogéneo sobre los substratos, Figura 28.

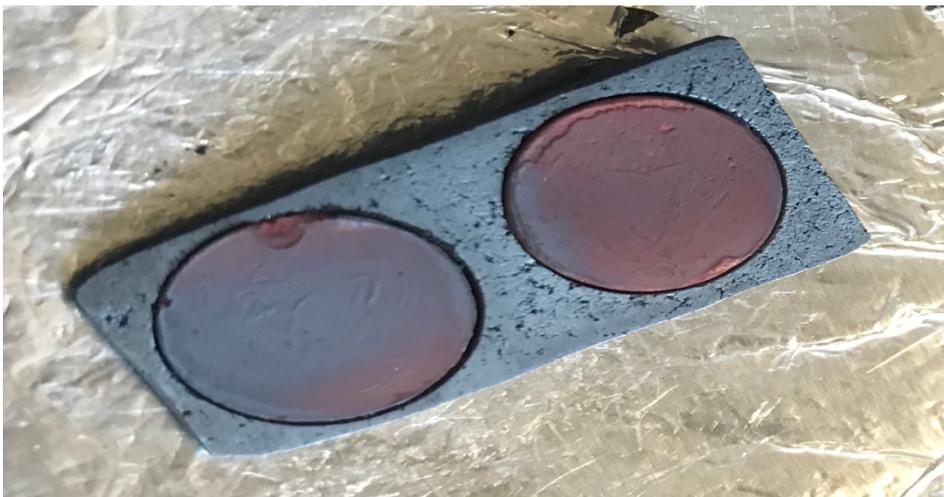


Figura 27: Muestra P₅₆; se puede ver la inhomogeneidad en el depósito, especialmente en la muestra de la izquierda, con fotocorriente de 3.71 mA/cm²

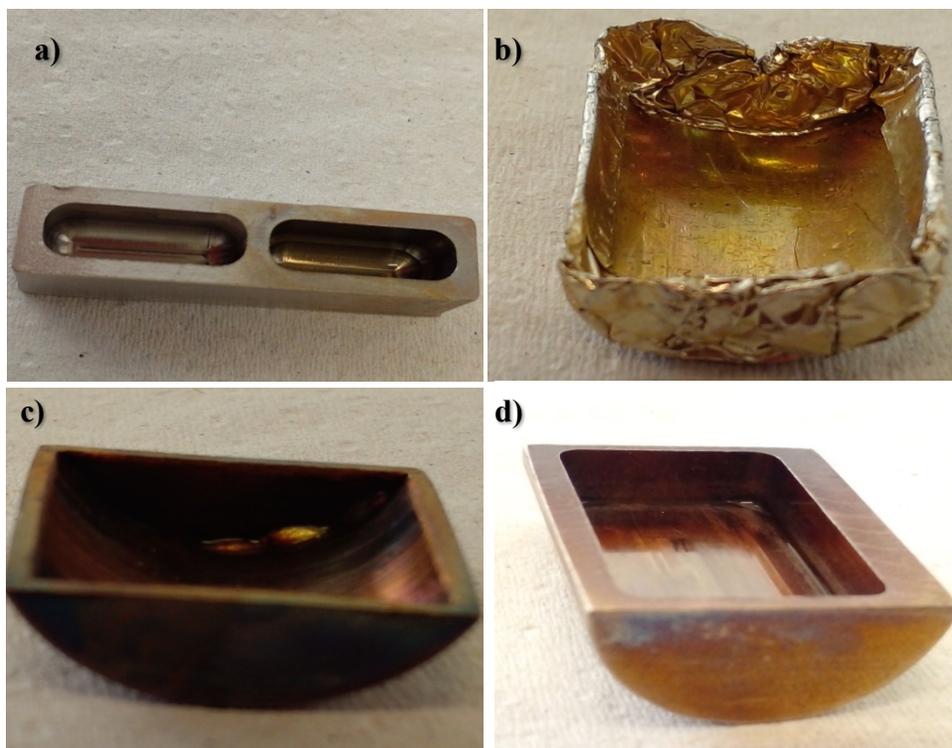


Figura 28: Diferentes crisoles utilizados. a) Crisol 1: estructura cuadrangular de acero inoxidable con dos cavidades elipsoidales. b) Crisol 2: estructura de una sección de cilindro con cavidad cilíndrica de aluminio. c) Crisol 3: estructura de una sección de cilindro con cavidad cilíndrica de acero inoxidable, d) Crisol 4: estructura de una sección de cilindro con cavidad cuadrangular de acero inoxidable.

Debido a las diferencias (material, geometría y espesor) entre modelos de crisoles que se implementaron en estos experimentos se tuvo que ajustar la temperatura de evaporación del material precursor ya que con cada crisol se obtenían tasas de evaporación diferentes, aunque en estos depósitos no se hallaron las mejoras buscadas en cuanto a la homogeneidad, si nos ayudaron a entender que el diseño de los crisoles afectaba directamente a la tasa de evaporación del material y la formación del recubrimiento. Con los parámetros de presión estable a 50 torr, con un flujo de gas de arrastre constante, con crisoles que favorecían a una mejor evaporación y distribución del material precursor, se continuaban obteniendo fotocorrientes con valores entre 3 y 3.7 mA/cm², valores que no alcanzaban la meta de 4.79 mA/cm² previamente reportados, además se continuaban con los problemas de inhomogeneidad en las muestras, por lo que se optó por trabajar con nuevas cuñas; las cuales ahora contaban con 3 cavidades, la razón por la cual se optó por

trabajar con este tipo de cuñas era para tratar de entender cómo se estaba comportando el perfil del flujo dentro del equipo al realizar un recubrimiento. Figuras 29 y 30.

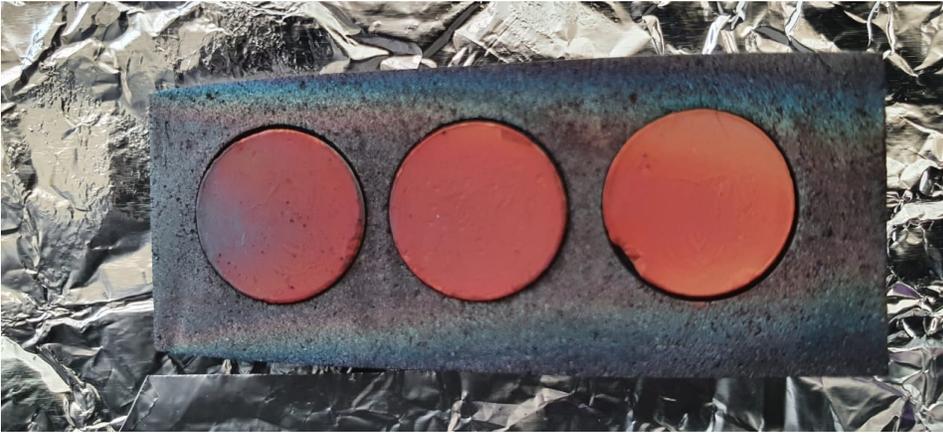


Figura 29: P_{67} depositadas sobre cuña 3; a lo largo de la parte central de las muestras se pueden observar zonas más oscuras.



Figura 30: P_{90} depositadas sobre cuña 4, como en el caso anterior se puede apreciar la inhomogeneidad a lo largo de la parte central de las muestras.

Con parámetros definidos en cuanto a presión de depósito (50 torr), una temperatura de evaporación de 138°C, temperatura de depósito rondando los 395°C, con la utilización de la cuña 4 con tres cavidades, con un flujo constante del gas de arrastre estable; aún con estas condiciones no se generaban los depósitos con los parámetros requeridos, y con todos los parámetros que ya se habían modificado se seguía teniendo la hipótesis de que el problema principal se generaba por la evolución del perfil del flujo de gas de arrastre dentro del reactor de CVD, por lo que se decidió utilizar vidrios de tal manera que se pudiera observar de una mejor manera dicho perfil.



Figura 31: Vidrio 5 en cuña 4, sobre el vidrio se puede apreciar el patrón en el que se estaba depositando el material precursor, se pueden observar regiones más oscuras y claras en forma de lengua.

En un principio se colocó el vidrio sobre la cuña para poder obtener una imagen del perfil del depósito sobre dicho vidrio, en la Figura 31 se puede observar como el depósito revela el perfil de la forma en la que se estaba adhiriendo el material, para este punto; se tenía únicamente la hipótesis que esta geometría de depósito era generada o por la interacción del flujo de gas de arrastre con el crisol, o con la cuña; por lo que se llevaron a cabo diferentes variaciones en los depósitos sobre el vidrio para tratar de responder a esta incógnita.

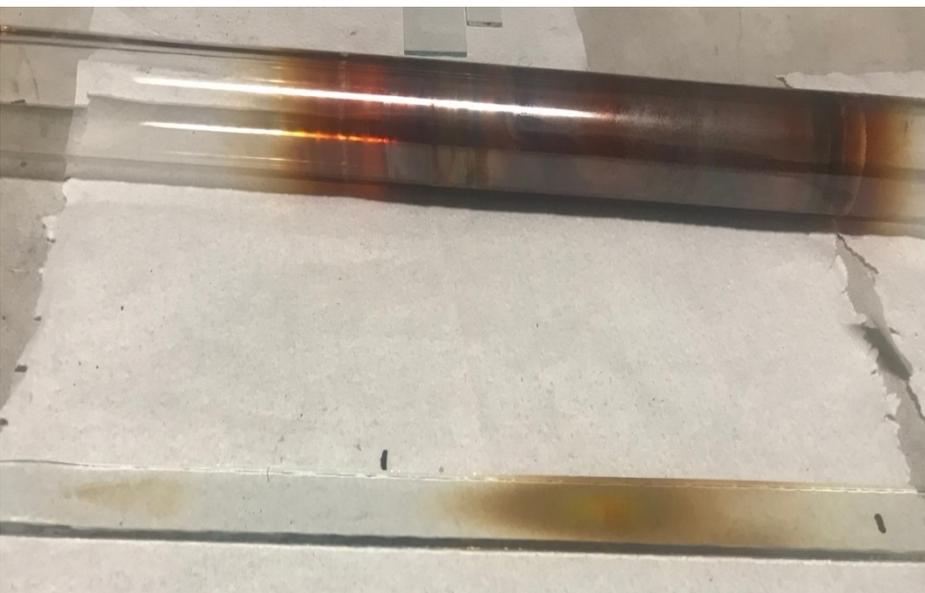


Figura 32: Vidrio 14; vidrio largo desde la zona del crisol hasta zona de depósito.

Llegando a la conclusión de que el perfil generado en el depósito era generado por la interacción del flujo del gas de arrastre con el borde de las cuñas utilizadas, esta interacción probablemente generaba turbulencia que generaba estos patrones en el depósito; así mismo la utilización del vidrio (Figura 32) nos ayudó a detectar la zona en la cual se depositaba carbono en exceso, indicándonos qué posición era la más favorable para que no ocurriera esto y así evitar que los depósitos salieran totalmente oscuros debido al posible exceso de la incorporación del carbono.

Posteriormente se utilizó la cuña 5, debido a que su borde en la punta era más delgado y con esto se pensaba evitar que siguiera apareciendo la inhomogeneidad en los recubrimientos, así mismo se decidió trabajar a una presión de 20 torr, la cual era la presión más cercana en la que la válvula podía trabar en comparación de reportados los fotoelectrodos en [10]. En la Figura 33 se puede observar que para la muestra P₁₀₅ con parámetros de evaporación del hierro a 132°C, 60 minutos, presión de 20 torr, y con un flujo de gas de arrastre de 1.8 l/min y una temperatura de depósito de 380°C, los mejores parámetros encontrados para este punto favorecían un depósito homogéneo. Como resultado de estos cambios se puede observar en la Figura 33 que la inhomogeneidad desaparece, sin embargo, la fotocorriente presentada por esta muestra fue de 3.39 mA/cm², una fotocorriente aun baja.



Figura 33: Muestra P₁₀₅ sobre cuña 5. Se aprecia un recubrimiento homogéneo.

Una vez resuelto el problema de la inhomogeneidad, solo quedó por resolver el problema de la fotocorriente, en un principio se hizo la hipótesis de que la cantidad de material que se estaba depositando era poca, esto debido a que en el tubo confinador de reacción entre la zona de evaporación del reactivo precursor y la zona de calentamiento de las lámparas aparecía material precipitado y esta pérdida de material generaba que no se obtuvieran recubrimientos más gruesos y esto afectaba posteriormente a la fotocorriente de las muestras, Figura 34. Debido a estos hechos se decidió conectar un calefactor adicional posterior a la zona en la que se encontraba el que evaporaba el material precursor. Debido a este cambio se tuvo que ajustar tanto la posición de la cuña y las tazas de evaporación, a pesar de todos estos cambios no se logró mejorar el valor de fotocorriente.

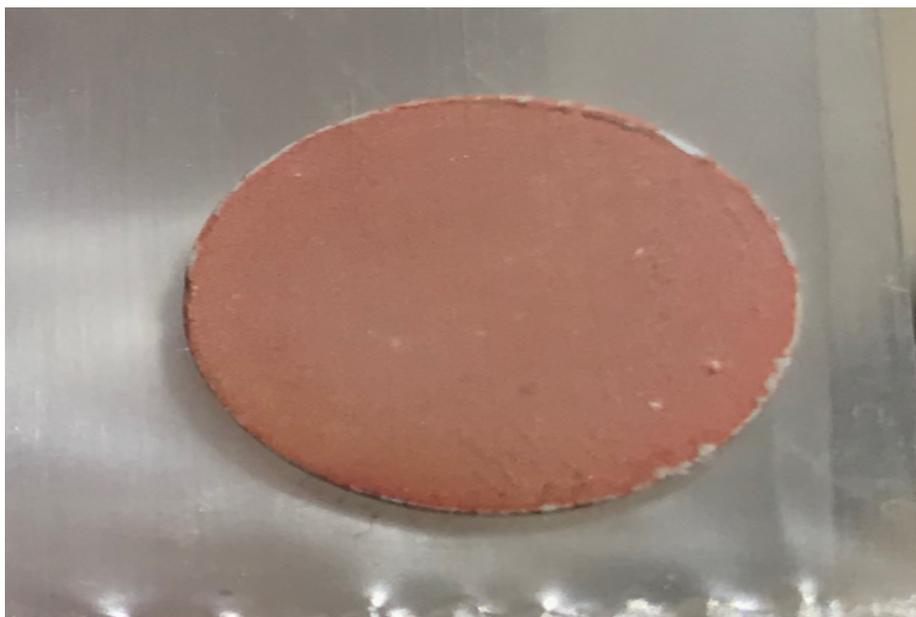


Figura 34: Muestra P_{125} . Con calefactor adicional a 95°C y con un valor de fotocorriente de 2.6 mA/cm^2 .

Como se seguía sospechando que el problema por el cual no se generaban mayores fotocorrientes era el espesor del recubrimiento se optó por utilizar la cuña 4, la cual tenía un ángulo de inclinación mayor al de la cuña 5, ahora se tenía que esta inclinación propiciaría un mayor depósito de material; además de que se aprovechó la posición de la cuña encontrada en los depósitos de vidrio. Figura 35.

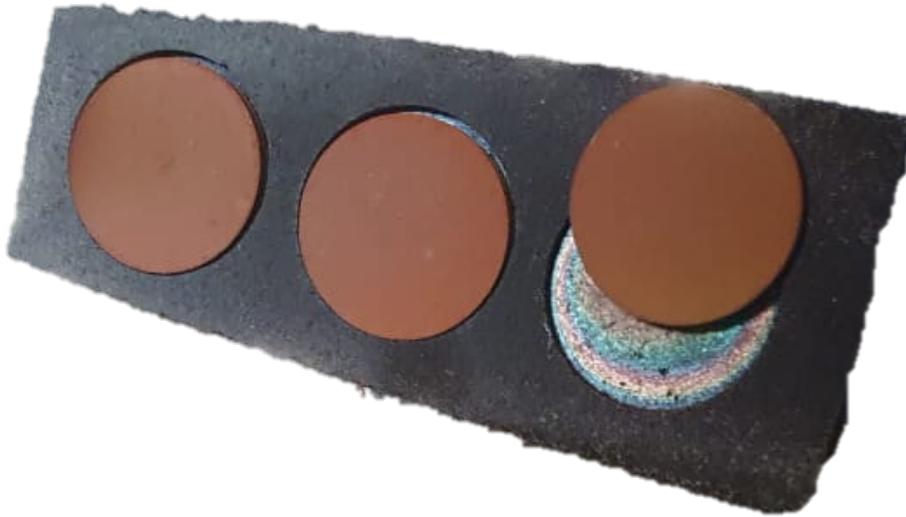


Figura 35: Muestra P₁₄₃ sobre cuña 4

Debido a estos resultados a partir de la muestra P₁₄₈ se optó por quitar la válvula de vacío, generando presiones de aproximadamente de 17 torr, pero las fotocorrientes empezaron a mostrar un cambio significativo, siendo la muestra P₁₄₉ en la que se basaron los siguientes experimentos, ya que esta muestra registró un valor de fotocorriente de 6.13 mA/cm², a partir de esta muestra se hicieron ajustes del flujo de gas de arrastre, y también se intentó variar la temperatura de evaporación del material precursor, sin embargo, este cambio llevó a fotocorrientes bajas en comparación de la muestra P₁₄₉. Figura 36.



Figura 36: Muestra P₁₄₉ sobre cuña 4, en el substrato de en medio se puede notar un exceso de carbón, sin embargo, este desaparece después del tratamiento térmico.

A partir de este punto se procede a realizar una variación en el tiempo de depósito de los recubrimientos, con los parámetros fijos de 380°C la temperatura del depósito, con una temperatura de evaporación de 131°C, a un flujo aproximado de 1.8 l/min, a una presión aproximada de 17 torr y una posición de inicio del primer sustrato a 20.1 cm respecto al final del crisol. El tiempo de depósito en el cual se generará la mayor fotocorriente fue a 25 minutos la que generó una fotocorriente de 9.29 mA/cm² (Figura 37). Además de que con este resultado se puede comparar el trabajo realizado en esta tesis.



Figura 37: Muestra P₁₇₃

4 Metodología

El objetivo principal de este trabajo de tesis es la obtención de fotoelectrodos de hematita crecidos a diferentes tiempos sobre cerámica conductiva y porosa de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ a través de la técnica de MO-CVD y su caracterización. En el presente capítulo se describe la obtención de los substratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, el proceso de depósito del recubrimiento de hematita sobre dichos substratos mediante la técnica de MO-CVD y la metodología para la caracterización de los fotoelectrodos de hematita obtenidos.

4.1 Obtención de fotoelectrodos de hematita mediante MO-CVD sobre cerámica a base de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

4.1.1 Formación de substratos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

Para formar los substratos de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ se preparó una mezcla con polvos de SnO_2 (Sigma Aldrich), Sb_2O_5 (Sigma Aldrich) y MoO_3 (Sigma Aldrich) con purzas según el análisis de la traza de metales del 99.9%, 99.995% y 99.97% respectivamente. Esta mezcla contiene una fracción molar de la mezcla total de 0.985 de SnO_2 , 0.010 de Sb_2O_5 y 0.005 de MoO_3 . Se utilizó una balanza analítica Adventurer Pro, Ohaus, modelo AV64C para pesar las cantidades adecuadas de los diferentes óxidos precursores, estos se mezclaron y molieron manualmente en un mortero de ágata junto con 10 ml de agua destilada, el proceso de mezclado dura 45 minutos, esto se hace con la intención de homogenizar la distribución en la mezcla de los diferentes óxidos, Figura 38.



Figura 38: Mortero de ágata con mezcla de polvos de SnO_2 , Sb_2O_5 y MoO_3 y agua destilada.

Una vez que se ha realizado el proceso del mezclado, la mezcla es sometida a un proceso de secado en un horno FE-291D de la marca Felisa a 120 °C por 2 horas, después de este proceso se obtiene nuevamente polvo. El polvo resultante es pesado en porciones de 0.41g, dichas porciones son prensadas individualmente mediante el uso de una prensa hidráulica CARVER con una presión axial aproximada de 150 MPa para formar discos con un radio de 6 mm y con una altura de 1 mm aproximadamente, Figura 39.



Figura 39: Discos con radio de 6 mm, altura de 1mm de la mezcla de SnO_2 , Sb_2O_5 y MoO_3 .

Finalmente, los comprimidos obtenidos se convierten en los substratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ mediante un proceso de sinterización, sometiéndolos a un tratamiento térmico en un horno Carbolite CTF 17/300 en una atmósfera de aire a 1300 °C e inmediatamente se inicia el enfriamiento, con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Se puede observar los substratos después de este tratamiento en la Figura 40.



Figura 40: substratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

4.1.2 Depósito del recubrimiento de hematita sobre sustratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

El depósito del recubrimiento de hematita se realizó mediante la técnica de MO-CVD con el reactor de CVD y funcionamiento previamente descrito en la sección 3.1.1, con una cantidad de material precursor de 0.015 g de 2,4-pentanodionato de hierro (III) (Sigma Aldrich $\geq 99.9\%$) dentro del crisol. La cuña 4 que se utilizó durante el crecimiento de los recubrimientos de hematita tiene un largo de 5 cm aproximadamente, una inclinación de 8° , además cuenta con 3 cavidades que están separadas entre ellas 2 mm y cada una de ellas tiene un diámetro de 1.2 cm (en las que se colocaron hasta 3 sustratos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$); la posición del primer sustrato en relación con la posición del calefactor fue de 20.1 cm, Figura 41.

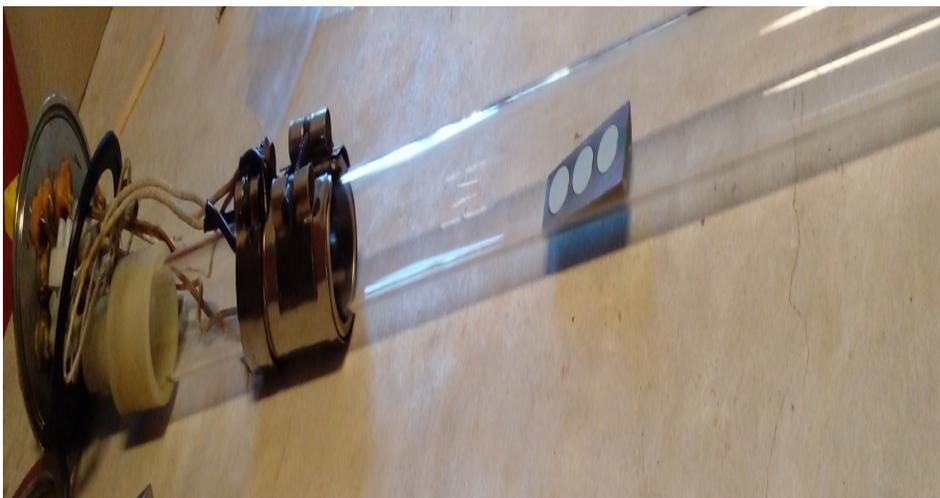


Figura 41: Cuña dentro del confinador a una distancia de 20.1 cm del calefactor. También se puede apreciar que el sistema confinador-cuña se encuentran sujetos a una de las tapas del reactor de CVD con sus respectivas conexiones.

En los depósitos del precursor de hematita sobre la cerámica de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ se mantuvieron los parámetros fijados en la sección 3.2: presión (~ 17 torr), temperatura del depósito (380°C), temperatura de evaporación del material precursor (131°C) y el flujo de gas de arrastre (aire ~ 1.78 l/min). Para los diferentes recubrimientos de hematita se inició a tomar el tiempo de depósito a partir de la introducción del gas de arrastre, Figura 42.

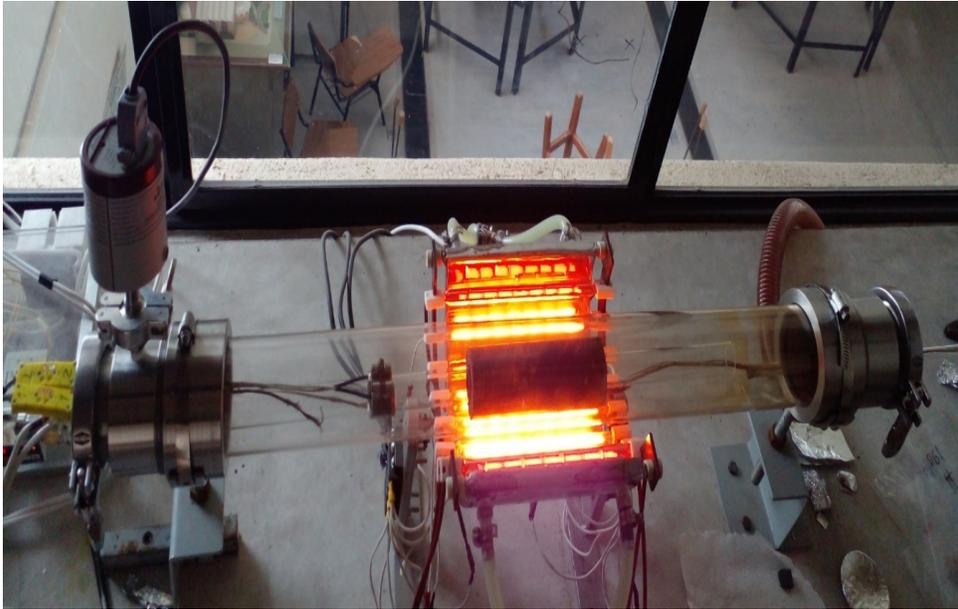


Figura 42: Equipo de MO-CVD en funcionamiento.

Manteniendo fijos los parámetros antes mencionados y siguiendo el mismo procedimiento, se realizaron diferentes recubrimientos de hematita sobre los substratos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ (Muestras Mo_i) únicamente variando los tiempos del depósito: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Figura 43 y 44.



Figura 43: Mo_2 , con un tiempo de depósito de 30 minutos.

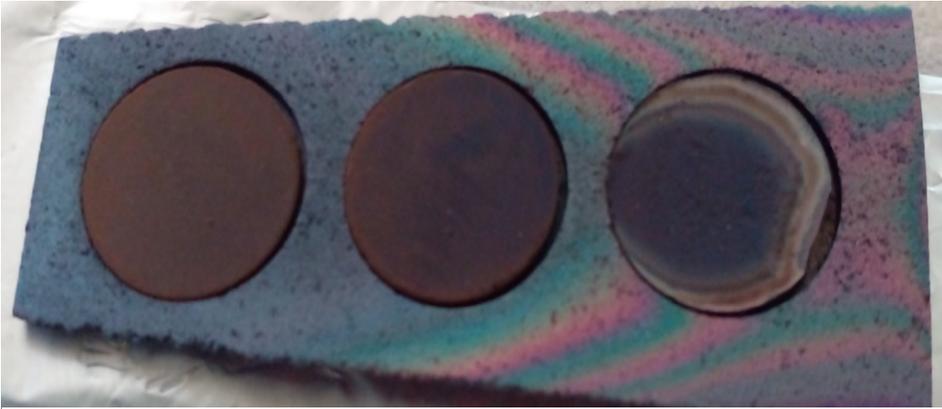


Figura 44: Mo_7 , con un tiempo de depósito de 10 minutos.

Para asegurar la formación de la hematita fue necesario someter a un tratamiento térmico a todos los recubrimientos generados, este tratamiento térmico se realizó a $550^{\circ}C$ por 1 h con atmósfera de aire utilizando un horno Thermolyne de la marca Thermo Scientific, las tasas de calentamiento y enfriamiento para este proceso fueron de $5^{\circ}C/min$, Figura 45.

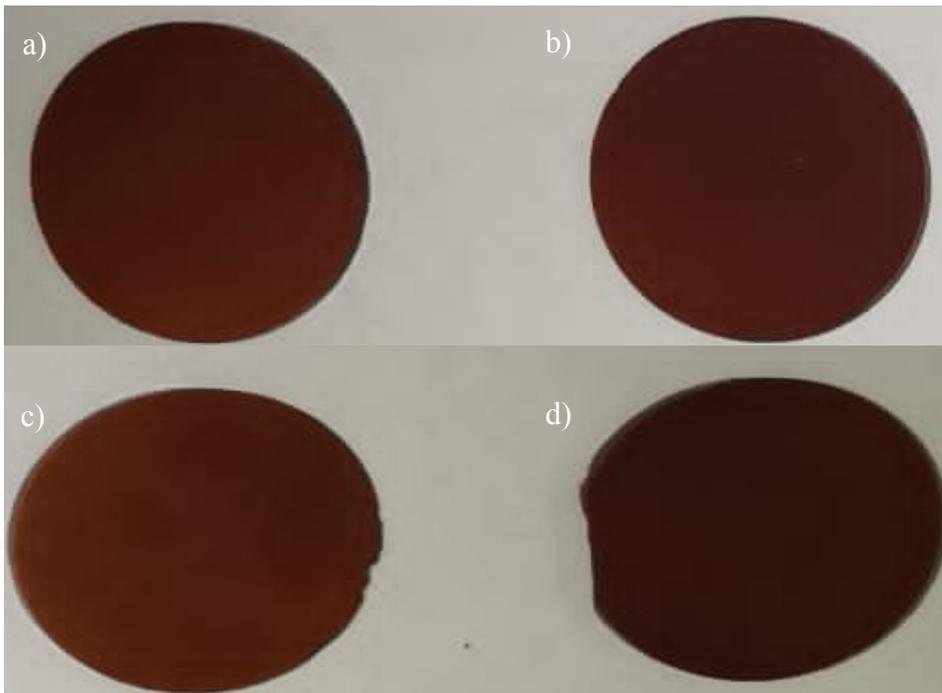


Figura 45: a) Mo_3 (crecida en la primer cavidad de la cuña) y b) Mo_3 (crecida en la segunda cavidad de la cuña) con un tiempo de depósito de 40 minutos, c) Mo_5 (crecida en la primer cavidad de la cuña) y d) Mo_5 (crecida en la segunda cavidad de la cuña) con un tiempo de depósito de 60 minutos después de su respectivo tratamiento térmico; en esta imagen se puede apreciar la eliminación de carbón en la superficie de las muestras.

Terminado el tratamiento térmico, se inició con el acondicionamiento de los fotoelectrodos, se generó un contacto de Ag sobre el substrato cerámico en el lado opuesto al recubrimiento de hematita, esto mediante la aplicación de una pasta coloidal de plata de secado rápido (05002-AB, SPI Supplies). Posteriormente las muestras fueron sometidas a un proceso de secado a 100°C por 2 h dentro del horno FE-291D de la marca Felisa. Como últimos pasos para formar los fotoelectrodos de hematita el contacto de plata se soldó a un cable aislado y el área de contacto se cubrió con parafina a fin de recubrir el área de contacto del fotoelectrodo. Figura 46 y 47.

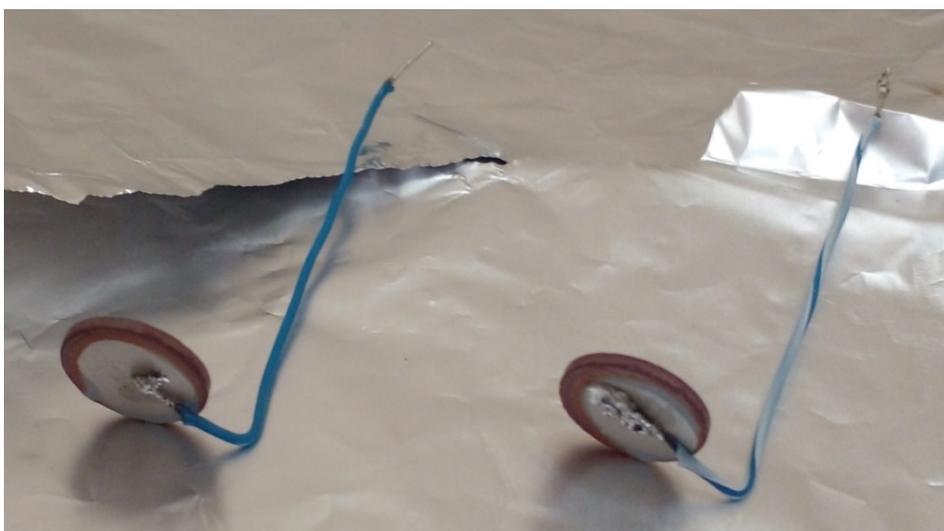


Figura 46: Muestras con contacto de plata y soldadas a un cable aislado

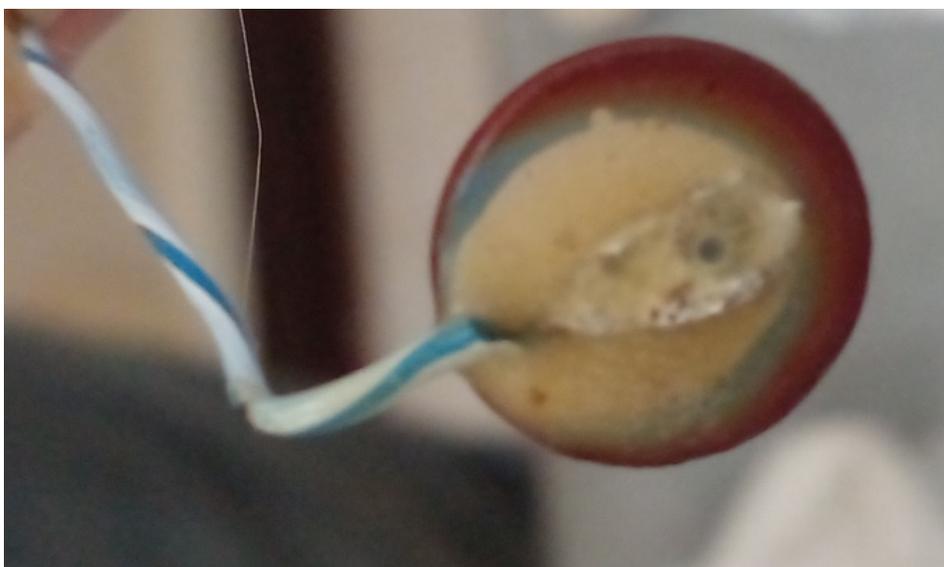


Figura 47: Muestra con contacto de plata soldada a un cable aislado y la zona del contacto cubierta con parafina

4.2 Caracterización

Con la finalidad de evaluar la respuesta fotocatalítica de los fotoanodos de hematita se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica, se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT204 (Figura 48) en una configuración de tres electrodos, donde un alambre de Pt fungió como contraelectrodo (CE), el fotoanodo de hematita como electrodo de trabajo (WE) y un radiómetro REF201 con solución saturada de KCl como electrodo de referencia (RE). La solución electrolítica que se empleó tenía 0.1M de NaOH con un pH de 12.65 y como fuente de luz en este estudio se usó un LED de luz azul (ThorLab M455L3) de 455 nm de longitud de onda con una frecuencia de corte de 0.03 Hz y una densidad de potencia de 198 mW/cm^2 . Figura 49



Figura 48: Potenciostato Autolab PGSTAT204

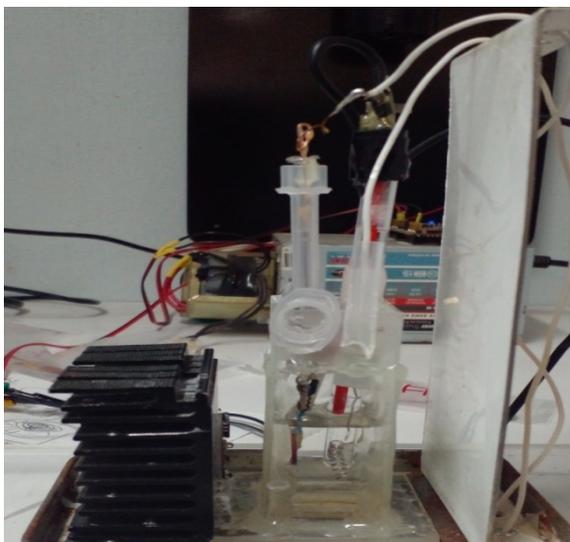


Figura 49: Configuración para realizar el estudio de CV, al centro se observa la celda donde se encuentran sumergidos WE, CE y RE en la solución electrolítica y en la parte izquierda de la imagen se puede apreciar el led de luz azul.

Para las micrografías SEM y estudios por EDS se utilizó el microscopio de barrido con electrones (SEM, TESCAN vega 3) junto con el detector QUANTAX EDS de la marca Bruker con una resolución de 129 eV para espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS).

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron con un difractor PANalytical Empyrean (radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda = 1.5406\text{\AA}$) operado a 45 kV y 40 mA con un detector con geometría Bragg-Brentano. Los escaneos se realizaron en el rango de 2θ de 10 a 100° con un paso de escaneo de 0.016° y 10 s por paso en modo continuo. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante la inspección y comparación con la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD).



Figura 50: SEM TESCAN VEGA 3 con detector acoplado de EDS

5 Resultados

En esta sección, se presentan y discuten los resultados del estudio de los fotoelectrodos de hematita crecidos por la técnica de MO-CVD con diferentes tiempos de depósito del precursor. Como sustrato fue usada la cerámica conductiva de 0.5% MoO₃-1%Sb₂O₅-98.5% SnO₂. El recubrimiento de hematita fue formado mediante el tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 550 °C durante 1 hora. La metodología usada para la preparación de los fotoelectrodos y las mediciones se encuentran descritas en el capítulo 3. Los resultados del estudio de las propiedades fotoeléctricas de los fotoelectrodos obtenidos, su morfología y estructura son presentados a continuación.

5.1 Propiedades fotoeléctricas de Fe₂O₃-fotoelectrodos

Al inicio, los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los sustratos cerámicos de MoO₃-Sb₂O₅-SnO₂ fueron estudiados con la técnica de voltametría cíclica. Se encontró que a diferentes tiempos del depósito del precursor resulta en diferentes valores de fotocorriente registrados en los fotoelectrodos de hematita a 1.23V vs RHE bajo la iluminación constante de un LED azul M455L2 (Figura 51). Las curvas presentadas en la Figura 51 muestran la densidad de fotocorriente observada en las fotoelectrodos preparados a diferentes tiempos de depósito.

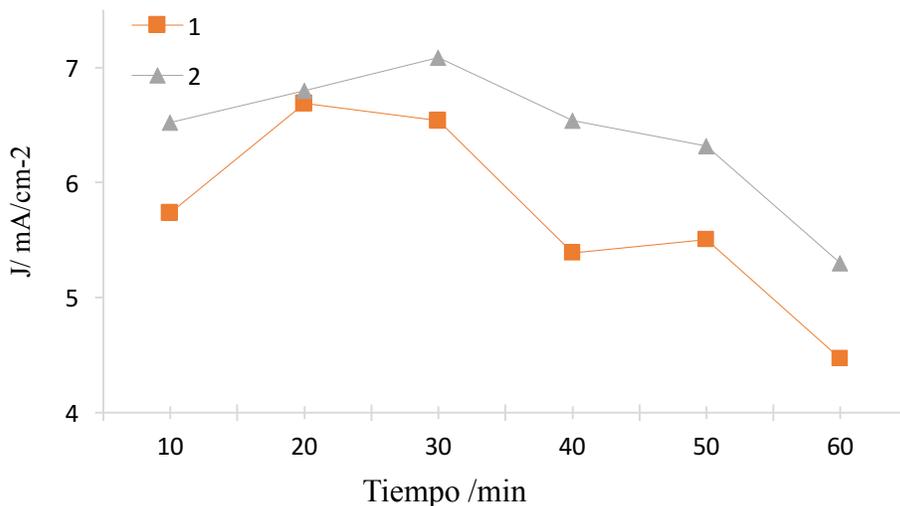


Figura 51: Densidad de fotocorriente registrada a 1.23V vs RHE (en condiciones de iluminación de LED de luz azul y sumergidos en un electrolito a 1 M de NaOH) de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos de MoO₃-Sb₂O₅-SnO₂ con diferentes tiempos de depósito del precursor. La curva 1 obtenida es de las muestras colocadas en la cuña 4 en la posición #1 y la curva 2 de las muestras en la posición #2.

La curva 1 fue registrada para las muestras que fueron colocadas sobre la cuña 4 en la posición #1 (Figura 52) y la curva 2 fue obtenida de los fotoelectrodos crecidos en la posición #2.



Figura 52: Cuña 4 usada durante el depósito del precursor de hematita.

Como es posible ver en la Figura 51, la curva 1 pasa por debajo de la curva 2. La diferencia en el desempeño fotocatalítico de las muestras colocadas en diferentes posiciones de la cuña está probablemente relacionadas con la variación del flujo del precursor a diferentes alturas del tubo confinador del reactor del CVD, así mismo la inclinación de la cuña hace que la muestra en la posición #2 se encuentre más arriba respecto de la muestra en la posición #1 (Figura 52). Como resultado de estas dos condiciones, el grosor del recubrimiento de hematita y su perfil puede diferir para los fotoelectrodos obtenidos en el mismo depósito, pero en posiciones diferentes.

Las curvas 1 y 2 en la Figura 51 muestran que la densidad de fotocorriente es más alta para los fotoelectrodos crecidos durante un tiempo de depósito del precursor de 30 minutos. Para estos fotoelectrodos, la densidad de fotocorriente alcanza 7.09 mA/cm^2 a 1.23V vs RHE bajo la iluminación constante de un LED de luz azul M455L2 (Figura 51, curva 2). Los fotoelectrodos elaborados con menor o mayor tiempo que 30 minutos de depósito muestran una densidad de fotocorriente más baja (Figura 51, curva 1 y curva 2).

La influencia del tiempo de depósito en la fotocorriente del fotoelectrodo (Figura 51) puede ser explicada por la formación de una película de hematita con diferente grosor. Como fue reportado en [25-27], las películas fotocatalíticas muy delgadas no absorben

bien la radiación luminosa, mientras que los recubrimientos gruesos dificultan la transferencia de carga fotogenerada en la hematita al electrolito. Es posible suponer, que a un tiempo de depósito de 30 minutos se forma el recubrimiento de hematita que es más favorable para la absorción de luz de los fotoelectrodos obtenidos y al mismo tiempo favorece la transferencia de huecos fotogenerados al electrolito.

Los fotoelectrodos crecidos en el depósito de 30 minutos en la cuña 4 en la posición #2 muestran la densidad de fotocorriente de 7.09 mA/cm^2 a 1.23 V vs RHE bajo iluminación constante de LED azul M455L2 (Figura 51, curva 2). Esta fotocorriente corresponde a una eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE por siglas en inglés, incident photon-to-current efficiency) igual a 9.75% , estimada con una longitud de onda de 455 nm . Cabe mencionar que el desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos reportados aquí se atribuye principalmente al recubrimiento de hematita. El substrato $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin recubrimiento fotocatalítico muestra una fotocorriente de $20 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ a 1.23 V vs. RHE RHE bajo iluminación constante del LED azul que es despreciable en comparación con el valor de fotocorriente (7.09 mA/cm^2) reportado aquí.

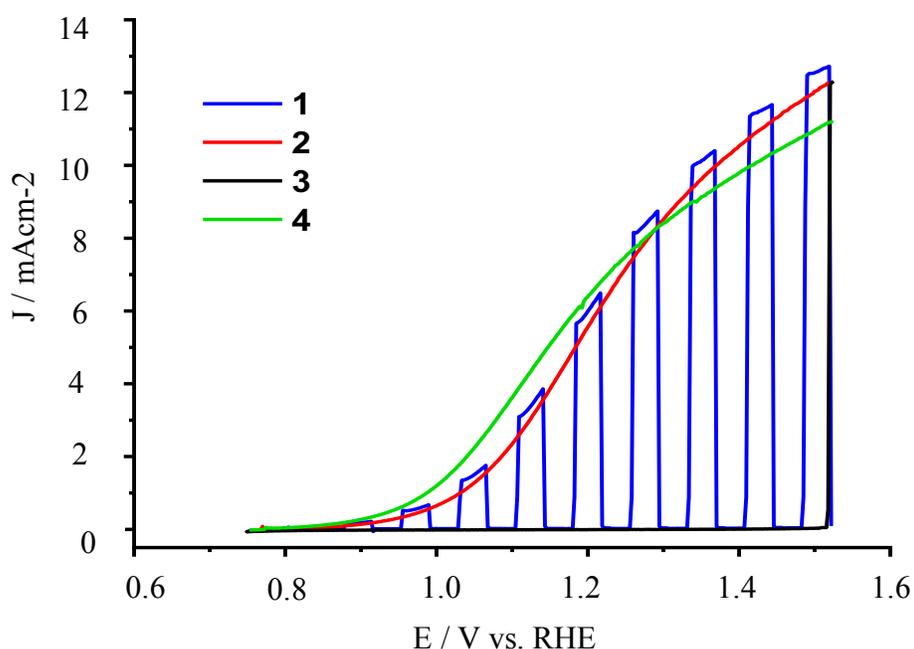


Figura 53: Gráfico de voltametría cíclica (tasa de escaneo 2.5 mV s^{-1} ; electrolito a 1 M NaOH) para el fotoelectrodo de hematita elaborado a 30 min de depósito del precursor. Curvas 1-3 fueron obtenidas de la muestra colocada en la cuña en la posición 1; la curva 4 fue registrada para la muestra colocada en la cuña en la posición 2. Curva 1: luz intermitente de LED azul; curva 2 y curva 4: luz azul permanentemente encendida; curva 3: condiciones de oscuridad.

En la Figura 53 (curvas 1-3) se muestra el estudio de voltametría cíclica típica para el fotoelectrodo de hematita colocado en la cuña 4 en la posición #1 y crecido por 30 minutos. Es posible ver que la fotocorriente registrada bajo la luz intermitente (curva 1) es más alta que en el caso que el LED está permanentemente encendido (curva 2). Probablemente, esto esté relacionado con los efectos de acumulación de carga (huecos) en la superficie del fotoando. La fotocorriente es más alta en el caso cuando la luz del LED es intermitente porque la carga que fue acumulada en la superficie bajo iluminación disminuye durante los intervalos de tiempo que corresponden a la oscuridad. Para el caso cuando el LED está encendido de manera constante la carga superficial se acumula progresivamente y por eso la fotocorriente es más baja.

Cabe mencionar, que a potenciales bajos (< 1.3 V vs RHE) la fotocorriente del fotoánodo que fue crecido en la posición #1 en la cuña 4, es más baja que la del fotoelectrodo formado en la posición #2 (curva 4 en la Figura 53). Sin embargo, a potenciales mayores que 1.3V vs RHE la situación se invierte (Figura 53, curva 2 y curva 4). La razón de este efecto no es totalmente clara y necesita de un estudio más detallado que está afuera de los objetivos de este trabajo.

5.2 Morfología y estructura

El análisis de XRD realizado para la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin el recubrimiento de hematita muestra la presencia de la fase tetraédrica de SnO_2 (cassiterite, código de referencia 98-001-7011). Las fases con Mo o con Sb no fueron registradas debido a la pequeña cantidad de estos dopantes, 0.5% mol y 1% mol respectivamente. La concentración de estos dopantes se encuentra por debajo de la sensibilidad del difractómetro.

Los datos del análisis con XRD realizado para el fotoelectrodo de hematita crecido durante 30 minutos y formado con el tratamiento térmico en aire a 550 °C, muestra la presencia de la fase romboédrica del Fe_2O_3 (hematita, código de referencia 98-001-2729) y la fase tetraédrica de SnO_2 (ver Figura 54). La fase tetraédrica de SnO_2 se origina en el substrato cerámico de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Estos datos confirman el crecimiento del recubrimiento de hematita sobre los substratos.

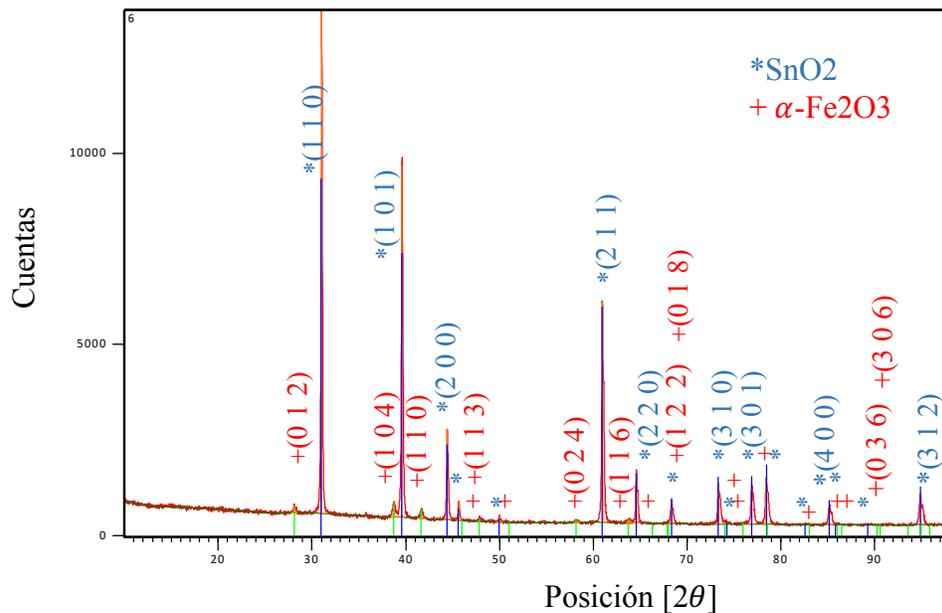


Figura 54: Patrón de difracción de rayos X de la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con recubrimiento de Fe_2O_3 crecido durante 30 min en la posición #2 en la cuña.

Las micrografías SEM de las superficies de cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin Fe_2O_3 -recubrimiento y del fotoelectrodo de hematita formado en este sustrato se presentan en la Figura 55. El tamaño de los granos cerámicos cubiertos con hematita y sin recubrimiento no difieren mucho (Figura 55a y Figura 55b). Tomando en cuenta que el tamaño de los granos varía en el rango de 300-800 nm, es posible concluir que el recubrimiento de hematita sobre SnO_2 -granos es muy delgado y es de alrededor de unas decenas de nm. Determinar de una manera más exacta el grosor de la hematita sobre el grano individual es técnicamente complicado y no parece muy útil debido a que varía en diferentes puntos de la superficie. Esto es posible de verse mejor en los datos de EDS presentados más abajo.

Los fotoelectrodos y la cerámica $\text{MO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin Fe_2O_3 -recubrimiento tienen una suficiente porosidad alta, como es posible ver en la Figura 55. El tamaño de los poros varía desde los 100 nm hasta 1 μm y no difieren mucho entre los sustratos con y sin recubrimiento (Figura 55).

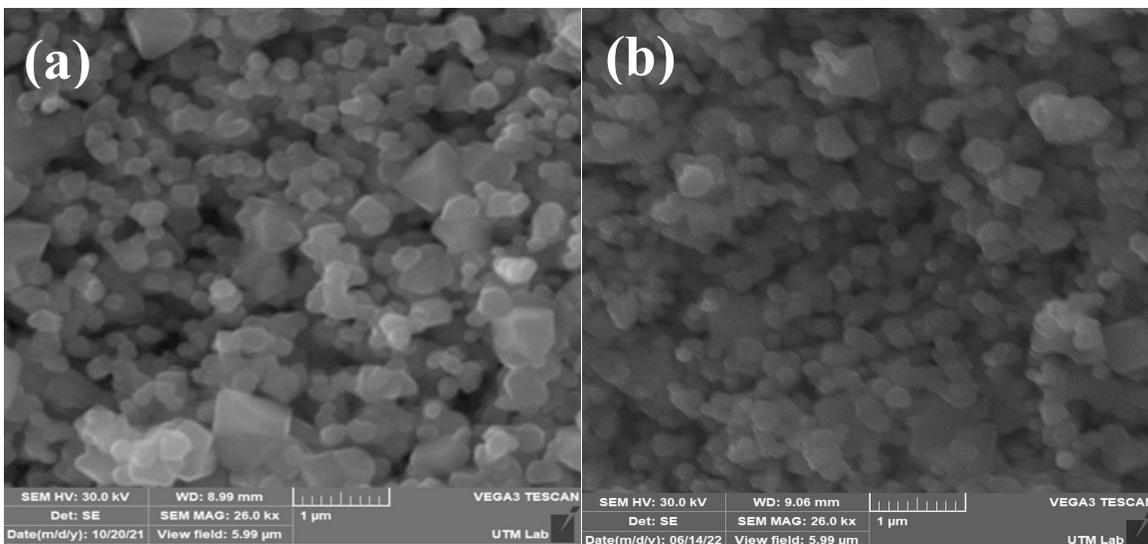


Figura 55: Micrografías de (a) cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin y (b) con el recubrimiento de hematita crecido sobre el sustrato con el depósito del Fe_2O_3 -precursor durante 30 minutos.

Los datos de EDS obtenidos para el fotoelectrodo de hematita crecido durante 30 minutos se presentan en la Figura 56. El espectro EDS correspondiente se muestra en la Figura 56c donde es posible observar las señales del hierro, estaño, antimonio y carbono. El mapa elemental de distribución de Fe y C en el fotoelectrodo muestran la no uniformidad en el recubrimiento de estos elementos sobre la superficie del sustrato (Figura 56b y 56c). También es posible observar que el recubrimiento de hematita no es uniforme en la superficie de un solo grano individual (Figura 56b). Esto significa que el grosor del Fe_2O_3 -recubrimiento varía, lo que hace inútil su estimación. Es probable que la diferencia del grosor de la hematita depositada sobre el sustrato cerámico está relacionada con el relieve 3-D del sustrato cerámico anfitrión y su porosidad, esto resulta en la no uniformidad de la distribución y flujo del precursor sobre la superficie.

Como es posible ver en la Figura 56f se forma una capa fotoactiva constituida de granos cerámicos cubiertos por hematita. El grosor promedio de esta capa es de alrededor de 3 micrómetros. Sin embargo, en algunos lugares su grosor puede ser de hasta 5 micrómetros. La estimación del grosor de esta capa fue realizada considerando el cambio de la señal de Fe cerca la superficie del fotoelectrodo en su sección transversal (ver Figura 56g). Además de esto, ver y estimar el grosor de la capa fotoactiva es posible visualmente en la micrografía de la intersección del fotoelectrodo presentado en la Figura 57.

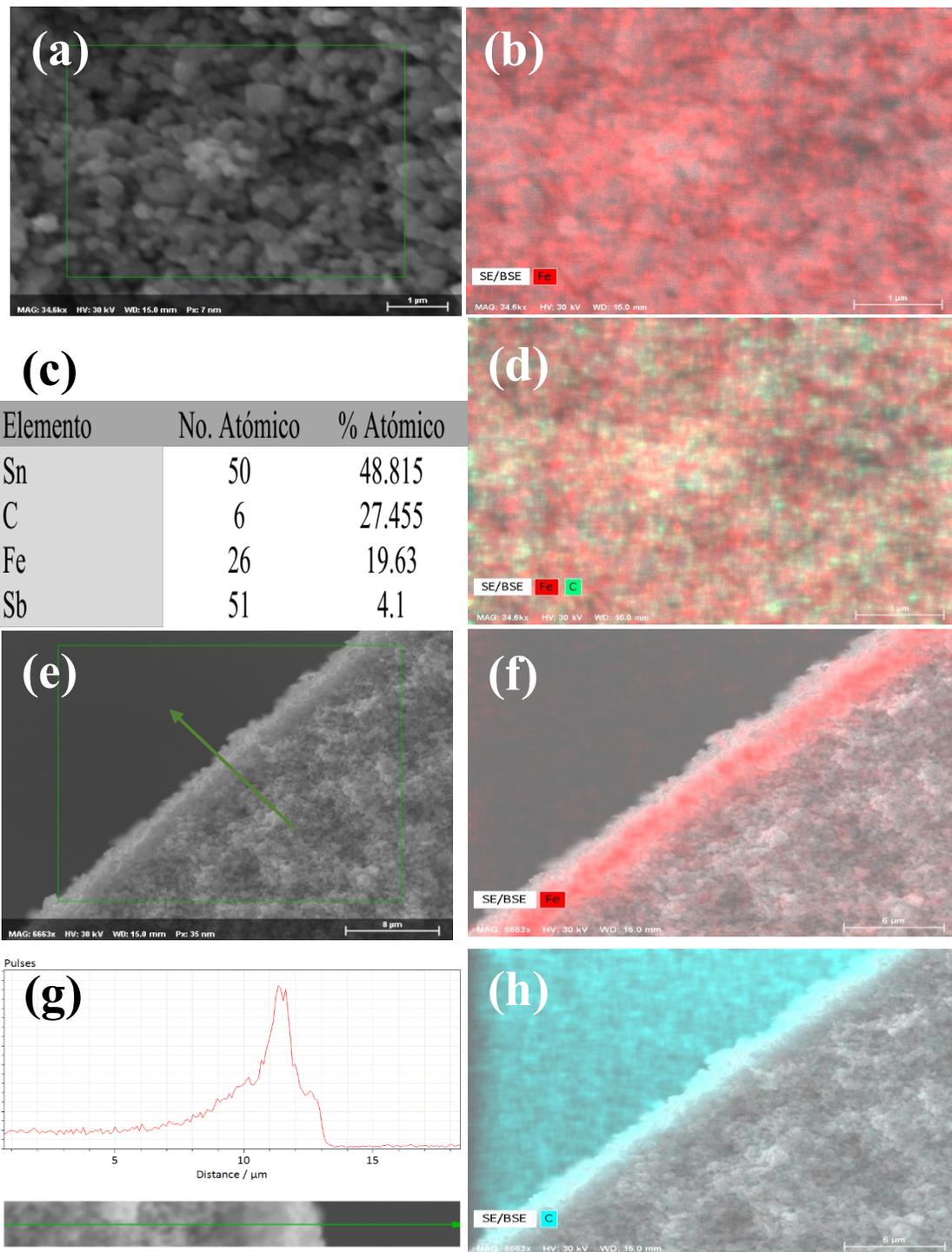


Figura 56: Datos EDS del fotoelectrodo de hematita crecido en el substrato cerámico $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$: (a, b, c, d) área de la superficie recubierta de Fe_2O_3 y (e, f, g, h) en sección transversal; (g) es el cambio de intensidad de la señal de Fe a lo largo de una línea que cruza la capa fotocatalítica.

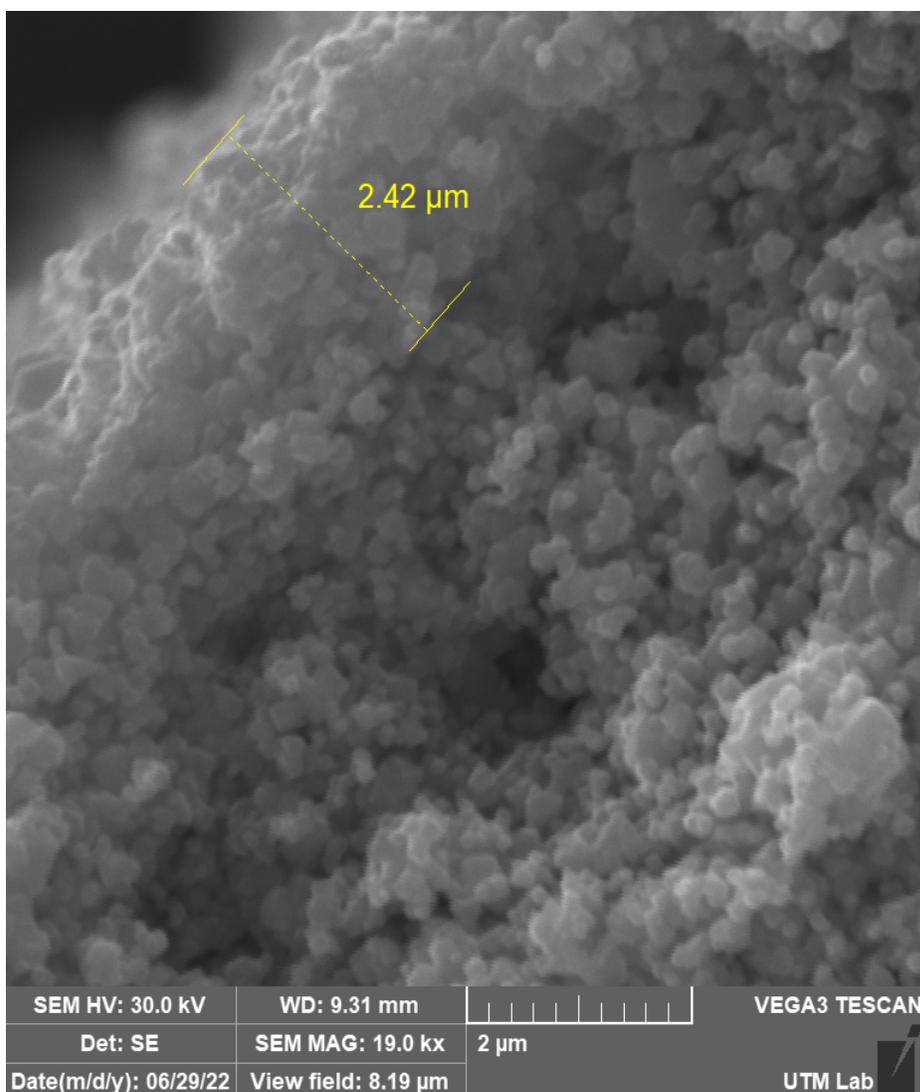


Figura 57: Micrografía del fotoelectrodo de hematita crecido sobre el substrato $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con el depósito del Fe_2O_3 -precursor durante 30 minutos tomada desde una sección transversal.

Los datos de EDS también muestran la presencia de átomos de carbono y hierro en el volumen del substrato (ver Figuras 56f, 56h). Sin embargo, su concentración es mucho menor que en la superficie. Es probable que el origen principal del carbono detectado provenga del precursor metalorgánico de hematita, Hierro (III) 2,4- pentanodionato.

6 Conclusiones

1. Diferente tiempo de depósito del precursor de hematita por la técnica MO-CVD sobre sustratos cerámicos de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ resulta en diferentes valores de fotocorriente de los fotoelectrodos de hematita obtenidos. La densidad de fotocorriente más alta (7.09 mA/cm^2 a 1.23V vs RHE bajo luz de LED azul M455L2) fue registrada en los fotoelectrodos de hematita formados con el depósito del precursor durante 30 minutos. Al aumentar o disminuir el tiempo de depósito, la fotocorriente disminuye. Este efecto puede estar relacionado con el diferente grosor del recubrimiento de hematita depositado sobre los granos cerámicos al variar el tiempo de depósito.
2. El desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos obtenidos depende de la posición del sustrato en la cuña durante del depósito. Este puede estar relacionado con la variación del flujo del precursor a diferentes alturas del tubo confinador del reactor del CVD.
3. En la superficie del fotoelectrodo se forma una capa fotoactiva constituida por los granos cerámicos cubiertos con hematita. El grosor de esta capa es en promedio de 3 micrómetros, sin embargo, en algunos sectores se observó que la capa fotoactiva se extiende hasta los 5 micrómetros.
4. Además de hematita, la superficie de los fotoelectrodos obtenidos está cubierta también con átomos de carbono. Este recubrimiento no es uniforme y varía en diferentes zonas del sustrato. La concentración de carbono es alta en la superficie del fotoelectrodo y es insignificante en el volumen del sustrato, lo que permite concluir que el origen principal del carbono es el precursor de hematita.
5. La presencia de hematita en la fase romboédrica del Fe_2O_3 fue confirmada con el análisis de XRD. Además, fue detectada la fase tetraédrica de SnO_2 que se origina desde el sustrato cerámico de $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

7 Trabajos a futuro

Se planea realizar el estudio de los fotoelectrodos formados en aire a temperaturas mayores que 550 °C. También sería interesante realizar los estudios de XPS para determinar si existe la difusión de átomos de Sn y Mo en el recubrimiento de hematita.

8 Bibliografía

- [1] Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente, «Informe sobre la brecha en las emisiones del 2020. Resumen,» ONU, Nairobi, 2020.
- [2] J. Stringer y L. Horton, Basic research needs to assure a secure energy future, Department of Energy., 2003.
- [3] Secretaría de economía, «Energías renovables,» *Pro México: inversión y comercio*, vol. 1, p. 19, 2015.
- [4] L. Gutiérrez-Jodra, «El hidrógeno, combustible del futuro,» *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (España)*, vol. 99, nº 1, pp. 49-67, 2005.
- [5] R. van de Krol, Y. Liang y J. Schoonman, «Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, nº 20, pp. 2311-2320, 2008.
- [6] M. Mishra y D.-M. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, p. 126–141., 2015.
- [7] K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, M. L. Brongersma, T. F. Jaramillo y S. Fan, «Nearly total solar absorption in ultrathin nanostructured iron oxide for efficient photoelectrochemical water splitting,» *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 235-240, 2014.
- [8] H. Zhang, D. Li, W. J. Byun, X. Wang, T. J. Shin, H. Y. Jeong, H. Han, C. Li y J. S. Lee, «Gradient tantalum-doped hematite homojunction photoanode improves both photocurrents and turnon voltage for solar water splitting,» *Nature communications* , vol. 11, pp. 1-11, 2020.
- [9] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, F. Marken, L. A. Arellanes-Mendoza, J. A. Aguilar-Martínez, L. G. Silva-Vidaurre, G. Curiel-Olivares y F. Montejó-Alvaró, «Hematite photoelectrodes grown on porous CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics for photoelectrochemical water splitting,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 221, nº 110886, pp. 1-11, 2021.
- [10] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, S. A. Tomás y F. Marken, «A hematite photoelectrode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for solar-driven water splitting,» *International journal of hydrogenenergy*, vol. 44, pp. 19667-19675, 2019.
- [11] A. Mao, G. Y. Han y J. H. Park, «Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown α -Fe₂O₃ nanorod arrays on a gold nanorod substrate,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, p. 2247–2250, 2010.
- [12] P. Peerakiatkhajohn, J. H. Yun, H. Chen, M. Lyu, T. Butburee y L. Wang, «Stable hematite nanosheet photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting,» *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 1-5, 2016.
- [13] A. Kay, I. Cesar y M. Grätzel, «New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films,» *Journal of the American Chemical Society* , vol. 128, nº 49, p. 15714–15721, 2006.
- [14] J. R. McKone, N. S. Lewis y H. B. Gray, «Will solar-driven water-splitting devices

- see the light of day?,» *Chemistry of Materials*, vol. 26, n° 1, p. 407–414, 2013.
- [15] M. Orlandi, A. Mazzi, G. Arban, N. Bazzanella, P. Rudatis, S. Caramori, N. Patel, R. Fernandes, C. A. Bignozzi y A. Miotello, «On the effect of Sn-doping in hematite anodes for oxygen evolution,» *Electrochimica Acta*, vol. 8, n° 46, pp. 1-34, 2016.
- [16] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Sub y B.-J. Hwang, «Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges,» *Nanoscale Horizons*, vol. 1, n° 4, p. 243–267, 2016.
- [17] J. Joy, J. Mathew y S. C. George, «Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting - review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 10, p. 4804–4817, 2018.
- [18] K. Maabong, A. G. J. Machatine, B. S. Mwankemwa, A. Braun, D. K. Bora, R. Toth y M. Diale, «Nanostructured hematite thin films for photoelectrochemical water splitting,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 535, pp. 67-71, 2018.
- [19] A. Annamalai, R. Sandström, E. Gracia-Espino, N. Boulanger, J.-F. Boily, I. Muehlbacher, A. Shchukarev y T. Wagberg, «Influence of Sb^{5+} as double donor on hematite (Fe^{3+}) photoanodes for surface enhanced photoelectrochemical water oxidation,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n° 19, p. 16467–16473, 2018.
- [20] P. Y. Tang, H. Xie, C. Ros, L. Han, M. Biset-Peiró, Y. He, W. Kramer, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, J. R. Galán- Mascarós, T. Andreu, J. R. Morante y J. Arbiolb, «Enhanced photoelectrochemical water splitting of hematite multilayer nanowires photoanode with tuning surface state via bottom-up interfacial engineering,» *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n° 10, p. 2124–2136, 2017.
- [21] L. Á. Arellanes-Mendoza, *Foto-electrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos para obtención de hidrógeno desde agua usando la energía solar, Tesis de licenciatura*, Huajuapán de León, Oaxaca: Instituto de física y matemáticas, UTM, 2021.
- [22] M. Stefič, M. Cornuz, N. Mathews, T. Hisatomi, S. Mhaisalkar y M. Gratzel, «Transparent, conducting Nb:SnO₂ for host–guest photoelectrochemistry,» *Nano Letters*, vol. 12, p. 5431–5435, 2012.
- [23] K. Sivula, F. Le Formal y M. Gratzel, «WO₃-Fe₂O₃ Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach,» *Chemistry of Materials*, vol. 21, p. 2862–2867, 2009.
- [24] I. Kondofersky, H. Dunn, A. Müller, B. Mandlmeier, J. M. Feckl, D. Fattakhova-Rohlfing, C. Scheu, L. M. Peter y T. Bein, «Electron collection in host-guest nanostructured hematite photoanodes for water splitting: the influence of scaffold doping density,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, pp. 1-28, 2015.
- [25] F. Francisco, P. Dias, D. Ivanou, F. Santos, J. Azevedo y A. Mendes, «Synthesis of host-guest hematite photoelectrodes for solar water splitting,» *Chemical Nano Materials*, vol. 5, p. 911–920, 2019.
- [26] F. L. Souza, K. P. Lopes, E. Longo y E. R. Leite, «The influence of the film thickness of nanostructured a-Fe₂O₃ on water photooxidation,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, p. 1215–1219, 2009.

- [27] J. Pina, P. Dias, C. Serpa, J. Azevedo, A. Mendes y J. S. Seixas de Melo, «Phenomenological understanding of hematite photoanode performance,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, p. 8274–8284, 2021.
- [28] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula y A. Mendes, «Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 16515–16523, 2014.
- [29] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou y G. N. Karagiorgis, «A review on water electrolysis,» *Centre for Renewable Energy Sources*, vol. 4, p. 18, 2004.
- [30] J. P. Chen, S.-Y. Chang y Y.-T. Hung, «Electrolysis,» de *Handbook of environmental engineering*, vol. 3, Totowa, New Jersey: The Humana Press Inc, 2004, pp. 359-378.
- [31] C. A. Grimes, O. K. Varghese y S. Ranjan, «Photoelectrolysis,» de *Light, Water, Hydrogen*, Boston, Massachusetts: Springer, 2008, pp. 115-190.
- [32] Y. Naimi y A. Antar, «Hydrogen generation by water electrolysis,» *Advances In Hydrogen Generation Technologies*, vol. 1, p. 18, 2018.
- [33] R. G. Ehl y A. J. Ihde, «Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights,» *Journal of Chemical Education*, vol. 31, nº 5, p. 226, 1954.
- [34] A. E. Becquerel, «Memoire sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons solaires,» *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, vol. 9, pp. 561- 567, 1839.
- [35] M. D. Archer y A. J. Nozik, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, vol. 3, Imperial College Press, p. 760.
- [36] A. Fujishima y K. Honda, «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,» *Nature*, vol. 238, p. 37–38, 1972.
- [37] Z. Chen, H. N. Dinh y E. Miller, Photoelectrochemical water splitting standards: experimental methods and protocols, New York City, New York: Springer, 2013, p. 126.
- [38] R. van de Krol y M. Grätzel, Photoelectrochemical hydrogen production, New York City, New York: Springer, 2012, p. 321.
- [39] H. J. Lewerenz y L. Peter, Photoelectrochemical water splitting materials: processes and architectures, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 1-18.
- [40] N. D. Sankir y M. Sankir, Photoelectrochemical solar cells, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2019, p. 464.
- [41] A. Azarpira, M. Lublow, A. Steigert, P. Bogdanoff, D. Greiner, C. A. Kaufmann, M. Krüger, U. Gernert, R. van de Krol, A. Fischer y T. Schedel-Niedrig, «Efficient and stable TiO₂:Pt–Cu(In,Ga)Se₂ composite photoelectrodes for visible light driven hydrogen evolution,» *Advanced Energy Materials*, vol. 5, nº 12, pp. 1-9, 2015.
- [42] X. Yu, A. Shavel, X. An, Z. Luo, M. Ibáñez y A. Cabot, «Cu₂ZnSnS₄-Pt and Cu₂ZnSnS₄-Au Heterostructured nanoparticles for photocatalytic water splitting and pollutant degradation,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, nº 26, p. 9236–9239, 2014.

- [43] H. Kaneko, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata y K. Domen, «Enhanced hydrogen evolution under simulated sunlight from neutral electrolytes on $(\text{ZnSe})_{0.85}(\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2)_{0.15}$ photocathodes prepared by a bilayer method,» *Angewandte Chemie*, vol. 55, n° 49, pp. 15329-15333, 05 12 2016.
- [44] J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, M. Zhong, Gunawan, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi, M. Katayama, S. Ikeda, N. Shibata, T. Yamada y K. Domen, «Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO_2 on porous CuInS_2 photocathodes prepared by an electrodeposition-sulfurization method,» vol. 53, n° 44, pp. 11808-11812, 10 09 2014.
- [45] L. Ji, M. D. McDaniel, S. Wang, A. B. Posadas, X. Li, H. Huang, J. C. Lee, A. A. Demkov, A. J. Bard, J. G. Ekerdt y E. T. Yu, «A silicon-based photocathode for water reduction with an epitaxial SrTiO_3 protection layer and a nanostructured catalyst,» *Nature Nanotechnology*, vol. 10, n° 1, pp. 84-90., 2014.
- [46] J. Oh, T. G. Deutsch, H. C. Yuan y H. M. Branz, « Nanoporous black silicon photocathode for H_2 production by photoelectrochemical water splitting,» *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 1, p. 1690–1694, 2011.
- [47] F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam y R. van de Krol, «Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode,» *Nature Communications*, vol. 4, n° 1, pp. 1-7, 2013.
- [48] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel y E. Thimsen, «Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction,» *Nature Material*, vol. 10, p. 456–461, 2011.
- [49] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, M. T. Mayer, S. D. Tilley, M. Grätzel y X. Hu, «Photoelectrochemical hydrogen production in alkaline solutions using Cu_2O coated with earth-abundant hydrogen evolution catalysts,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, p. 664–667, 2015.
- [50] Z. Li y Z. Zhang, «Tetrafunctional Cu_2S thin layers on Cu_2O nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting,» *Nano Research*, vol. 11, p. 1530–1540, 2018.
- [51] C. Liu, J. Sun, J. Tang y P. Yang, «Zn-doped p-type gallium phosphide nanowire photocathodes from a surfactant-free solution synthesis,» *Nano Letters*, vol. 12, p. 5407–5411, 2012.
- [52] O. Khaselev y J. A. Turner, «A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting,» *Science*, vol. 280, pp. 425-427, 1998.
- [53] X. L. Zheng, J. P. Song, T. Ling, Z. P. Hu, P. F. Yin, K. Davey, X. W. Du y S. Z. Qiao, «Strongly coupled nafion molecules and ordered porous CdS networks for enhanced visible-light photoelectrochemical hydrogen evolution,» *Advanced Materials*, vol. 28, p. 4935–4942, 2016.
- [54] J. Su, T. Minegishi, M. Katayama y K. Domen, «Photoelectrochemical hydrogen evolution from water on a surface modified CdTe thin film electrode under simulated sunlight,» *Journal of Material Chemistry A*, vol. 5, p. 4486–4492, 2017.
- [55] Z. Zhang y P. Wang, «Optimization of photoelectrochemical water splitting performance on hierarchical TiO_2 nanotube arrays,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, p. 6506–6512, 2012.

- [56] R. Zhang, M. Shao, S. Xu, F. Ning, L. Zhou y M. Wei, «Photo-assisted synthesis of zinc-iron layered double hydroxides/TiO₂ nanoarrays toward highly efficient photoelectrochemical water splitting,» *Nano Energy*, vol. 33, p. 21–28, 2017.
- [57] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse y C. G. Van de Walle, «Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO₂,» *Physical Review B*, vol. 81, n° 8, pp. 1-7, 2010.
- [58] W. Li, W. Sheehan Stafford, D. He, Y. He, X. Yao, L. Grimm Ronald, W. Brudvig Gary y D. Wang, «Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities,» *angewandte chemie*, vol. 54, p. 11428–11432, 2015.
- [59] W. D. Chemelewski, H. C. Lee, J. F. Lin, A. J. Bard y C. B. Mullins, «Amorphous FeOOH oxygen evolution reaction catalyst for photoelectrochemical water splitting,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, p. 2843–2850, 2014.
- [60] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, P. Reunchan, N. Umezawa y J. Ye, «Recent advances in TiO₂-based photocatalysis,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n° 32, p. 12642–12661, 2014.
- [61] T. W. Kim y K. W. Choi, «Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting,» *Science*, vol. 343, p. 990–994, 2014.
- [62] H. Zhang, W. Zhou, Y. Yang y C. Cheng, «3D WO₃/BiVO₄/cobalt phosphate composites inverse opal photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting,» *Small*, vol. 13, n° 16, pp. 1-8, 2017.
- [63] M. Zhou, J. Bao, Y. Xu, J. Zhang, J. Xie, M. Guan, C. Wang, L. Wen, Y. Lei y Y. Xie, «Photoelectrodes based upon Mo:BiVO₄ inverse opals for photoelectrochemical water splitting,» *ACS Nano*, vol. 8, p. 7088–7098, 2014.
- [64] W. Luo, Z. Li, T. Yu y Z. Zou, «Effects of surface electrochemical pretreatment on the photoelectrochemical performance of Mo-doped BiVO₄,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 8, p. 5076–5081, 2012.
- [65] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, J. A. Aguilar-Martínez, S. A. Tomás, D. A. Gómez-Caicerós, A. Hernández-Méndez y F. Marken, «A BiVO₄ photoanode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for water splitting driven by solar energy,» *Ceramics International*, vol. 46, p. 9040–9049, 2020.
- [66] K. Sivula, F. Le Formal y M. Grätzel, «Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes,» *ChemSusChem*, vol. 4, n° 4, p. 432–449, 2011.
- [67] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang y Y. Li, «Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting,» *Nano Letters*, vol. 11, n° 5, 2011.
- [68] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych y M. Grätzel, «Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 21, p. 7436–7444, 2010.
- [69] J. Widén y J. Munkhammar, *Solar radiation theory*, Uppsala: Uppsala University, 2019.
- [70] D. Y. Goswami, *Principles of solar engineering*, vol. 3, Boca ratón, Florida: CRC Press, 2015, p. 765.

- [71] J. A. Duffie y W. A. Beckman, Solar engineering of thermal processes, 4^a ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2013, p. 910.
- [72] L. Wald, Fundamentals of Solar Radiation, París: Presses des Mines, 2021, p. 235.
- [73] Wikimedia Commons, «Buscar en ECyT- ar,» ECyT-ar, 24 Noviembre 2017. [En línea]. Available: https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n_solar. [Último acceso: 22 Julio 2021].
- [74] M. Fujioka, S. Denholme, T. Ozaki, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya y T. Yamaguchi, «Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in α -FeAs-free SmFeAsO_{1-x}Fx,» *Superconductor Science and Technology*, vol. 26, n° 8, pp. 1-26, 11 julio 2013.
- [75] Intel Corporation, Handbook of thin film deposition, 2^a edición ed., K. Seshan, Ed., Santa Clara, California: Noyes publications, 2002.
- [76] F. Ojeda, F. Marti y M. Albella, «Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 37, n° 6, pp. 447-453, Noviembre-Diciembre 1998.
- [77] C. Kwang Leong, «Chemical vapour deposition of coatings,» *Progress in materials science*, vol. 48, pp. 57-170, Diciembre 2003.
- [78] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2^a edición ed., Norwich, New York: Noyes Publications, 1999.
- [79] N. Li y T. M. Klein, Chemical Vapor Deposition of thin film materials for electronic and magnetic applications, Tuscaloosa, Alabama: The University of Alabama, 2011.
- [80] M. Razeghi, The MOCVD challenge, 2^a edición ed., Boca Raton, New York: CRC Press, 2011.
- [81] G. Stringfellow, Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and practice, San Diego, California: Academic Press, 1989.
- [82] Gelest Inc., «Metal alkoxides and diketonates, "Double-Metal alkoxides and heterometallic alkoxides",» de *Handbook*, Milwaukee, WI, 1995.
- [83] J. Harding, J. Kazarof y M. A. Appel, «Iridium-coated Rhenium Thrusters by CVD,» *NASA Technical Memo*, 1988.
- [84] G. Ruhl, B. Fritschle, P. Ramm, A. Intemann y W. Pamler, «Deposition of titanium nitride/tungsten layers for application in vertically integrated circuits technology,» *Applied Surface Science*, vol. 91, pp. 382-387, 01 Octubre 1995.
- [85] A. Paranjpe y M. IslamRaja, «Chemical vapor deposition TiN process for contact/via barrier applications,» *Journal of vacuum science & technology B: Microelectronics and nanometer structures*, vol. 13, n° 5, pp. 2105 - 2114, Octubre 1995.
- [86] W. Lackey, J. Hanigofsky, M. Shapiro, W. Carter, D. Hill, E. Barefield, E. Judson, D. O'Brien, Y. Chung y T. Moss, «Preparation of superconducting wire by deposition of YBa₂Cu₃O_(x) onto fibers,» 1 Enero 1990.
- [87] W. D. Callister Jr y D. G. Rethwisch, Materials science and engineering: an Introduction, 8^a edición ed., John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [88] C. Suryanarayana y M. G. Norton, «X-Ray diffraction: a practical approach,» Plenum press, New York, 1998.

- [89] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [90] Nanyang Technological University, «Scanning electron microscope training module,» *MyScope training for advanced research*, p. 98.
- [91] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,» *Ciencia e investigación*, vol. 63, n° 3, pp. 43-53, 2013.
- [92] P. Whiteside, J. A. Chininis y K. H. Hunt, «Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics,» *Coatings*, vol. 6, n° 35, pp. 1-26, 17 Agosto 2016.
- [93] JEOL ltd., *Scanning Electron Microscope: Basic knowledge for using the SEM*, Tokio: JEOL ltd., p. 32.
- [94] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4ª edición ed., New York: Springer, 2017.
- [95] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, «A practical beginner's guide to cyclic voltammetry,» *American Chemical Education*, vol. 95, p. 197–206, 2018.
- [96] G. Roa-Morales, *Diseño y caracterización de Electroodos de Pasta de Carbono modificados con ciclodextrinas: Aplicación en la determinación de metales pesados y determinación de sus complejos de inclusión.*, Ciudad de México, Iztapalapa: Universidad Autónoma Metropolitana.
- [97] A. Baeza-Reyes y A. d. J. García-Mendoza, *Principios de electroquímica analítica*, Ciudad de México: UNAM, 2011.
- [98] D. K. Gosser, «Cyclic voltammetry - simulation and analysis of reaction mechanisms,» *VCH*, vol. 7, n° 3, p. 298, 1993.
- [99] I. Lopez-Carrasco, *Desarrollo de un sistema de depósito y crecimiento de películas de hematita con la técnica de depósito por vapores químicos*, Tesis de licenciatura, Huajuapán de León, Oaxaca: Instituto de física y matemáticas, UTM, 2019.
- [100] K. C. Aguilar-Mendoza, *Obtención de películas delgadas del compuesto SmFeOx mediante la técnica de depósito por vapores químicos a partir de fuentes metalorgánicas para aplicaciones en superconductividad*, Tesis de licenciatura, Huajuapán de León, Oaxaca: Instituto de física y matemáticas, UTM, 2018.
- [101] D. A. Gómez-Caiceros, *Crecimiento de películas fotocatalíticas de hematita y vanadato de bismuto mediante la técnica de depósito por vapores químicos*, Tesis de licenciatura, Huajuapán de León, Oaxaca: Instituto de posgrado, UTM, 2018.