

2ej. 9

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

Facultad de Química



**Obtención de Electrodos
Semiconductores de ZnO por
Sinterizado con Adición de
Impurezas**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**

T E S I S

Que para Obtener el Título de:

Ingeniero Químico

PRESENTA

Miguel Angel Ayora Nieves



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

I. INTRODUCCION.	1
II. BASES TEORICAS.	
1. Defectos en cristales	1
2. Materiales semiconductores	
2.1 Historia de los semiconductores	10
2.2 Conducción electrónica en campos magnéticos. Efecto Hall	12
2.3 Teoría de bandas	17
2.4 Conductores, semiconductores y aislantes	22
2.5 Nivel de Fermi	24
2.6 Origen de los portadores de carga dentro de un semiconductor	28
2.7 Analogía entre semiconductores y soluciones electrolíticas	28
2.8 Portadores mayoritarios y minoritarios	41
2.9 Unión semiconductor-semiconductor	42
3. Luz y color	
3.1 Naturaleza de la luz	45
3.2 Fuentes de luz	49
3.3 Color	53
4. Electroquímica básica	
4.1 Celdas electroquímicas	56
4.2 Procesos faradaicos y no faradaicos	61

4.3 Arreglo de electrodos	62
4.4 Ecuación de Butler-Volmer	65
4.5 La doble capa eléctrica	66
5. Fotoelectroquímica de semiconductores	
5.1 Electroquímica de semiconductores	73
5.2 Fotoelectroquímica de semiconductores	76
6. Análisis de técnicas empleadas	
6.1 Sinterizado	79
6.2 Difracción de rayos X	80
6.3 Voltametría	84
7. Óxido de zinc	
7.1 Materiales monocristalinos y policristalinos	92
7.2 Propiedades y usos	92
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
8. Preparación de los electrodos	
8.1 Preparación de los materiales	95
8.2 Fabricación de electrodos. Fraseado y sinterizado	96
8.3 Tipos de electrodos estudiados	96
9. Estudio electroquímico	
9.1 Descripción y características del equipo	98
9.2 Configuración de la celda de trabajo	99
9.3 Electrolito soporte	99
9.4 Estudio con par redox	100

9.5 Estudio con iluminación	100
IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.	
10. Preparación de los electrodos	
10.1 Preparación de los materiales	101
10.2 Sinterizado y grado de sinterización	101
11. Estudio electroquímico	
11.1 Estudio en electrólito soporte	103
11.2 Estudio con par redox	109
11.3 Estudio con iluminación	109
V. CONCLUSIONES	123
APENDICE A	125
APENDICE B	131
APENDICE C	136
BIBLIOGRAFIA	137

I. INTRODUCCION.

En las ciencias naturales siempre se hacen avances importantes al realizar estudios de los fenomenos físicos que nos rodean; uno de los que más impacto han causado es el referente a la energía.

Desde que Joule demostró la transformación de calor en energía mecánica y de la energía mecánica en calor, con la consiguiente determinación del equivalente mecánico del calor, esto puso fin a todas las dudas al respecto, y así demostrar posteriormente que todos los tipos de energía, (mecánica, térmica, eléctrica, química, solar) se transformaban unas a otras en determinadas condiciones, sin que se produzca pérdida de energía.

Estas fuentes de energía disponibles han llevado a la humanidad a utilizar dicha energía para producir trabajo útil, este aprovechamiento puede llevarse a cabo através de múltiples formas o mecanismos, por ejemplo reacciones químicas (combustión que produce calor), cambios físicoquímicos (celdas fotovoltaicas) o cambios puramente físicos (diferencia de temperatura o caídas de agua).

A través de la historia de la humanidad se ha utilizado la madera como combustible; a raíz de la Revolución Industrial, el uso del carbón comienza a desarrollarse, extendiéndose por todo el mundo. Después el carbón y madera cedieron hace apenas unas décadas su lugar al petróleo.

Desde 1973 los problemas asociados al suministro de hidrocarburos ha acausado la atención mundial. Los países, basados en la abundancia de hidrocarburos baratos, asociaron su bienestar a un alto consumo de hidrocarburos. Así los países fuertemente industrializados, grandes consumidores de energía, comprendieron su dependencia al suministro de energéticos tradicionales, por lo que incrementan la investigación y desarrollo de fuentes no convencionales de energía, entre ellos surge la energía solar, en su opción térmica y opción fotonica.

La situación en los 80's, aparece con aspectos distintos; existe una baja muy drástica en el precio del petróleo, con lo que los gobiernos han dejado de dar apoyo al desarrollo concreto de alguna fuente de energía no convencional.

A pesar que las predicciones indican que el petróleo y el gas por un lado y el carbón por otro, seguirán siendo las fuentes fundamentales para la generación de energía y de petroquímica a nivel mundial, cuando menos hasta el año 2000 (27), la energía solar aparece con posibilidades reales en aquellos países, como México, en donde se cuenta con suficiente insolación.

En la actualidad solamente las aplicaciones térmicas son una realidad en usos domésticos, mientras que la aplicación fotovoltaica no sobrepasa la barrera de equilibrio económico.

Actualmente cualquier intento relacionado con entender fenómenos que involucren transformación de energía, en especial de fuentes alternas de energía, se justifica por sí mismo.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento fotoelectroquímico del óxido de zinc policristalino. Se realiza con electrodos policristalinos ya que tienen la ventaja de resultar, relativamente, más económicos que los electrodos monocristalinos, lo costoso es preparar el monocristal (24,67).

En la primera parte de este trabajo, se exponen los aspectos, en forma sencilla, como son: Conceptos de electricidad (apéndice A), teoría de bandas, electroquímica básica, voltametría cíclica; los cuales se consideran importantes para el entendimiento de la fisicoquímica de semiconductores.

En la segunda parte, se reportan las condiciones experimentales bajo las cuales se realizó la investigación del electrodo semiconductor además del equipo utilizado.

En la parte final se presentan los resultados obtenidos, los cuales se discuten posteriormente.

II. BASES TEORICAS.

1. Defectos en cristales.

Varias de las propiedades importantes en los cristales dependen mucho de los tipos y concentración de los defectos que están presentes en un cristal. Como son:

Resistencia mecánica.

Cinética de transferencia de fase.

Fenómeno de luminiscencia.

Fotoconductividad.

Color.

Conducción eléctrica en: i) Semiconductores.

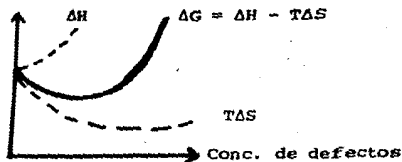
ii) Cristales iónicos.

Un cristal perfecto lo podemos definir como en el cual los átomos descansan en sus posiciones correctas en la red de la estructura cristalina. Un cristal perfecto puede obtenerse, hipotéticamente, solamente a cero absoluto.

A todas las temperaturas reales, los cristales son imperfectos. A partir del hecho que los átomos están vibrando, lo cual puede verse como una forma de defecto, un número de átomos está inevitablemente mal colocados en un cristal real.

En algunos cristales el número de defectos presentes puede ser muy pequeño, por ejemplo el diamante de alta pureza tiene << % de defectos.

Los cristales son imperfectos porque la presencia de defectos a cierta concentración conduce a una reducción en la energía libre.



Si tenemos un cristal perfecto y creamos un defecto simple, - por ejemplo un sitio vacante. Esto requiere cierta cantidad de energía, ΔH . La creación de este defecto causa un incremento en la entropía, ΔS , del cristal; porque un gran número de posiciones pueden ocupar este defecto.

Si un cristal contiene una mol de cationes, hay $\sim 10^{23}$ posibles posiciones para el sitio vacante.

El aumento de entropía, por tener esta que "escoger" posiciones es llamado entropía configuracional y esta dado por la fórmula de Boltzmann:

$$S = k \ln W$$

donde $k = R/N_0$ es la constante de Boltzmann, W es el número de complejiones y es proporcional a 10^{23} . Además otro pequeño cambio de entropía está presente debido a la perturbación de la estructura del cristal en la vecindad del defecto.

Así el incremento en entropía, causa que, la entalpía requerida para formar el defecto este más que compensada por la ganancia de entropía. Por lo que la energía libre dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tiende a decrecer.

Si, por ejemplo, hay 10% de sitios vacantes, el cambio en entropía al introducir más defectos es pequeño, porque el cristal está muy desordenado en términos de sitios ocupados y vacantes. La energía requerida para crear más defectos puede ser más grande que cualquier aumento en la entropía, de aquí que a alta concentración de defectos no resulte estable.

Tipos de defectos .

Existen varias clasificaciones y conforme se estudia más el comportamiento se van modificando. Se seguirá la siguiente clasificación:

- a) Defectos puntuales
- b) Defectos lineales (dislocaciones)
- c) Defectos planares: i) Superficies internas en cristales.
ii) Superficies externas en cristales.

Defectos puntuales: Involucra solamente un átomo o sitio, es lo que se llama átomos vacantes o intersticiales, se ignora los átomos inmediatamente al rededor del defecto; a pesar — que también están perturbados.

Defectos lineales: Son defectos puntuales en dos dimensiones, se considera que en la tercera dimensión el defecto es muy extenso.

Defectos planares: Todas las capas en la estructura cristalina pueden ser defectuosas.

Algunas veces se usa el término defectos extendidos para incluir defectos que no caen en la categoría de defectos puntuales.

En el presente trabajo se enfoca la atención al primer tipo de defectos de acuerdo a la clasificación mencionada.

Los defectos puntuales son los defectos "clásicos", fueron propuestos en 1930, siguiendo el trabajo de Schottky, Frenkel, Wagner y otros, con su estudio de Termodinámica Estadística de Defectos (34,37).

En los defectos puntuales, es conveniente dividirlos en dos grupos:

- 1.- Defectos primarios.
- 2.- Defectos secundarios.

Los tipos de defectos primarios que se discutirán a continuación pueden ser subdivididos en dos tipos:

- a) Defectos atómicos.
- b) Defectos electrónicos.

Como defectos atómicos consideraremos los siguientes tipos en general:

- 1.- Sitios vacantes en la red.
- 2.- Sitios intersticiales.
- 3.- Átomos extraños.

```

A A A A A A
A A   A   A
A A A A A A
A  A A A A
A A A A A A

```

```

A A A A A A
A AA A A A
A A A A A A
AA A A AA A
A A A A A A

```

DEFECTO POR VACANTE

DEFECTO POR INTERSTICIALES

Átomos extraños se presentan en forma de substitución o intersticial, depende del tamaño atómico en relación al tamaño del sitio.

Se consideran cuatro tipos de desordenes en un cristal estequiométrico M_aX_b .

- 1.- Cuando tenemos igual número de vacantes en la red, que los que hay intersticialmente, se conoce este tipo como - desorden de Frenkel (Fig. 1).
- 2.- Cuando tenemos igual número de sitios vacantes del catión y anión en la red. Esta restringido, por simplicidad, al caso donde las valencias absolutas de catión y anión son iguales, se conoce como desorden de Schottky.
- 3.- Igual número de cationes y aniones intersticiales.
- 4.- Desorden substitucional en el cual átomos de tipo M ocupan sitios de X y átomos X ocupan sitios de M, llamado desorden antiestructura. (Fig. 2)

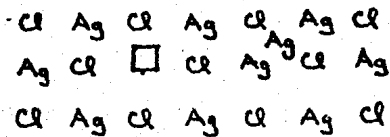
La ocurrencia de uno no excluye la existencia de otro tipo.

Lo anteriormente tratado es para compuestos M_aX_b que como tal está relacionado por un número entero (a y b) pequeño; pero existen muchos compuestos que son estables sobre un intervalo de composición así en M_aX_b , a y b cubran un intervalo de valores, en este caso los cuatro tipos de defectos pueden no necesariamente estar presentes.

Para la anterior situación, vacantes pueden presentarse en cada subred, además que intersticiales se pueden formar de cada componente, sin que necesariamente se formen específicamente pares como en el otro caso. El criterio importante que se debe cumplir es la neutralidad de carga, así la formación de un defecto cargado de un signo debe ser balanceado por defectos de signo opuesto, esto invoca la discusión de defectos electrónicos primarios.

FIG. 1

DESORDEN DE FRENKEL.



DESORDEN DE SCHOTTKY.

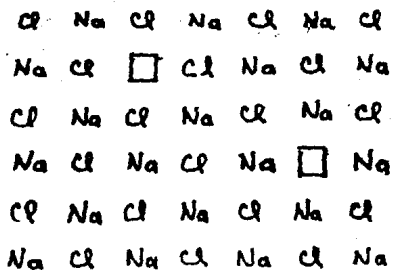


FIG. 2

DESORDEN ANTIESTRUCTURA.

M	X	M	X	M	X
X	X	X	M	X	M
M	X	M	X	M	X
X	M	X	M	M	M
M	X	M	X	M	X

Defectos Puntuales

Defectos Primarios
o
Defectos de compuestos
estequiométricos.

Defectos Secundarios.
o
Defectos de compuestos
no estequiométricos.

Defectos Atómicos.

Defectos Electrónicos.

Intersticiales.
Sitios Vacantes.
Átomos Extraños.

Son combinaciones entre defectos
atómicos y electrónicos.

Dentro de los defectos electrónicos, ponemos atención al exceso de electrones presentes en la banda de conducción y hoyos en la banda de valencia (ver sec. 2.4). Esto es importante solamente para los no-metales (aislantes y semiconductores) en los cuales la banda de valencia queda separada de la de conducción por una brecha de energía.

Además de los defectos atómicos presentes, al incrementar la temperatura, se moverán electrones a la banda de conducción y así crear un exceso de electrones, en esa banda; por esto lo llamamos defecto electrónico (ver sec. 2.6).

2. Materiales Semiconductores.

2.1 Historia de los semiconductores.

Para su estudio, la materia en estado sólido, actualmente se ha clasificado en:

- a) Aislantes (también llamados dieléctricos).
- b) Semiconductores
- c) Metales (también llamados conductores).

Pero, ¿Cuál es la diferencia entre ellos? , operacionalmente hablando su más importante diferencia es el orden de magnitud de la CONDUCTIVIDAD.

Metales	$10^4 - 10^6 \text{ S}^*$	
Semiconductores	$10^2 - 10^{-9} \text{ S}$	Valores a temperatura ambiente
Aislantes	$10^{14} - 10^{22} \text{ S}$	

* Unidad de conductividad en S.I. es $(\Omega)^{-1}$ llamado Siemens .

Los semiconductores son en su mayoría metaloides, tales como silicio y germanio, sin embargo existen semiconductores de ciertas sales iónicas de arseniuro de galio, selenuro de arsénico, selenuro de cadmio.

Por los valores de conductividad, los semiconductores poseen propiedades de mucho interés por lo que tienen mucha aplicabilidad tecnológica.

Para un mejor entendimiento del "funcionamiento" de un semiconductor son necesarios ciertos principios básicos de la física cuántica que en parte posterior se explicarán (sec. 2.2).

Hay que aclarar que en el estudio de los semiconductores, al principio tuvo solo aplicación en electrónica, después se ampliaron las posibilidades de aplicación y así surge una tendencia a -

usarse en dispositivos para aprovechar la energía solar. Dentro de esta forma de aprovechamiento surgen diferentes posibilidades (ver cuadro sinóptico).

La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás (48). Pero es solo hasta 1948, fecha de aparición del transistor, cuando se inicia una investigación a fondo de las propiedades físicas de los sólidos.

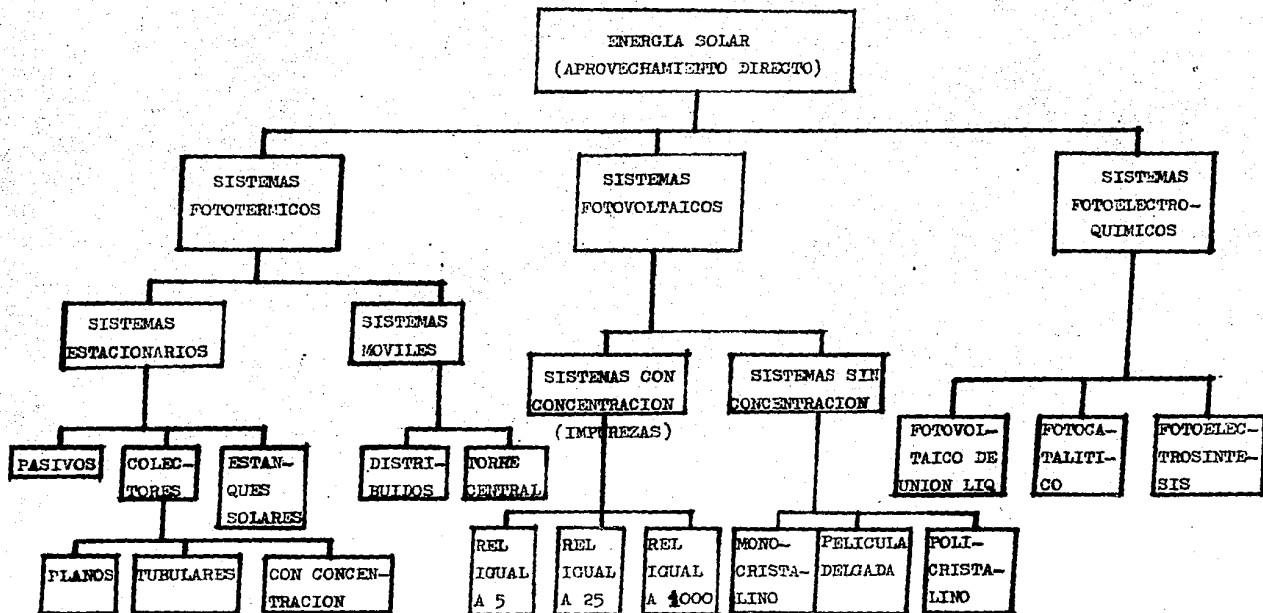
En 1833 M. Faraday realizó observaciones acerca de lo que más tarde se conocería como semiconductores, descubrió que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuía con el aumento de temperatura, lo que se llama un coeficiente de temperatura negativo, cosa anómala con respecto a los materiales "comunes" en los que la resistividad aumenta con la temperatura.

En 1839 Edmond Becquerel demostraba que un voltaje se produce cuando luz es absorbida por un electrodo inmerso en un electrólito éste es un experimento más de semiconductores en general, pero el primero de efecto fotovoltaico en particular (conversión directa de energía solar a electricidad).

En 1873 W. Smith demuestra un efecto análogo al de Becquerel usando selenio, donde se observa la disminución de la resistividad eléctrica bajo influencia de luz, fenómeno llamado fotoconductividad (5).

Hacia 1915, basándose en la demostración hecha por H. Hertz, de la existencia de ondas electromagnéticas, se empezaron a usar semiconductores para detectar las ondas de radio; se comienza a usar el cristal de galena como detector. En 1920 se utilizaban rectificadores de selenio y de óxido de cobre. En 1923 aparece la primera contribución al estudio teórico de los semiconductores por Schottky con su teoría de los rectificadores (10).

En 1948 es descubierto el transistor de contacto (48), por Brattain y Garret en los laboratorios Bell, en los E.U..



En 1954 trabajadores de RCA y Bell Telephone Laboratories -
 anuncian la construcción de una celda solar de silicio (65).

En la década 1950-1959 se lograron grandes avances en la in-
 vestigación de propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y óp-
 ticas de los semiconductores.

2.2 Conducción electrónica en campos magnéticos. Efecto Hall.

Sabiendo que campo eléctrico (E) es Fuerza/carga de prueba o
 Potencial/distancia tenemos $E = V/l \dots (1)$

también la densidad de corriente que es la corriente por unidad
 de área (llamada j) $I = jA \dots (2)$

De la ley de Ohm

$$V = IR \dots (3)$$

$$E l = (jA)(\rho l/A) \dots$$

$$E = j\rho \dots (4)$$

Para la resistividad imaginaremos que sobre los electrones -
 actúa un campo eléctrico que los acelera hasta que chocan con un
 átomo, como consecuencia de lo cual disminuye su velocidad y que
 de esta manera se van desplazando a lo largo del material en un
 sentido opuesto al de la intensidad del campo eléctrico.

$$F = Ee = ma \dots (5)$$

Suponiendo que parte del reposo y que se acelera durante un t
 tiempo medio t* antes de efectuar un choque (t* se llama tiempo -
 de reposo) entonces su velocidad

$$v = at^* = \frac{Ee}{m} t^* \dots (6)$$

como también $j = nev \text{ (ref. 35) } \dots (7)$

donde n es el número de electrones de conducción por unidad de volumen.

$$j = \frac{n E e^2 t^*}{m} \quad \dots (8)$$

usando (4) en (8) y despejando queda:

$$\rho = \frac{1}{n e} \left(\frac{m}{e t^*} \right) \quad \dots (9)$$

como también de (6) $E = \frac{m v}{e} = \frac{m v}{e t^*}$

y se define $\mu = \frac{v}{E} = \frac{e t^*}{m}$... (11)

$$\rho = \frac{1}{n e} \left(\frac{1}{\mu} \right) \quad \dots (12)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica, n es la concentración de electrones (número/cm³) en el sólido, e es la carga de un electrón μ es la movilidad o sea la velocidad de un electrón por unidad de campo eléctrico aplicado.

De la ecuación (12) se ve que a resistividades altas tenemos menor número de electrones que participan en la conductividad y también se ve en ecuación (7) que la densidad de corriente es proporcional a la concentración de electrones n .

Así podemos indicar que:

$$n_{\text{metal}} \gg n_{\text{semiconductor}} \gg n_{\text{aislante}} .$$

EFEECTO HALL.

Para poder obtener información acerca de n , se aprovecha el efecto Hall, en el que se mide el coeficiente Hall de la sustancia.

Se coloca una muestra de sustancia entre los polos de un electroimán dirigido perpendicularmente al eje de la muestra (Fig. 3) el cual llamamos Z ; se pasa una corriente por la muestra, en la dirección X , cuando pasa la corriente aparece una diferencia de potencial en la muestra en la dirección Y .

La diferencia de potencial producido se llama Voltaje de Hall y la intensidad de campo eléctrico, se llama Intensidad de Campo de Hall.

Se define el coeficiente Hall como la intensidad de campo eléctrico por unidad de inducción magnético por unidad de densidad de corriente.

$$\text{Coeficiente Hall} \quad R_H = \frac{E_y}{j_x B_z}$$

Conociendo V_y y el espesor de la muestra calculamos E_y ($E = V/l$), j_x se puede calcular conociendo I_x y el área de sección, B_z es conocido.

Si consideramos que los portadores son sólo electrones, estos se mueven con una velocidad media v_x en la dirección de la corriente; al aplicar el campo magnético B_z , los electrones experimentan una fuerza llamada fuerza de Lorentz, que es perpendicular a la dirección de la velocidad y a la dirección del campo magnético.

El valor de esta fuerza magnética está dada por:

$$F_m = e v_x B_z$$

FIG. 3 Experimento para medir coeficiente Hall

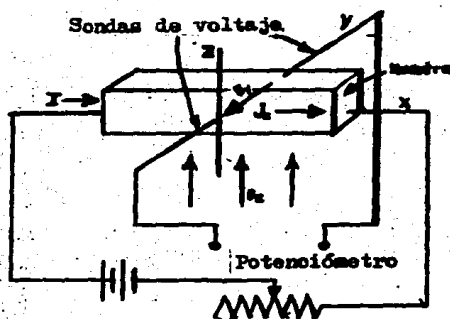


TABLA I ALGUNOS DATOS RELACIONADOS CON CONDUCCION ELECTRICA EN METALES (Fuente ref. 6)

Metal	Resistividad eléctrica a 0°C $\Omega \cdot \text{cm}$	Coefficiente de Hall a la temperatura ambiente, $\text{m}^3/\text{coul.}$
Aluminio	2.8×10^{-8}	-0.30×10^{-10}
Berilio	5.5×10^{-8}	$+2.44 \times 10^{-10}$
Cobre	1.7×10^{-8}	-0.55×10^{-10}
Hierro	10×10^{-8}	$+0.24 \times 10^{-10}$
Plomo	19×10^{-8}	$+0.09 \times 10^{-10}$
Plata	1.5×10^{-8}	-0.84×10^{-10}
Sodio	4.3×10^{-8}	-2.50×10^{-10}
Tungsteno	5.5×10^{-8}	$+1.18 \times 10^{-10}$

donde e es la carga del electrón, v es velocidad de los electrones
 B es campo magnético.

La fuerza magnética, f_m , produce una deflexión en los electrones; que hace que se muevan "hacia abajo". Esa deflexión produce a su vez una acumulación de carga en la cara inferior del cristal y una escasez de carga negativa (exceso carga positiva) en la cara superior. Esta distribución de carga produce la diferencia de potencial observada, y es tal que la fuerza eléctrica $f_e = E e$ es exactamente igual, y de sentido opuesto a la fuerza magnética.

$$E_y e = v_x B_z e \quad \dots (13)$$

usando ecuación (7) queda

$$E_y = \frac{B_z v_x}{n e} \quad \dots (14)$$

La constante de Hall $R = \frac{E_y}{B_z j_x} = \frac{1}{n e} \quad \dots (14)$

así conociendo R se podría determinar el número de portadores n .

De la tabla I notamos que algunos metales tienen coeficiente Hall positivo, no se presentan aquí pero existen valores para los semiconductores, ésto lleva a pensar que en los conductores hay portadores de carga positiva y que se encuentran en mayor número que los electrones que existen; si tenemos sólo portadores positivos la ecuación del Coeficiente Hall será la misma sólo con sentido opuesto; si tenemos portadores negativos y positivos la constante de Hall (15) es:

$$R = \frac{(n_p - n_e)}{(n_e + n_p)^2 e} \quad \dots (15)$$

El hecho de que la constante E pueda tomar valores negativos o positivos, podemos suponer que existen portadores positivos pero ¿Qué-son en si esos portadores positivos? . Esto nos lleva a la teoría de bandas que veremos a continuación.

2.3 Teoría de bandas.

Como se había hecho notar para poder comprender los fenómenos que se llevan a cabo en los semiconductores, es necesario hacer una breve revisión de los fundamentos del modelo llamado bandas de energía.

Es necesario hacer un análisis de la repartición de los electrones dentro de un sólido esto se efectúa usando la Mecánica Cuántica, la cual considera que toda partícula con masa, en este caso el electrón, tiene al mismo tiempo una onda asociada, es lo que se llama dualidad onda-partícula propuesto por De Broglie en 1924.

El comportamiento de esta onda se analizó mediante la ecuación de Schrödinger (11).

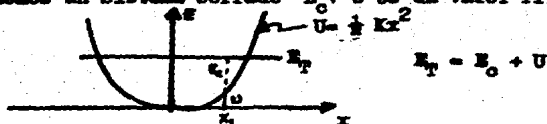
$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] = E_C (\psi) \quad \dots (16)$$

por medio de esta ecuación podemos llegar a un modelo en el cual se establece que los electrones libres dentro de un sólido se sitúan únicamente en ciertos niveles, pero debido a su complejidad matemática (11, Cap.19) en lugar de desarrollar y explicar el modelo, resolviendo la ecuación, vamos a hacer la explicación por otro camino, que lleva implícito los conceptos contenidos en la ecuación de Schrödinger, de una forma no muy rigurosa, ———

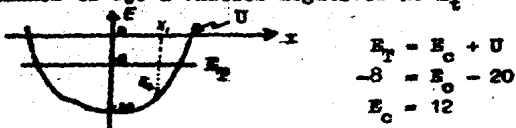
pero entendible, para visualizar el comportamiento de los electr^ones.

Comenzaremos mencionando que es un pozo de potencial.

Pozo de potencial: Está referido a una gráfica distancia Vs. energía potencial, por ejemplo en un resorte que se estira a una distancia x , tenemos que el resorte tiene cierta energía potencial (E_p) dada por $U = \frac{1}{2}Kx^2$; al soltar el resorte, regresa si no existe fricción, éste oscilará con movimiento armónico simple y nunca se parará. A medida que tiende a regresarse a su posición original - se transforma la energía potencial (E_p) en energía cinética (E_c). Como suponemos un sistema cerrado $E_c + U$ es un valor fijo (E_{total})



Si trasladamos el eje a valores negativos de E_t



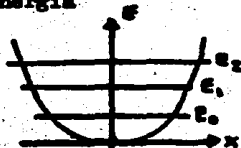
El modelo mecánico cuántico modifica los valores de energía que puede tener el oscilador, y en su lugar se tiene que sólo puede tomar valores discretos de energía, y la energía más baja permitida no será $E=0$, sino un valor mínimo $E=E_0$.

Después de varios pasos matemáticos se llega a: (9):

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) hf$$

La energía de un oscilador armónico está cuantizada en múltiplos de hf , donde f es la frecuencia clásica de oscilación dada

por $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$, y h es la constante de Planck, se observa que los niveles quedan regularmente espaciados; o sea sólo puede tener ciertos niveles de energía.



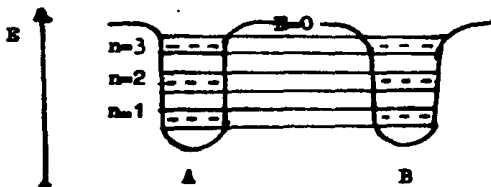
El protón en un átomo de hidrógeno aislado produce un pozo de potencial; al acercarse el electrón el sistema protón-electrón va adquiriendo cierta energía potencial, la cual llega a un máximo o mínimo, según convención de energía para el sistema y los alrededores, y se forma un pozo de potencial.



La forma presentada no debe tomarse muy seriamente, simplemente se ha marcado para sugerir la clase de campo en que se encuentra al electrón (30, Cap. 13 y apéndice B).

Como la función de onda del electrón es una onda estacionaria, el electrón sólo puede tomar ciertos valores de niveles de energía, (ver apéndice B); existen valores que no puede tomar (entre $n=1$ y $n=2$ no puede existir).

El siguiente tipo es considerar lo que ocurre cuando el electrón está cerca de dos centros de atracción (tal como un electrón en el ion molecular H_2^+) en el cual ambos protones lo atraen. Tal situación se representaría mediante un doble pozo de potencial.

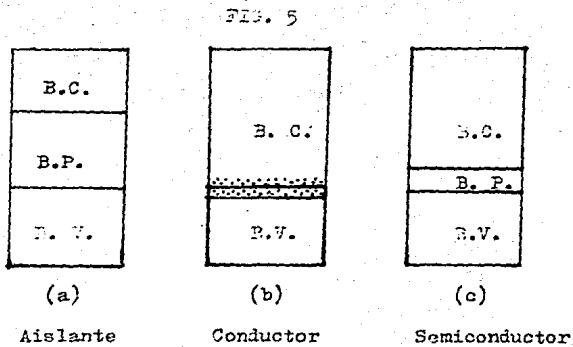
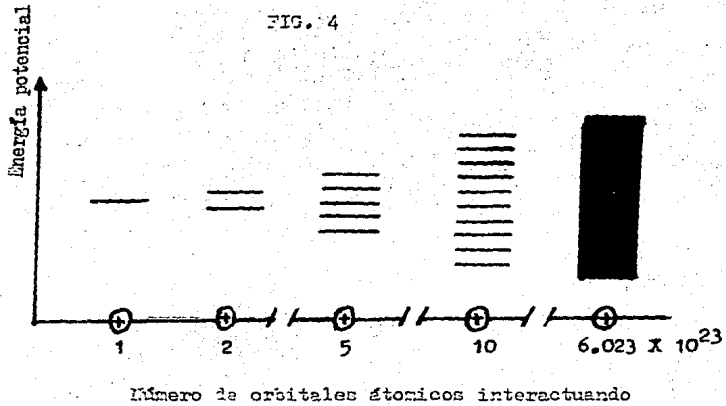


Las reglas de la mecánica cuántica indican que cada nivel de energía ($n=1, n=2$, etc.) en un pozo de potencial se separa en dos niveles de energía en cada uno de los pozos A y B. En la figura anterior, las líneas interrumpidas indican los niveles de energía que existirían si sólo hubiera un pozo de potencial. Las líneas llenas indican los niveles dobles que existen en realidad, ésto es lo que se conoce como orbitales de enlace y antienlace.

Si tomamos un grupo de N átomos idénticos, encontramos que cada nivel de energía original se convierte en N niveles, en agrupaciones atómicas grandes, correspondientes a sólidos, el número de niveles N es tan elevado que forma una banda de energía (Fig. 4).

El ancho de estas bandas varía de acuerdo con el nivel atómico original. Los electrones en los niveles de energía menores tienen poca extensión orbital y, por consiguiente, no se superponen en presencia de muchos átomos.

El ancho de la banda formada no depende del número de átomos N y las separaciones entre los niveles individuales en la banda se disminuyen cuando N aumenta. Cuando tienen $N = 10^{23}$ átomos/cm³ que forman una banda de 10 electrón volt (eV) de ancho, las separaciones entre los niveles de energía son del orden de 10^{-21} eV cantidad insignificante comparada con las separaciones del orden de varios eV entre niveles atómicos. Así cuando nos referimos a las bandas de energía, es un diagrama de pozo de potencial donde hacemos caso omiso a la E_p y ponemos atención a los niveles de energía E_n .



B.C. = Banda de conducción, B.P. = Banda prohibida.

B.V. = Banda de valencia.

2.4 Conductores, semiconductores y aislantes.

Usando ahora el concepto de teoría de bandas, damos un paso - adelante al caracterizar conductores, semiconductores y aislantes desde un punto de vista, no tan simple como el que usamos al clasificarlos por sus valores de resistividad.

Cuando la banda más alta se encuentre llena; y esté muy separada de la siguiente banda, la cual se encuentra vacía, la sustancia es un aislante. (Fig. 5).

En la banda llena, dado que todos los orbitales moleculares deslocalizados están ocupados, los electrones residentes en esta banda no están permitidos, por el principio de Pauli, a absorber pequeños incrementos de energía de un campo eléctrico aplicado; aquí ellos son incapaces de adquirir energía cinética y establecer una corriente por el movimiento de electrones (Fig. 6). O sea no hay niveles de energía, a donde puedan ir los electrones, que se encuentren ligeramente arriba; por lo que se necesitaría mucha energía (aprox. 7.2 eV en caso del diamante) para poder pasar a la siguiente banda, ya que tenemos una brecha de energía (Band Gap).

La banda ocupada más alta corresponde al estado basal de los electrones de valencia en un átomo, al final de cuentas la distribución de electrones en esta banda determina las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas de un sólido, esto es similar al concepto de electrones de valencia, que en los átomos determina sus propiedades químicas. Por esta razón la banda superior ocupada es llamada BANDA DE VALENCIA. Así en un aislante la banda de valencia está llena; además la brecha de energía (llamada banda prohibida), que separa el alto de la banda de valencia de la parte baja de la siguiente banda, llamada BANDA DE CONDUCCION, es tan grande que ba

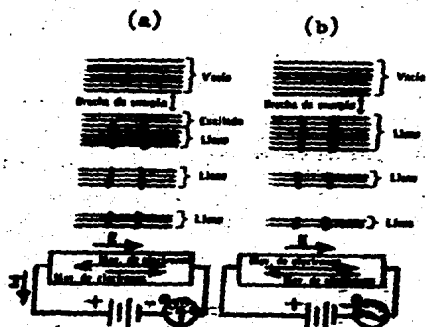


FIG. 6 Conductores y aislantes. (a) Conductor, (b) Aislante
La figura sugiere el gran número de niveles dentro de cada banda mostrando algunos de los niveles.

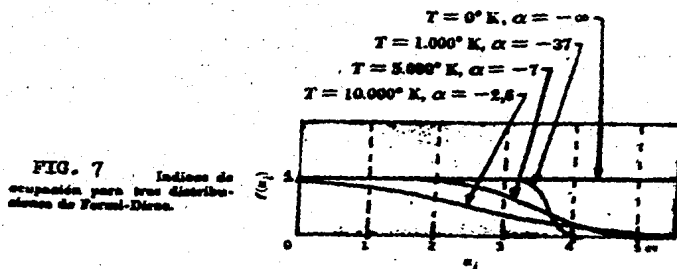


FIG. 7 Indices de ocupación para tres distribuciones de Fermi-Dirac.

Estadística de Fermi-Dirac

jo condiciones ordinarias un electrón de valencia no puede ser excitado a la banda de conducción, por ejemplo Al_2O_3 tiene un ancho de banda prohibida de 10 ev a temperatura ambiente.

En los conductores, el nivel de valencia ocupado más alto está muy cerca o traslapa a los niveles de energía vacantes en la banda de conducción Fig. 5, en otras palabras, algunos electrones residen en o muy cerca de la banda de conducción.

Así un potencial eléctrico aplicado puede entregar suficiente energía a los electrones de la banda de conducción, excitándolos a niveles de energía desocupados que están ligeramente más arriba, dentro de la banda (Fig. 6).

Los semiconductores son sólidos; no necesariamente, que exhiben una débil conductividad la cual es proporcional a la temperatura.

Estos materiales tienen estructuradas sus bandas en forma similar a los aislantes, excepto que la banda prohibida es muy estrecha,

2.5 Nivel de Fermi.

Hemos discutido qué valores de energía pueda tomar un determinado electrón, con el modelo de Teoría de Bandas; sin embargo, no sabemos aún qué valores de energía toman en realidad los electrones cuando están a una determinada temperatura.

El estudio de este problema corresponde a la rama de la física, llamada mecánica estadística, la cual está basada a su vez en conceptos matemáticos y físicos basados en la teoría de probabilidades y de estadística (9, 33).

Recordamos que los electrones residen en los niveles de energía; no en cualquier forma, sino siguen el Principio de Exclusión de Pauli el cual nos restringe el número de electrones en un estado de energía a dos.

Otro punto básico es una ley, derivada de la termodinámica, que dice que a medida que la temperatura del cristal decrece y se aproxima al cero absoluto ($0^\circ\text{K} = -273^\circ\text{C}$), los electrones tienden a ocupar, de todos los estados disponibles, aquéllos que tienen la mínima energía posible.

Así la función que establece la probabilidad de ocupación de los lugares disponibles en la banda (9, 24, 34) es :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)} \quad \dots \quad (18)$$

Llamada distribución de Fermi-Dirac.

La constante E_f se denomina nivel de Fermi.

Se acostumbra llamar $f(E)$ como índice de ocupación.

En la Fig. 7 se representa el índice de ocupación de Fermi-Dirac para cuatro valores de T y ∞ , el cual está definido como $\infty = -G/N_0 kT$. Este índice nunca es mayor de uno, significando con ello que hay una partícula por estado, y es una consecuencia de que las partículas de Fermi cumplan el principio de exclusión*.

A temperaturas cercanas al cero absoluto, el nivel de energía

 * A temperaturas altas, el índice de ocupación es tan pequeño para todas las energías que el principio de exclusión carece de importancia, y la distribución de Fermi-Dirac es similar a la de Maxwell-Boltzmann.

fundamental será completamente lleno por n_0 partículas, el primer nivel encima por n_1 , segundo nivel por n_2 , etc.

Entonces, en este sistema a cero absoluto, las partículas adquieren el estado de energía más bajo posible, pero como no pueden todos, amontonarse en el nivel fundamental por que se acomodan no más de dos partículas (electrones), los cuales deben tener giros opuestos (principio de exclusión de Pauli), los siguientes niveles superiores irán obteniendo sus electrones hasta que cada nivel en la banda inferior tenga sus dos electrones (Fig. 8).

Este comportamiento puede ser visto al examinar la ecuación de Fermi-Dirac, a bajas temperaturas; como a temperatura próxima a 0°K la función de Gibbs por partícula G/N , también llamado potencial químico μ , se aproxima al valor estándar μ° . (Recordar que de termodinámica, $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln P$). O sea cuando T se aproxima a 0°K $\mu^\circ = E_F$ con un valor, y cuando $T > 0$ $\mu = E_F$ con otro valor.

Para todos los niveles de energía donde $E < E_F$, cuando T tiende a 0°K en la ecuación de Fermi:

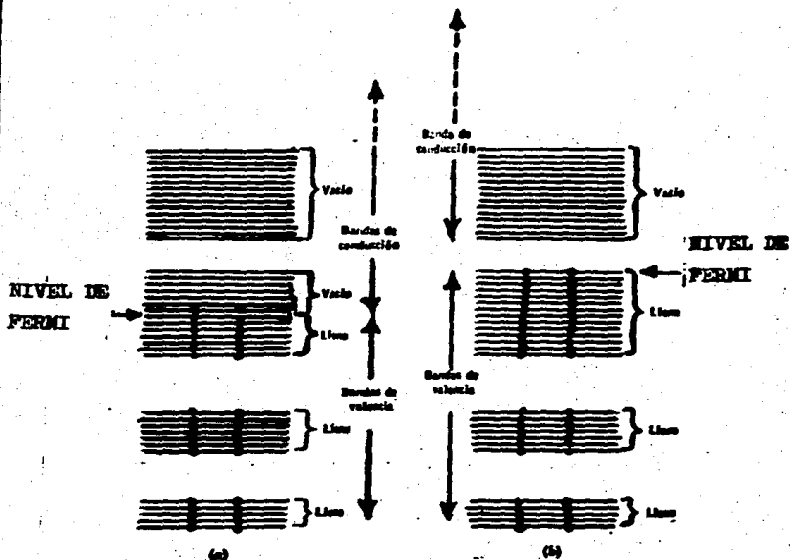
$$\frac{E-E_F}{kT} = -\infty; e^{-\infty} = 0$$

O sea que el índice de ocupación (n_j/g_j) tiende a la unidad, - lo que significa que todos los niveles están completamente llenos.

Por otro lado donde $E > E_F$, T tiende a 0°K :

$$\frac{E-E_F}{kT} = +\infty; e^{+\infty} = +\infty$$

O sea el índice de ocupación tiende a cero, esto significa que todos los niveles de energía encima de un nivel igual $\mu^\circ = E_F$ están vacíos al cero absoluto.



Bandas de energía en (a) sodio y (b) diamante. La figura sugiere el gran número de niveles dentro de cada banda.

FIG. 8

El valor de energía E_F , abajo del cual todos los niveles están vacíos a temperatura del cero absoluto, es la interpretación del nivel de Fermi.

2.6 Origen de los portadores de carga dentro de un semiconductor.

Un semiconductor perfecto es un aislante a la temperatura del cero absoluto; siendo ciertas imperfecciones, inevitables dentro de él, las que producen los portadores de carga eléctrica que dan al semiconductor cierta conductividad (defectos electrónicos).

Mientras que en un material conductor los portadores de carga eléctrica se encuentran en forma natural, en el semiconductor son sus imperfecciones las que origina todas las propiedades particulares de los semiconductores.

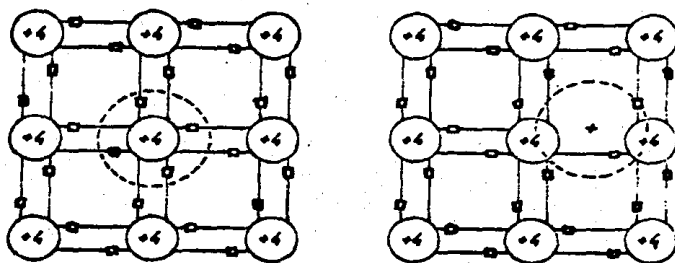
Las principales causas productoras de defectos electrónicos son:

- 1.- Energía de agitación térmica.
- 2.- La energía electromagnética (una radiación).
- 3.- Impurezas químicas.

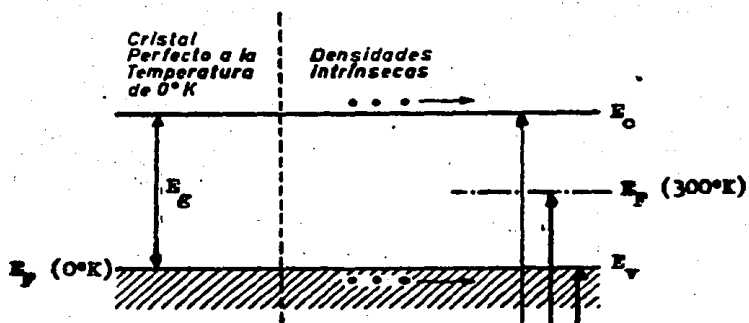
Portadores por agitación térmica.

Estos defectos electrónicos producen conducción en un semiconductor porque los electrones de valencia son excitados a la banda de conducción y quedan libres para que se produzca la conducción en sí.

Al tener un arreglo de átomos, en la red cristalina, con sus electrones como en Fig. 9 que nos presenta esta situación; es el caso para un átomo que tiene cuatro electrones por átomo como en el caso del germanio, pero es válido para cualquier átomo, la energía necesaria para separar un electrón de una unión de este tipo,



(a) Modelo de enlaces covalentes.



(b) Modelo de bandas de un cristal perfecto (semiconductor).

FIG. 9

se denomina energía de excitación y corresponde al ancho de la banda prohibida ,

Para los semiconductores más conocidos, germanio con 0.75 ev y silicio con 1.1 ev de banda prohibida, los cuales no son muy elevados con respecto a la energía de agitación térmica kT , que a temperatura ordinaria es de 0.027 ev. Por lo tanto, puede decirse que a la temperatura ordinaria algunos electrones podrán separarse de sus uniones y moverse dentro del cristal, contribuyendo de esta manera a la conducción eléctrica.

El lugar vacío dejado por un electrón separado de su unión - constituye un hueco o agujero , que podrá ser ocupado por otro electrón y así sucesivamente.

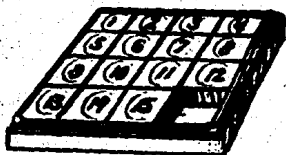
Cuando no existe campo eléctrico los movimientos de los electrones y de los huecos no seguirán ninguna dirección determinada.

Por el contrario, bajo influencia de un campo eléctrico existirá un desdoblamiento de conjunto de los electrones y de los huecos.

Llamemos n al número de electrones por unidad de volumen que pueden ser acelerados por un campo eléctrico, así la contribución de una banda determinada al valor de n está dada, o bien por el número de estados vacíos, o por el número de electrones en ella.

Esto es que para poder pasar un electrón de una banda a otra, hay que tener no sólo el electrón para trasladar, sino también un estado desocupado de mayor energía al cual se pueda desplazar el electrón.

Esto se visualiza como que se mueven los electrones en un sentido y los agujeros, donde estaban, en el otro sentido, una analogía es la del juego conocido como "rompecabezas de los 15" o "juego del 15" (Fig. 10) y consiste en una caja en la cual se pueden colocar 16 fichas cuadradas de las que sólo hay 15 (númeradas de 1 al 15) en la caja; el juego consiste en desplazar las fichas de tal -



El "juego del 15".

FIG. 10

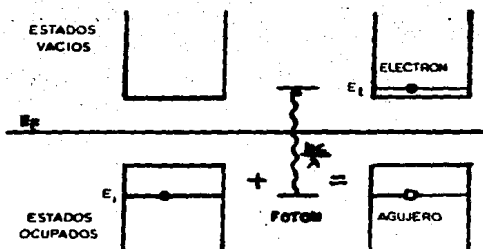


FIG. 11

manera que queden ubicadas en un orden numérico preestablecido. En el proceso de ordenarlas sólo puede moverse una ficha por vez, lo que muestra claramente que la posibilidad de mover fichas (electrones) en la caja (banda) depende crucialmente de que haya un agujero o espacio vacío.

Así cuando se trata de una banda casi llena, no es conveniente considerar qué ocurre en cada instante con el gran número de electrones presentes en ella; es mucho más práctico fijar la atención en los estados vacíos y determinar cómo los agujeros cambian de estado, con lo que podemos decir que, al aplicar un campo eléctrico, un agujero se "mueve" desde el tope de una banda y su energía decrece; y tratar al agujero como una partícula similar al electrón pero que tuviera una carga positiva.

Por lo que los electrones que se excitan térmicamente y ocupan estados en la banda de conducción, dejan agujeros en la banda de valencia. Ambos son portadores, y la conducción, que era cero a temperaturas muy bajas, se hace presente a medida que la temperatura aumenta. El número de portadores aumenta en forma rápida con la temperatura por esto a los semiconductores se le denomina semiconductores intrínsecos (relacionado con defectos intrínsecos).

El número de portadores de carga por unidad de volumen es función de la temperatura, representándose por $n_1(T)$, se cumple que número de electrones libres es igual al número de huecos.

Portadores por radiación:

Algunas uniones pueden romperse por la energía de una radiación de muy alta frecuencia. Si la energía de dicha radiación es superior a la anchura de la banda prohibida, podrá transmitirse a un electrón de la banda de valencia para que pase a la banda de conducción (Fig. 11).

La creación de los portadores de carga por la luz está basada en el fenómeno de efecto fotoeléctrico. En este caso, la energía E de un fotón de frecuencia f y de longitud de onda λ es igual a :

$$E = h f = \frac{h c}{\lambda}$$

Un par electrón-hueco se forma cuando un fotón de una frecuencia determinada cede su energía a un electrón de valencia, haciéndolo pasar a la banda de conducción. Es conveniente notar que únicamente los fotones cuya energía E es superior a la anchura de la banda prohibida E_p del semiconductor contribuyan a la formación de portadores de carga que pueden pasar de una banda a otra y producir corriente eléctrica.

Ahora determinaremos la Energía de Fermi (E_f) en un semiconductor intrínseco. En estos semiconductores la concentración n de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración p de agujeros en la banda de valencia. Podemos aproximarnos a la situación real si suponemos que todos los n electrones tienen una energía igual a E_p , y todos los agujeros una energía cero. La probabilidad de que el nivel de energía E_p esté ocupado por electrones es:

$$f(E_p) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_p - E_f}{kT}\right)}$$

y la probabilidad de que haya agujeros en energía cero es:

$$1 - f(0) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(-E_f/kT)}$$

igualando estas dos probabilidades, que tienen que ser idénticas, ya que es la misma probabilidad de que esté ocupado o vacío.

$$\frac{1}{1 + \exp \frac{E_p - E_f}{kT}} + \frac{1}{1 + \exp -E_f/kT} = 1$$

$$1 = \exp \frac{E_p - 2E_f}{kT} ; \text{tomando logaritmos } kT \ln 1 = E_p - 2E_f$$

$$E_f = \frac{E_p}{2}$$

Este resultado indica que el nivel de Fermi en un semiconductor intrínseco está situado, a todas las temperaturas, en el centro de la banda prohibida, y así es como también se puede afirmar que, el nivel de Fermi es el nivel de energía para el cual $f(E) = \frac{1}{2}$ (ver Fig. 9). Para un semiconductor este nivel puede ocurrir en la banda prohibida dado su significado puramente matemático (34), pero aun así el nivel de Fermi es importante para definir la condición para equilibrio de electrones entre fases (26), es una ayuda como lo es Energía de Gibbs que usamos en termodinámica.

Portadores de carga producidos por impurezas químicas.

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas dentro de la red cristalina de un semiconductor puro es posible obtener un exceso de electrones o de huecos, dependiendo de la natura-

lesa de dichas impurezas.

a) Semiconductor tipo N : Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como son Ge, Si, C, etc.) se le introduce otro elemento de la quinta columna (P, As, Sb, etc), los átomos de este último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna, formarán uniones covalentes con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna el quinto electrón de valencia quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece, o sea hay un electrón extra en cada uno de esos sitios y son relativamente móviles (Fig. 12).

En términos de las bandas de energía, la adición de átomos de arsénico, por ejemplo, corresponde a la adición de un "nivel de impurezas" conteniendo electrones. La cantidad de impurezas puede ser controlada para localizar este nivel de impurezas (nivel donador) justo abajo, de la banda de conducción como se muestra en Fig. 12, así solamente pequeñas cantidades de energía son requeridas para excitar electrones de la impureza o donador a un nivel que queda dentro de la banda de conducción. A la temperatura ordinaria puede considerarse que todos los átomos de la impureza tipo N están ionizados, ya que $kT \approx 0.027$ ev.

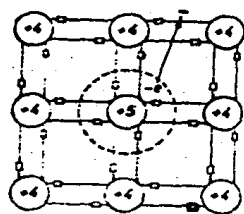
Semiconductores de este tipo son llamados tipo N, porque sus portadores de carga son negativos (electrones), o sea que las medidas del efecto Hall mostraron que los portadores son negativos.

En un semiconductor tipo N los electrones producidos por impurezas se denominan de origen INTRÍNSECO y a temperatura ordinaria son mucho más numerosos que los portadores de origen intrínsecos producidos por la agitación térmica.

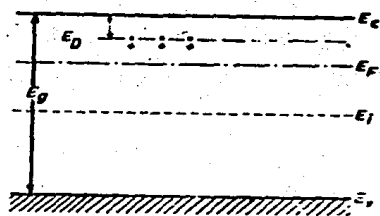
b) Semiconductor tipo P : Si a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica se le introduce como impureza un elemento de la tercera columna (Ga, In, B, etc.) los átomos de esta impureza ocuparán los lugares de algunos átomos del elemento de la cuarta columna (a estas impurezas se les llama aceptadoras). Puesto que cada átomo de impurezas tiene únicamente tres electrones de valencia, una de las cuatro uniones de átomo con los átomos del elemento de la cuarta columna quedará con deficiencia de un electrón o la aparición de un hoyo "positivo" ; consecuentemente, un electrón de otro átomo de la cuarta columna salta al hoyo para completar el enlace, dejando un hoyo en el átomo. El proceso continúa, resultando la creación de hoyos móviles o portadores de carga positiva (Fig. 13).

En términos de la teoría de bandas, la adición de elementos de la tercera columna crea un nivel de impurezas de hoyos, los cuales pueden ser localizados justo encima de la banda de valencia. Una pequeña cantidad de energía es requerida para excitar electrones de la banda de valencia hacia los hoyos que están en el nivel de impurezas o nivel acceptor, dejando hoyos móviles en la banda de valencia (Fig. 13).

FIG. 12

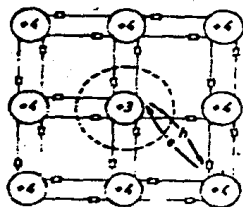


Semiconductor tipo N

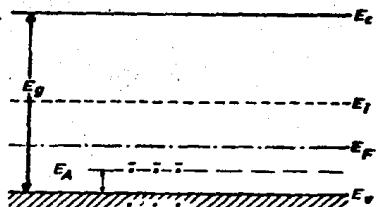


Electrones extrínsecos y donadores ionizados.

FIG. 13



Semiconductor tipo P.

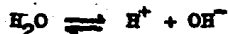


Huecos extrínsecos y aceptores ionizados.

2.7 Analogía entre semiconductores y soluciones electrolíticas.

Existe una analogía entre el comportamiento de un semiconductor y la disociación de un solvente como el agua.

Para el agua tenemos:



con una constante de disociación:

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad \dots (22)$$

En la misma forma para la excitación de un electrón a la banda de conducción, dejando un hoyo en la banda de valencia, implica la ruptura de un enlace en la estructura del cristal, la creación de un par electrón-hoyo lo podemos tratar como una reacción de ionización.



con una constante de equilibrio

$$K_i = [e] [h] \quad \dots (23)$$

en un semiconductor intrínseco

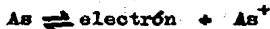
$$[e] = [h] = K_i^{\frac{1}{2}} \quad \dots (24)$$

Si llevamos esta analogía más adelante ¿Qué puede corresponder a la solución de una base o ácido fuerte en agua?

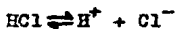
La respuesta está en impurificar átomos como hicimos al tener semiconductores tipo N y tipo P.

Si tenemos semiconductor tipo N; cuando los electrones son excitados del nivel donador a la banda de conducción, podemos visuali-

lizarlo como que el átomo de impurezas se comporta como un donador de electrones, por ejemplo para arsénico



su analogía es



donde se donan protones.

Además de la expresión de equilibrio ec (23), al aumentar el valor e^- , en los semiconductores tipo N, la concentración de hoyos baja para mantener lo constante del producto K_i .

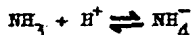
Su analogía es la ec. (22), en un ácido al aumentar H^+ , disminuye OH^+ para mantener constante el producto K_w .

O sea el semiconductor tipo N se puede considerar como una solución de impurezas donadoras en el semiconductor; en la misma forma que decimos una solución de un ácido en el solvente.

Si tenemos semiconductor tipo P los electrones saltan de la banda de valencia al nivel aceptor, se puede visualizar como que el átomo de impureza se comporta como un aceptor de electrones -



su analogía es



donde se aceptan protones.

Como la expresión de equilibrio, ec. (23), se debe cumplir, - debe bajar la concentración de e^- .

Al igual que en ec. (22) debe bajar la concentración de H^+ .

TABLA II

ALGUNAS ANALOGÍAS ENTRE SEMICONDUCTORES Y SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Fenómeno	en solución acuosa	fenómeno paralelo en semiconductores
Disociación del solvente	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	Semiconductor \rightleftharpoons electrón + hoyo
Ley de acción de masas	$[H^+][OH^-] = K_w$	$[n][p] = K_i$
Comportamiento del ácido	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ (donador de protones)	$As \rightleftharpoons$ electrón + As^+ (donador de electrones)
Comportamiento de base	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ (aceptor de protones)	$Ga +$ electrón $\rightleftharpoons Ga^-$ (aceptor de electrones)
Efecto de ion común	a) Agregando ácido al agua se incrementa la conc. de protones. b) Agregando base al agua decrece la conc. de protones y se incrementa la conc. de OH^- .	a) Agregando donador de electrones al semiconductor intrínseco, incrementa la conc. de electrones. b) Agregando un aceptor de electrones al semiconductor, decrece la conc. de electrones y se incrementa la de hoyos.

O sea el semiconductor tipo P se puede considerar como una solución de impurezas aceptoras en el semiconductor; en la misma forma que decimos una solución de base en un solvente. Se presenta lo anterior resumido en tabla II.

2.8 Portadores mayoritarios y minoritarios.

Ahora que manejamos concepto de hoyos y electrones notemos que la ecuación (12) $1/\rho = \sigma = ne\mu$, en la que identificamos que la conductividad (σ) es directamente proporcional a la cantidad de electrones; resulta que en los semiconductores, la conductividad viene a ser simplemente la suma de contribuciones de electrones y agujeros:

$$\sigma = |e| (N_e \mu_e + N_a \mu_a)$$

donde $|e|$ indica el valor absoluto de carga electrónica. En un semiconductor intrínseco debemos esperar que la concentración de electrones (N_e) y de agujeros (N_a) sean iguales, pero al introducir impurezas las concentraciones de portadores con carga opuesta no es la misma. Por lo que hablamos de portadores mayoritarios y minoritarios, que son los que tienen más alta o más baja concentración respectivamente, o sea tipo N significa que los portadores mayoritarios son electrones y tipo P que los portadores mayoritarios son hoyos, los portadores minoritarios, que están presentes, posteriormente se verá que desempeñan el papel principal en muchos fenómenos en semiconductores (Sec 5.1).

2.9 Unión semiconductor-semiconductor.

Las uniones de mayor importancia son las p-n, la cual consiste de un semiconductor tipo p y n adyacentes, así esta unión tiene la característica de que su resistencia eléctrica en una dirección es cientos de veces mayor que en la otra (tal dispositivo se le conoce como diodo de cristal); si a la región p de la unión se le aplica un voltaje positivo circulará una corriente grande, si el voltaje es negativo, la corriente será pequeña (se conoce esto como polarización directa y polarización inversa respectivamente).

Lo anterior se puede entender al ver fig. 14 donde se presenta este fenómeno usando diagramas de pozos de potencial.

Considerando dos muestras una p y otra n, el nivel de Fermi de cada muestra depende de la cantidad de impurezas en cada caso, al ponerlos en contacto se origina una diferencia de energía potencial (ΔU) que debe ser igual a la diferencia de energía de los niveles de Fermi; o sea se produce un potencial de contacto.

Si conectamos ambos lados mediante un alambre, existirán corrientes electrónicas de desplazamiento iguales y opuestas, I_p e I_n ; I_p es muy pequeña debido a que existen muy pocos electrones que tienen la energía térmica necesaria para pasar a la banda de conducción. Del lado tipo n, existen muchos electrones en la banda de conducción debido al nivel donador. Sin embargo, muy pocos de ellos tienen la energía cinética necesaria para pasar la barrera de potencial, a esta barrera se le denomina Barrera de Schottky (41).

En esta fig. se nota como los "extremos" de las bandas se doblan, lo cual representa la aparición de una barrera de potencial originada por el contacto; la región o zona donde se presenta la curvatura se llama zona de carga espacial (sec 4.5).

Ahora, se eleva el lado correspondiente al tipo n del diagrama (aplicando un voltaje negativo) un número más grande de electrones de conducción tendrán suficiente energía para pasar la barrera de potencial que quedó reducida; así la corriente neta es grande.

Si bajamos n (aplicando voltaje positivo) la barrera se hace más grande y habrá pocos electrones capaces de atravesarla, con el resultado de que la corriente neta es pequeña.

Para deducción teórica de la ecuación que relaciona potencial y corriente en unión n-p ver ref. 4 pag. 935 .

Podemos tener unión n-p e iluminar para obtener una fotocorriente, ésta es la aplicación de celda fotovoltaica (65,68).

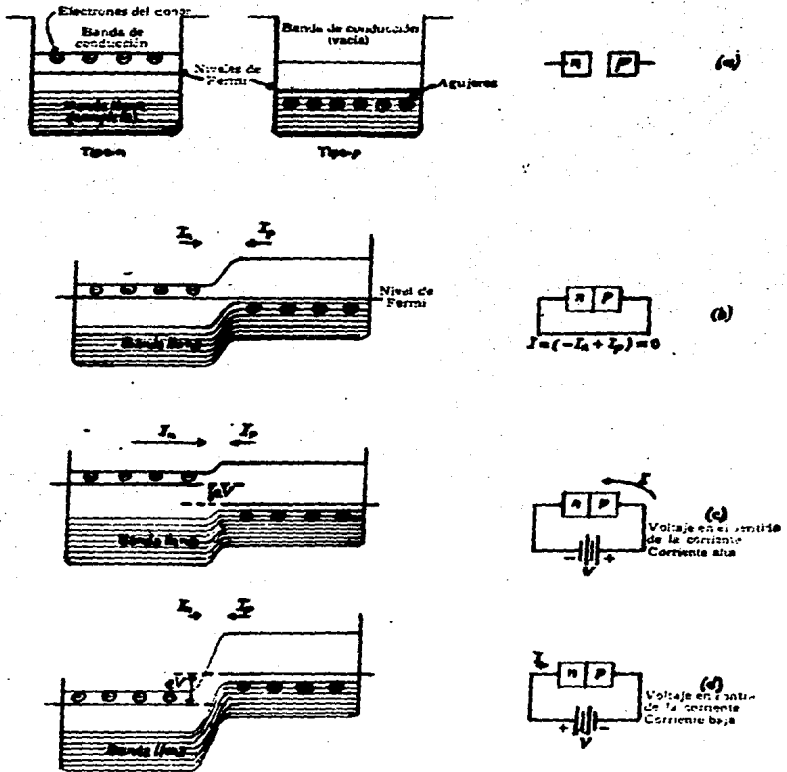


FIG. 14 Corrientes en una unión n-p . La corriente neta I es la corriente positiva convencional.

3. Luz y color.

3.1 Naturaleza de la luz.

En la actualidad se acepta que la luz es onda y partícula a la vez, así podemos describir la luz en términos de longitud de onda, pero también en términos de quantum de energía.

La dualidad onda-partícula, es porque algunos experimentos — (difracción en rejillas, interferencia) sólo pueden explicarse utilizando un modelo ondulatorio de la luz. Como Newton lo demostró con la ayuda de un prisma, la luz blanca (luz policromática) la podemos separar en los colores (luz monocromática) que la forma, (se observarán los matices iguales a los que presenta el arco iris: — rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, indigo y violeta), a este fenómeno se le conoce como dispersión de la luz; esto comprueba que la luz blanca es mezcla de todos esos colores.

A la serie de colores obtenidos al dispersar la luz se llama espectro de la luz de que se trata; en este caso se obtiene un espectro continuo al dispersar la luz blanca.

El modelo ondulatorio describe la luz monocromática como una onda electromagnética de una sola longitud de onda, aunque sabemos que consta de un intervalo reducido de longitudes de onda.

En las ondas de luz como en cualquier onda, se cumple que el producto de la frecuencia por la longitud de onda es igual a la velocidad de propagación.

$$c = \lambda f \dots (25)$$

La longitud de onda es la distancia entre las crestas (Fig. 15).

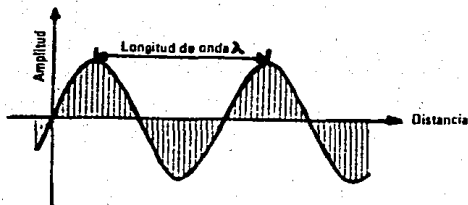


FIG. 15 Se muestra una onda simple en posición "congelada". La distancia entre las crestas es la longitud de onda, λ . Si la onda se desplaza a lo largo del eje con una velocidad, c , el número de crestas que pasa por un punto en un segundo es la frecuencia, ν .

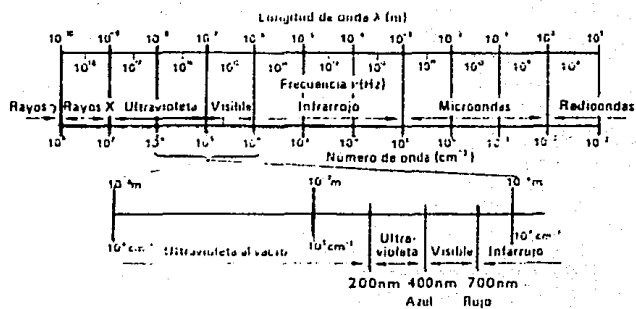


FIG. 16 En el diagrama, se muestran los regiones, longitudes de onda, frecuencias y números de onda del espectro electromagnético. En la parte inferior, se ha ampliado la región de interés fotoquímica.

La frecuencia es el número de crestas que pasan por un punto en un segundo, sus unidades Hertz o ciclos por segundo (cps).

La velocidad, que es la rapidez con la que las crestas pasan por un punto, la cual para la luz es de 2.998×10^8 m/seg.

También se maneja el número de ondas por centímetro (número de onda) el cual es el recíproco de la longitud de onda expresada en centímetros ($\nu = 1/\lambda$).

El espectro electromagnético (Fig. 16) que está formado por rayos gamma que se producen en la desintegración de sustancias radiactivas; los rayos X que son producidos por frenamiento de un haz de electrones; las ondas de luz visibles que son capaces de impregnar o impresionar la emulsión de una placa fotográfica; junto a ella en ambos lados se encuentra radiación infraroja y ultravioleta, ondas que aunque no se pueden ver también impresionan una placa y tienen mayor y menor longitud de onda respectivamente.

Están presentes también las ondas de radio o Hertzianas que lo que las diferencia de las de luz blanca es su longitud de onda más grande; entre las ondas de radio y ondas infrarojas existen las llamadas "microondas" que son las que se utilizan para emitir señales de radar.

Así la luz es sólo una parte muy pequeña de este espectro electromagnético.

En estudios de fotoelectroquímica se concentra la atención en la región que comprende el visible (400×10^{-9} metros* a 700×10^{-9} metros); el ultravioleta (200×10^{-9} m a 400×10^{-9} m); y el ultra

* 1×10^{-9} metros = 1 nanómetro (nm).

violeta al vacío ($50 \times 10^{-9} \text{ m}$ a $200 \times 10^{-9} \text{ m}$), así llamado porque esta radiación debe transmitirse a lo largo de tubos evacuados ya que los componentes del aire absorben en esta región.

La frecuencia de la luz de una longitud de onda conocida la podemos obtener mediante: ec. (25).

Continuando con la dualidad onda-partícula, un rayo luminoso se considera como una corriente de fotones o "cuanta" o paquetes de energía, en efecto Einstein supuso que en su interacción con la materia, la luz transfiere a ésta su energía, no de un modo continuo sino en forma de paquetes, que tuviesen cada uno de ellos una energía proporcional a su frecuencia.

A estos corpúsculos se les dió el nombre de fotones y la energía del fotón es:

$$E = h f \quad \dots (26)$$

E es la energía del fotón, f su frecuencia, h una constante - llamada de Planck cuyo valor es $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Joules seg, esta fórmula la supuso para explicar fenómenos donde el modelo ondulatorio no puede explicar hechos como a) Efecto fotoeléctrico donde los electrones son emitidos por un metal después de absorber luz. -- b) Cuando los átomos y moléculas absorben luz, como en espectroscopía y fotoquímica.

Una molécula absorbe luz de un fotón y toma la energía para formar una molécula excitada. Mediante la ecuación (26) podemos calcular E o despejar f si necesitamos cierta E.

3.2 Fuentes de luz.

"La mayoría de las fuentes de luz usadas en fotoquímica emiten radiación ultravioleta, la cual es peligrosa para los ojos y piel; las lámparas deben cubrirse a fin de prevenir cualquier mirada accidental del elemento. Pueden utilizarse anteojos, pero no siempre son suficientemente confiables. La radiación laser de cualquier longitud de onda es potencialmente peligrosa" (7).

Lámpara de cuarzo: Nombre dado porque el material envolvente (ampolla) es de cuarzo fundido (22), lámpara también conocida como de tungsteno-halógeno, esta lámpara contiene un filamento para el calentamiento previo del cátodo emisor de electrones*. El desprendimiento de electrones comunica energía a los átomos de vapor, que a su vez la devuelven en forma de radiación.

La lámpara tungsteno-halógeno emite radiación ya que el tungsteno se evapora frente al filamento y se deposita en la pared donde reacciona con vapor de halógeno para formar un halogenuro volátil.

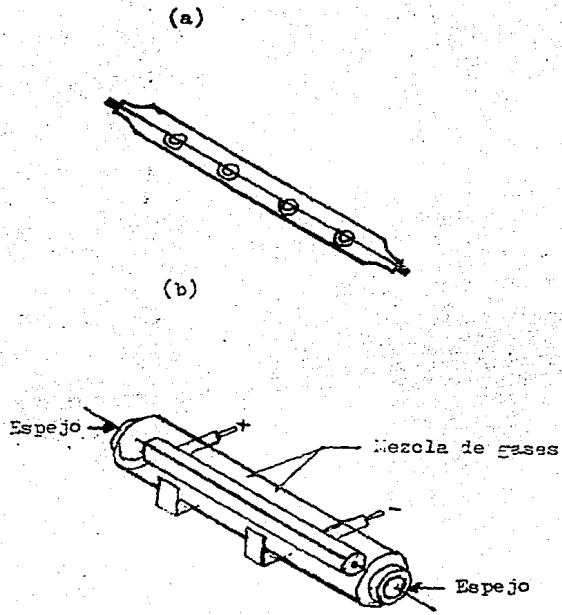
Laser: Es una fuente de luz, el nombre es la abreviación formada con las siglas de "light amplification by stimulated emission of radiation" (amplificación de la luz por medio de la emisión estimulada de radiación).

Propiedades del Laser:

a) Gran intensidad: La luz puede ser muy intensa y concentrarse en un objeto con lentes apropiados.

Los laser comunes, como el de He-Ne, tienen una intensidad muy baja y aun cuando su luz se concentrara sobre la mano ni siquiera se sentiría; sin embargo es potencialmente dañina para los ojos si se mira directamente al haz o su reflejo.

* En lámparas y bulbos se llama cátodo al filamento.



(a) Lámpara de cuarzo; (b) Esquema de un láser de He-Ne

FIG. 17

b) **Gran monocromaticidad:** La luz del laser es casi monocromática. La longitud de onda típica del laser He-Ne es de 632 nm (equivale a 1.96 eV), que corresponde a un color rojo (32).

Un laser de He-Ne consta de un tubo de aproximadamente 2 mm de diámetro, contiene una mezcla de He-Ne a baja presión (25% He y 15% Ne a 0.0033 atm) que es excitado por una corriente de menos de 10 mA de corriente directa (Fig. 17)

En la **TABLA III** se da una lista de fuentes de luz con sus correspondientes intervalos de longitud de onda.

Las fuentes débiles y los tres arcos fuertes emiten radiación en un intervalo continuo de longitud de onda, las restantes emiten en una o más longitudes de onda.

TABLA III . FUENTES DE LUZ

	Intervalo de longitudes de onda efectivo (nm)
(a) Fuentes débiles	
Lámpara de tungsteno	450 a visible
Lámpara de hidrógeno	165 a visible
Arco de carbono	400 a visible
(b) Fuentes intermedias	
Arco de mercurio (baja presión)	185, 254
Arco de cadmio	329, 336
Arco de zinc	214, 308
(c) Fuentes poderosas	
Luz solar	340 a visible
Arco de mercurio (presión media)	200 a visible
Arco de mercurio (alta presión)	240 a visible
Arco de xenón	200 a visible
Láser continuo helio neón	633

3.3 Color

Aún cuando se habla de los objetos como si tuvieran color, éste en sentido estricto no es una propiedad física de los objetos.

Cuando la retina del ojo humano recibe energía de diversas longitudes de onda, la mente identifica esta sensación como "color" de un tono determinado. Lo que sí constituye una propiedad física de un objeto es la forma en que se emite, refleja o transmite las diversas longitudes de onda de la gama que el ojo puede detectar, gama que conocemos como luz visible.

Los diferentes colores que puede percibir el ojo, se pueden distinguir entre sí por tres características :

- a) Brillo
- b) Matiz
- c) Saturación

A) Brillo: depende de la amplitud de la onda, a mayores amplitudes corresponde color más fuerte.

b) Matiz (tinte o tono): depende de la frecuencia de las ondas luminosas.

c) Saturación: se debe a la cantidad que acompaña al matiz; si dicho matiz no está acompañado de blanco, se dice que está saturado.

Un medio transparente es uno que transmite libremente la luz volviéndose visibles los cuerpos a través de él (vidrio, celofán).

Translucido, cuando ofrece resistencia al paso de la luz — (vidrio deslustrado, papel parafinado).

Cuerpo opaco, cuando no permite el paso de la luz a través de él.

Cuando la luz llega a los cuerpos translúcidos y transparentes, frecuentemente se va, que a pesar de que la luz que llega sea

blanca, la luz que pasa no lo es; o sea cuando pasa la luz, parte de ella es absorbida y parte transmitida, por lo cual el color que pasa corresponde a la mezcla de colores espectrales de la luz que pasa (si dispersamos la luz que pasa veremos que colores forman esa luz), este color que pasa es el color que adquiere el cuerpo translúcido o transparente.

En los cuerpos opacos, el color que se observa se debe a que la luz que llega a su superficie parte se refleja totalmente y - parte penetra de manera ligera en el cuerpo, para reflejarse después, de tal manera que al hacerlo se absorben algunos de los matices espectrales, como en el caso de los cuerpos transparentes, por lo que el matiz del color que se ve corresponde a la mezcla de los matices que no se absorben (Fig. 18).

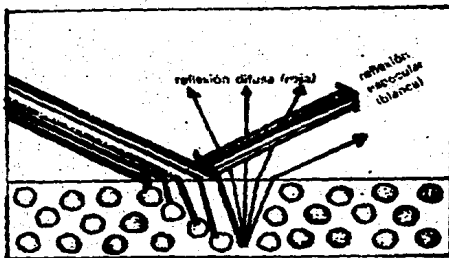


Figura que representa un cuerpo de superficie lisa roja, se hace incidir luz blanca; la luz reflejada también es blanca, pero existe reflexión difusa roja, a causa de haber sido absorbida la luz de otros colores.

FIG. 18

4. Electroquímica Básica.

4.1 Celdas electroquímicas.

Una celda es una disposición elemental de dos electrodos y un electrólito; éste es simplemente una fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento de iones. Los electrólitos pueden ser soluciones líquidas o sales fundidas o conductores iónicos sólidos como β -alúmina sódica, la cual tiene iones sodio móviles.

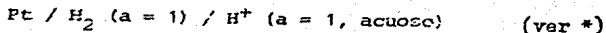
El electrodo es la fase a través de la cual la carga es llevada por movimiento electrónico, pueden ser metales o semiconductores.

Existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos, ya sea que pase corriente o no; cuando conectamos la celda con un amperímetro, éste indica que pasa corriente y este paso de corriente nos manifiesta que existe la diferencia de potencial, a esta diferencia que origina que pase corriente desde un electrodo de alto potencial hasta el de bajo potencial, se llama fuerza electromotriz, abreviada FEM de celda se expresa en volts.

Al estudiar las celdas es necesario determinar no sólo la FEM de la celda, sino también la reacción que la origina. La reacción química global que se lleva a cabo en la celda, está formada por dos medias reacciones independientes las cuales describen los cambios químicos en los dos electrodos, cada media reacción se debe a la diferencia de potencial interfacial de cada electrodo. Generalmente estamos interesados en una de las reacciones y ese electrodo donde ocurre, se llama electrodo de trabajo.

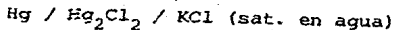
Es necesario disponer de semiceldas estándares cuyos potenciales sean reproducibles y conocidos. La referencia primaria -

aceptada internacionalmente es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (NHE), el cual tiene como característica que sus componentes tienen actividad uno.



se le da un valor de potencial de cero volts.

Debido a que no es muy práctico el NHE, se acostumbra usar el electrodo saturado de calomel (SCE)



con un potencial de 0.242 volts Vs NHE.

Como el electrodo de referencia tiene constante su potencial, cualquier cambio en la celda es atribuido al electrodo de trabajo.

Una celda electroquímica en la cual fluye corriente se clasifica como celda galvánica o celda electrolítica.

Celda galvánica : La reacción ocurre espontáneamente cuando los electrodos son conectados externamente por un conductor.

Celda electrolítica : Las reacciones están afectadas por la imposición de un voltaje más grande que el potencial reversible de la celda.(fig. 19).

Estas segundas, son frecuentemente empleadas para llevar a cabo reacciones químicas deseadas, realizando un consumo de energía eléctrica.

Se establece que:

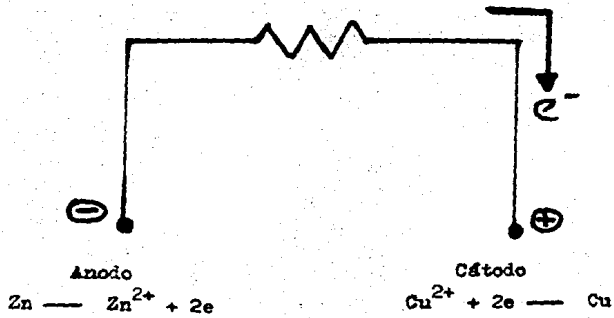
El electrodo donde ocurre reducción se llama cátodo.

El electrodo donde ocurre oxidación se llama ánodo.

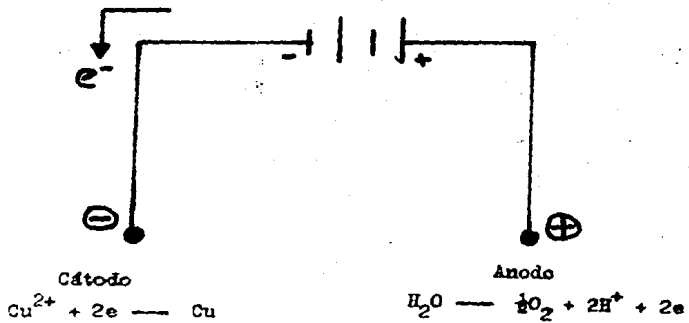
 *Esta media celda se lee: Alambre de platino, interfase(/), hidrógeno gas, interfase(/), hidrógeno en solución acuosa.

FIG. 19

CELDA GALVANICA .



CELDA ELECTROLITICA .



De lo anterior se deriva que una corriente en la cual los - electrones cruzan la interfase del electrodo, hacia las especies en solución es llamada corriente catódica (si por ejemplo el electrodo es metálico se transfieren electrones a la solución y en ella se produce una reducción, por lo que es llamado cátodo).

Mientras que el flujo de electrones de las especies en solución hacia el electrodo es llamada corriente anódica (si por ejemplo el electrodo es un metal, éste toma electrones porque en la - solución, muy cercana al electrodo, algo se oxidó, por eso es llamado ánodo).

En celda galvánica el cátodo es positivo con respecto al ánodo (como en el cátodo hay reducción, para que exista tal deben entrar electrones y como se establece que la corriente de electrones (I') fluye a través del circuito externo, de negativo a positivo, el cátodo es positivo).

En celda electrolítica el cátodo es negativo con respecto al ánodo (como en el cátodo hay reducción, y estamos alimentando con una diferencia de voltaje, fluyen electrones de polo negativo de la batería hacia el polo positivo fluyendo por el circuito exterior al cátodo por lo tanto entran electrones).

Variables en celdas electroquímicas

En la investigación de un comportamiento electroquímico de un sistema, se mantienen constantes ciertas variables de la celda y se observa como varían las otras variables.

Las variables que afectan la velocidad de reacción en un electrodo son :

- a) Electrodo: Material
 Area superficial
 Geometría
 Condición de la superficie
- b) Solución: Conc. de especies electroactivas
 Solvente
 Conc. de otras especies
- c) Transferencia
 de masa : Modo (si es difusión o convección)
 Conc. superficial
 Adsorción
- d) Variables
 externas : Temperatura
 Presión
 Tiempo
- e) Variables
 eléctricas : Potencial(E)
 Corriente (i)
 Cantidad de electricidad

4.2 Procesos Faradaicos y No Faradaicos.

Cuando cargas (electrones) son transferidas a través de una interfase solución-electrodo causa que pueda ocurrir oxidación o reducción, estas reacciones están gobernadas por la Ley de Faraday (en la cual la cantidad o avance de la reacción química, causada por el flujo de corriente, es proporcional a la cantidad de electricidad que pasó por la interfase, se le llama proceso faradaico).

Bajo algunas condiciones dadas la interfase electrodo-solución muestra un intervalo de potenciales donde no ocurre reacción de transferencia de carga, porque tales reacciones son termodinámica o cinéticamente desfavorables.

Si se presenta adsorción o desorción puede ocurrir que la estructura de la interfase cambie al ir cambiando los potenciales o la composición de la solución, a estos procesos comúnmente se les llama no faradaico.

Se obtiene bastante información sobre una reacción en el electrodo, determinando corriente como función de potencial (curvas i Vs E).

Se dice que un electrodo (y por tanto una celda) está polarizado cuando su potencial muestra desviación del valor previsto por la ecuación de Nernst*.

* La ecuación de Nernst relaciona la FEM de la celda (\mathcal{E}) con un valor estándar (\mathcal{E}°) y con las actividades (conc. en casos simples) de las especies que toman parte en la reacción de la celda. Conociendo los valores de \mathcal{E}° y las actividades, podemos calcular la FEM de la celda.

El tamaño de la polarización es medido por el sobrepotencial el cual es la desviación del potencial real y el valor de equilibrio dado por la ec. de Nernst.

$$\eta = E - E_{eq}$$

Podemos afirmar que el sobrepotencial es la fuerza extra, necesaria para que una reacción se lleve a cabo en una forma apreciablemente rápida. Su magnitud varía con la densidad de la corriente, la temperatura y los materiales que intervienen en la reacción. De especial importancia es el sobrepotencial requerido para reducir el ion H^+ (o el agua) a gas hidrógeno, sin el sobrepotencial este proceso se llevaría a cabo a 0 volt .

4.3 Arreglo de electrodos .

Cuando el potencial del electrodo de interés (electrodo de trabajo) es medido contra un electrodo de referencia no polarizable, (no polarizable es aquel donde no cambia el potencial al paso de corriente o sea electrodo de potencial fijo) durante el paso de corriente se produce una caída de voltaje igual a iR_s , donde R_s es la resistencia de la solución entre los electrodos.

Si tenemos una celda



a circuito abierto ($i=0$), el potencial es el valor de equilibrio del par M / M^+ llamado E_{eq} (en volts Vs SCE).

*Esta celda está formada por dos medias celdas separadas por el puente salino (||); una media celda es: Metal, interfase(/), iones del metal; otra media celda es el SCE.

Si aplicamos un voltaje externo (E_{apli}); la corriente es forzada a pasar a través de la celda y el potencial del par M / M^+ - (electrodo de trabajo) cambia a E .

$$E_{\text{apli}} = E + iR_s$$

$$E = E_{\text{apli}} - iR_s$$

Cuando iR_s es del orden de 1 a 2 mV este arreglo de dos electrodos, puede usarse para determinar la curva i - E ; como iR_s es pequeño se toma $E = E_{\text{apli}}$.

Pero cuando la corriente o resistencia de la solución es alta el término iR_s ya es necesario tomarlo en cuenta y se usa un arreglo de tres electrodos (Fig. 20).

Se conecta el electrodo de trabajo con un electrodo auxiliar el cual pone o quita carga de la solución, de acuerdo al número de electrones que fluyen de la fuente de poder al cual se conectan.

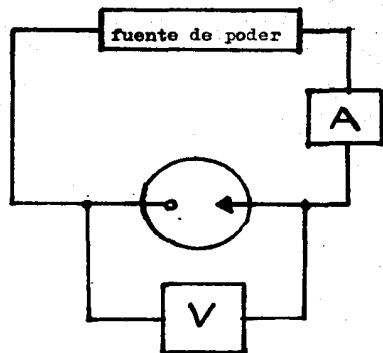
Así la carga fluye por: electrodo de trabajo, fuente y electrodo auxiliar.

Como electrodo auxiliar se usa cualquier electrodo ya que sus propiedades electroquímicas no afectan el comportamiento del electrodo de interés; frecuentemente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que llegarán a reaccionar en la superficie del electrodo de trabajo y causar reacciones que interfieran, frecuentemente se pone en un compartimento separado del electrodo de trabajo.

Como no podemos medir la diferencia de potencial absoluta en el electrodo de trabajo, solamente sus cambios, lo medimos introduciendo un electrodo de referencia el cual se pone cerca del electrodo de trabajo; se mide la diferencia de potencial entre el de

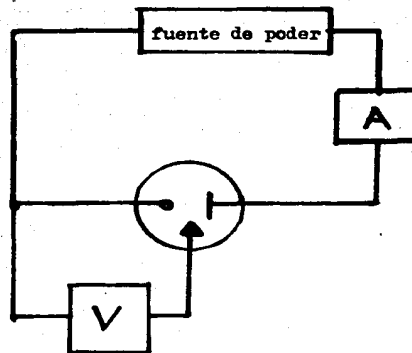
FIG. 20

CELDA DE DOS ELECTRODOS



⌋ E. DE TRABAJO

CELDA DE TRES ELECTRODOS



$E_{\text{trab.}}$ V.s. $E_{\text{ref.}}$

↑ E. DE REFERENCIA

⌋ E. AUXILIAR

trabajo y el de referencia. Como el voltímetro tiene una gran resistencia interna, una corriente casi despreciable pasa a través del electrodo de referencia, así en el electrodo de referencia, su potencial permanece constante e igual al valor a circuito abierto.

Así podemos graficar curvas que muestran la magnitud de la corriente en función del voltaje en el electrodo de trabajo.

4.4 Ecuación de Butler-Volmer.

Como siempre se requiere que la teoría explique la dependencia observada entre corriente y potencial a varias condiciones.

Se han deducido varias ecuaciones, la más importante es la ecuación de Butler-Volmer en la que se describe el comportamiento de la corriente en función del sobrepotencial (η).

$$j = j_0 \left[\exp \frac{-\beta n F \eta}{RT} - \exp \frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right]$$

donde :

J = Densidad de corriente total.

J_0 = Densidad de corriente de canje.

β = Factor de simetría.

n = Número de electrones involucrados en la reacción.

F = Constante de Faraday.

η = Sobretensión a la transferencia de carga.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

Esta ecuación se considera la ecuación fundamental de la cinética electroquímica, pues permite estudiar la cinética de los procesos de transferencia de carga, a diferencia de la ecuación de -

Nernst, que sólo es aplicable a estados en equilibrio.

De la ecuación de Butler-Volmer, dependiendo de la magnitud del sobrepotencial tenemos otros casos de interés menor.

Si η es pequeño la ec. de Butler-Volmer se reduce a :

$$i = i_0 \left(- \frac{nF\eta}{RT} \right)$$

Si η es grande se reduce a :

$$i = i_0 \exp - \beta nF\eta/RT$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta nF} \ln i$$

$$\eta = a + b \log i$$

la cual es conocida desde principios de siglo como ecuación de Tafel, la cual es útil para evaluar parámetros cinéticos.

4.5 La doble capa eléctrica.

Se sabe que en la región entre dos fases (interfase) contiene normalmente una distribución compleja de carga eléctrica resultante de :

- a) Transferencia de carga entre las fases.
- b) Distinta adsorción de los iones positivos y negativos.
- c) Orientación de las moléculas con momentos dipolares permanentes.
- d) La polarización inducida de las moléculas.

Por razones históricas, la distribución de carga en la región de la interfase es llamada doble capa eléctrica; este término no debe entenderse en sentido literal, sino aproximadamente como un sinónimo de interfase electrificada (sec. 7.1.6 ref. 4).

Consideraremos la doble capa en la interfase entre un electrodo de metal y una disolución acuosa electrolítica.

En 1879 Helmholtz manifestó que la distribución de carga en la región de la interfase consiste en una serie de cargas opuestas mantenidas fijas, en la disolución a una cierta distancia del electrodo (sec. 7.1 ref. 4 y sec. 12.3 ref. 2).

Gouy y Chapman rechazaron el modelo de Helmholtz sosteniendo que el movimiento térmico de los iones en la disolución los separa, más que mantenerlos sin movimiento a una distancia fija del electrodo (sec 7.4 ref. 4) (Fig. 21).

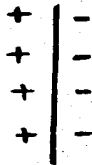
En 1924, Stern combinó los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman, proponiendo que algunos de los iones negativos en exceso en la disolución son adsorbidos sobre el electrodo y mantenidos a una distancia fija determinada por el radio iónico, mientras que el resto de los iones negativos en exceso se distribuyen difusamente en la región de la interfase (teoría de la capa difusa).

En la gráfica de potencial eléctrico (ϕ) Vs distancia (Fig. 22) calculada a partir del modelo de Stern, se cree que es esencialmente correcto. Sin embargo Stern no consideró explícitamente la orientación de los dipolos de agua en el electrodo, la orientación de los momentos dipolares afecta el potencial (ϕ) en la región de la interfase.

La mayor parte de la superficie del electrodo está cubierta con una capa de moléculas de agua y otras especies adsorbidas (iones o moléculas neutras) que se dice están específicamente adsorbidas. Esta capa interna es llamada la capa compacta, de Helmholtz.

FIG. 21

MODELO DE HELMHOLTZ



MODELO DE GOUY-CHAPMAN

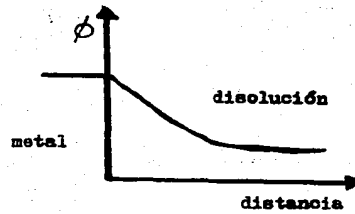
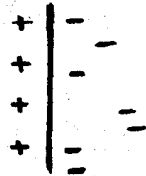
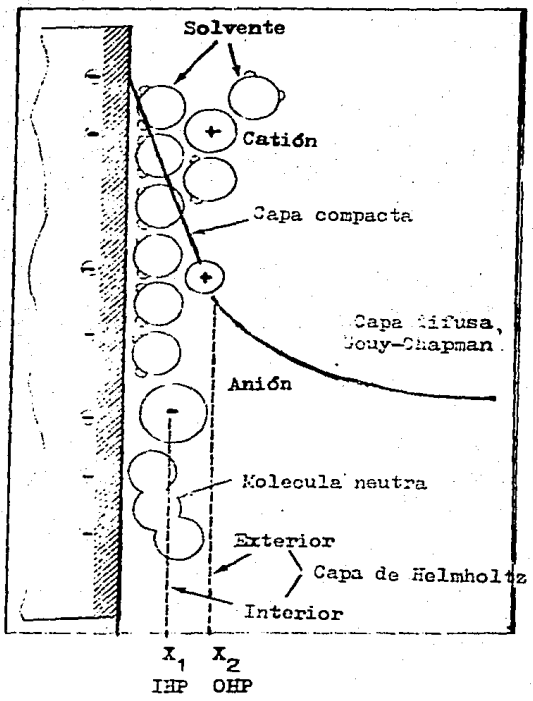


FIG. 22

MODELO DE STERN
(combina modelo capa compacta y difusa)



holtz o de Stern. El sitio de los centros eléctricos de los iones adsorbidos es llamado Plano Interno de Helmholtz (IHP) el cual está a una distancia X_1 del electrodo.

Una segunda capa es ocupada por iones solvatados, los cuales solamente pueden aproximarse al electrodo a una distancia X_2 ; los sitios de los centros de esos iones solvatados es llamado, por razones históricas, el Plano Externo de Helmholtz (OHP).

En la Fig. 22 se muestra el IHP, formado por solvente y anión adsorbidos; y el OHP, formado por el catión (por simplicidad del dibujo no se muestra solvatado).

El espesor de la capa difusa depende de la concentración iónica total de la solución; para concentraciones más grandes que 10^{-2} molar, el espesor es menor de 300 \AA .

La estructura de la doble capa afecta las velocidades de los procesos en el electrodo (sec. 1.2.3 ref. 2).

Si tenemos interfase semiconductor-electrolito, lo que corresponde a la región de capa difusa del lado del semiconductor se ha llamado Región de Carga Espacial, por W. Brattain y Garret en 1955. Ellos dedujeron (sec 7.7.5 ref.4) :

$$\psi_x = \psi_s e^{-\chi x}$$

donde (en unidades electrostáticas) :

ψ_x = Potencial a una distancia X

ψ_s = Potencial en la superficie

χ = $\frac{8 \pi e^2 n^0}{\epsilon k T}$ es el parámetro dado por $\chi = \left(\frac{8 \pi e^2 n^0}{\epsilon k T} \right)^{1/2}$; n^0 es

conc. de electrones en el semiconductor a la distancia X , e_0 es la carga electrónica, ϵ es la constante dieléctrica, k es la cte. de Boltzmann, T es la temperatura en $^{\circ}K$.

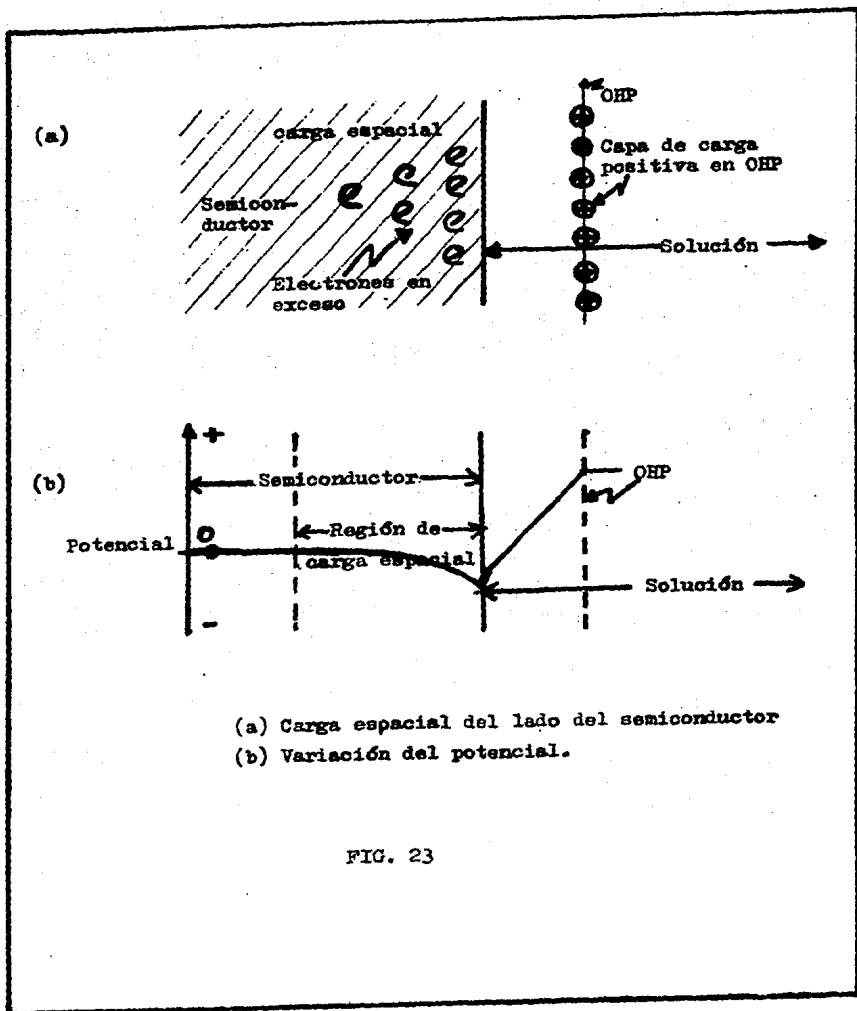


FIG. 23

En la fig. 23 se presenta la curva de potencial Vs. distancia en la interfase semiconductor-solución.

5. FOTOELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES.

5.1 Electroquímica de semiconductores.

Como se mencionó anteriormente (sec 4.1), la electroquímica estudia las interfases electrodo-solución, en el caso de la electroquímica de semiconductores, éstos últimos serán los materiales que se empleen como electrodos.

En electroquímica es más conveniente referir valores de potencial E° al NEE (o a otro electrodo de referencia), en el caso de electroquímica de semiconductores se establece una correspondencia entre la escala convencional de potenciales redox E° y la escala absoluta en eV utilizada en la física de semiconductores (13,42) por medio de: $E_F = - (E^\circ + 4.6 \text{ eV})$; así es posible asignar una energía de Fermi a un determinado electrólito, esta asignación es puramente convencional ya que al no existir el electrón libre en el electrólito, no se puede establecer en forma rigurosa la energía de Fermi.

Cuando un semiconductor tipo n es inmerso en una solución, se establece una interfase en la que la situación de equilibrio se presenta al igualarse los niveles de Fermi en ambos materiales (fig. 24), en este tipo de diagramas la tendencia natural de los electrones es "bajar" a niveles de menor energía mientras que los huecos tienden a "subir" a niveles de mayor energía (13, 41).

En el modelo de trabajo que aceptamos se establece que:

- 1) En la zona interna del semiconductor, esto es en la región alejada de la interfase, la posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción permanece inalterada.

- 2) La caída de potencial entre el interior del semiconductor y el interior de la solución está confinada a una región de $20-10,000 \text{ \AA}$ denominada Región de Carga Espacial (Sec 4.5).
- 3) Con la creación de un campo eléctrico, mostrado por el doblamiento de bandas, los electrones que son portadores mayoritarios en caso de semiconductor tipo n, se desplazarán hacia el seno del electrodo a niveles de menor energía, produciendo el fenómeno llamado Empobrecimiento de Mayoritarios.
- 4) Se requiere que E_{redox} esté situado entre E_{BV} y E_{BC} para ser útil como celda fotoelectroquímica (41).

Al presentarse el fenómeno de empobrecimiento, si aplicamos un voltaje externo, hacia potenciales negativos, E_F se desplazará hacia arriba, si es semiconductor tipo n (sec 2.9) y el doblamiento de las bandas se irá eliminando hasta alcanzar un valor que se conoce como potencial de banda horizontal (EBH), que es aquel potencial donde pueden fluir electrones hacia la interfase y pasar al electrolito para reducirlo.

Así en las gráficas 1-E, (Fig. 27) a partir de aproximadamente el EBH empieza a observarse una corriente de reducción, si es un semiconductor tipo n.

Si por el contrario realizamos un barrido de potencial hacia valores positivos, el doblamiento de bandas se acentuará y no habrá respuesta de corriente en la interfase para producir una corriente de oxidación.

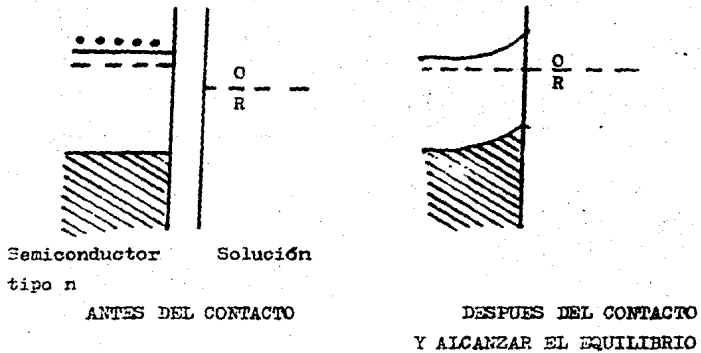


FIG. 24 Formación de la región de carga espacial.

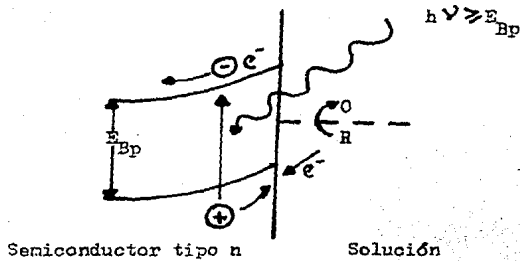


FIG. 25 Comportamiento del semiconductor tipo n bajo iluminación.

5.2 Fotoelectroquímica de semiconductores.

La electroquímica de semiconductores tomó un nuevo giro con la publicación de Honda y Fujishima en el cual los fotones son capturados por un electrodo semiconductor que mostró ser efectivo para la electrólisis de agua (57). A partir de este trabajo ha habido una gran cantidad de publicaciones en propiedades fotoelectroquímicas de electrodos semiconductores entre 1975 y 1985.

Una celda fotoelectroquímica (PEC) involucra interfaces sólido-líquido (electrodo-electrolito), por este motivo son llamadas "celdas fotoelectroquímicas de unión líquida" (45).

Estando en condiciones de iluminación, al poner en contacto un semiconductor tipo n con una solución electrolítica, se producirá el doblamiento de bandas, así como el empobrecimiento de mayoritarios, tal como sucede en oscuro; cuando un foton de luz es absorbido por el electrodo semiconductor un par hueco-electrón es creado (sec. 2.6), los huecos que están en la banda de valencia fluirán hacia la superficie convirtiéndose en agentes oxidantes de la parte reducida del par redox presente en la solución y así generar nuevas especies químicas.

El flujo de electrones hacia el seno del electrodo y de huecos hacia la intercara con la solución, evitará una rápida recombinación de los pares formados (Fig. 25).

Si se tiene un par redox D/D^+ , la oxidación que se lleva a cabo es $D + h^+ \rightarrow D^+$ que puede ocurrir en el semiconductor tipo n, mientras que la reacción de reducción se lleva a cabo en el otro electrodo ($D^+ + e \rightarrow D$), el cual puede ser metálico o un semiconductor, para cerrar el circuito (Fig. 26).

Así la formación del par hueco-electrón es muy importante, si

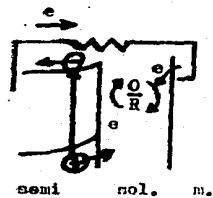
tenemos un semiconductor tipo n la iluminación determina el comportamiento del electrodo; en obscuro se comporta como cátodo, mientras que bajo iluminación promueven las fotooxidaciones por lo que se lo llama fotoánodo (Fig. 27).

Actualmente han aparecido muchas aplicaciones de las celdas fotoelectroquímicas, esto ha conducido a una clasificación de las celdas (47, 63, 76) (Fig. 26).

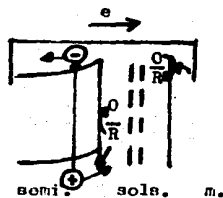
- a) Celdas Fotovoltaicas de Unión Líquida o Autorregeneradas. Son aquellas que transforman directamente la energía luminosa en energía eléctrica, sin cambio neto en las especies químicas.
- b) Celdas de Fotoelectrólisis. También llamadas celdas fotosintéticas, estas celdas "capturan" fotones para producir un combustible útil, vía una reacción fotoelectroquímica, así la energía solar es guardada como energía química.
- c) Celdas Fotocatalíticas. En tales celdas la energía luminosa no es convertida ni guardada pero es usada para catalizar una reacción. Un ejemplo es la fotoreacción de Kolbe donde ácido acético es reducido a etano (73).

Aunque existe un gran número de celdas fotoelectroquímicas, existen ciertos problemas como son:

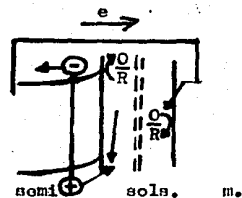
- a) La estabilidad de los electrodos bajo iluminación (40, 53), para dar estabilidad se recomienda elegir un par redox apropiado o un solvente determinado (48), o una modificación en la superficie del semiconductor (12).
- b) Ancho de banda prohibida, el cual determina las longitudes de onda que pueden utilizarse.
- c) Potencial de onda plana, el cual determina el máximo fotovoltaje que podemos obtener (Fotovoltaje = $E_{EH} - E^0$).



(A) Fotovoltaica



(b) Fotoelectro-sintética

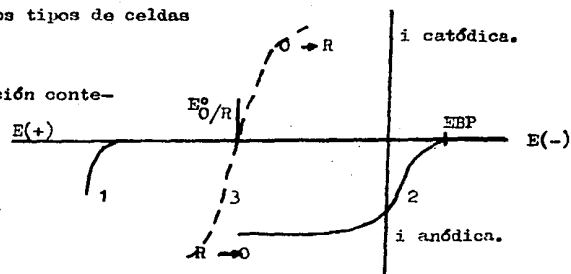


(c) Fotocatalítica

FIG. 26 Representación de los tipos de celdas

FIG. 27 Curva i - E para solución conteniendo par O/R .

1. Oscuro
2. Iluminado
3. Curva con electrodo de platino



6. Análisis de técnicas empleadas.

6.1 Sinterizado.

Se llama al proceso de unión de polvos finos o fibras por medio de temperatura, confiriendo a la masa, suficiente cohesión a pesar de que la temperatura está lejos de fundir el material. Normalmente este proceso va acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductibilidad y en muchos casos de la densidad.

Este proceso de enlace de polvos finos se utiliza cuando constituye un método económico de fabricación de un cuerpo en particular.

La preparación para el sinterizado consiste en prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar a las partículas en contacto íntimo. El método de prensado depende de la forma, compresibilidad y resistencia mecánica del material en sí.

Las técnicas de prensado que se usan son : extrusión con dados, prensado isostático (la presión se transmite uniformemente en todas direcciones por medio de un gas o líquido) y moldeo por desplazamiento.

El cambio de las propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación de tamaño, forma de cuerpo y cantidad de porosidad, a medida de que la temperatura se aproxime a un punto en el que produzca un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material y de hecho el mecanismo de sinterización comprende movimientos atómicos parecidos a los de la recristalización.

6.2 Difracción Rayos X .

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para análisis de cristales, sólidos amorfos, películas, fibras, vidrios, etc..

Generación de rayos X : Las longitudes de onda de las radiaciones X utilizadas en medicina y cristalografía están comprendidas entre 0.1 y 2 \AA .

El procedimiento más empleado para producir rayos X consiste en bombardear el material emisor (un metal) con un haz de electrones. Los tubos de rayos X están constituidos, en esencia, por una ampolla de vidrio, en la que se ha hecho un vacío elevado, que contiene un filamento, emisor de electrones que hace de cátodo, y un ánodo metálico llamado placa o anticátodo. Entre ambos se establece una diferencia de potencial de varios miles de voltios, con lo que los electrones emitidos por el filamento son altamente acelerados hacia el anticátodo, produciéndose en el choque rayos X, emitidos en todas direcciones, saliendo al exterior del tubo a través de una ventana transparente.

Los ánodos están normalmente hechos de cromo, hierro, cobre o molibdeno. La radiación producida no es monocromática, sino que cubre un amplio intervalo del espectro. Para obtener monocromática se emplean filtros metálicos o cristales monocromadores.

Difracción de rayos X : Al incidir una onda sobre un objeto, cada uno de los puntos que forman el objeto (los átomos que lo forman) producen la difusión de la onda; en otras palabras, cada uno de los puntos actúa como centro emisor de ondas secundarias. Si se cumplen las dos condiciones: Que exista regularidad en el objeto y que las distancias que separan los diferentes puntos del objeto sean comparables a la longitud de onda de la radiación incidente;

se producen interferencias (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa.

El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

En 1914, W. H. Bragg y W.L. Bragg mostraron que los rayos difractados se pueden tratar como se presenta en la Fig.28, en ella un haz incide en la superficie con ángulo θ ; hay dispersión de la radiación con los átomos situados en O,P,R.

Si la distancia

$$AP + PC = \lambda n$$

donde n es un entero, la radiación estará en fase al pasar por la línea OCD, y el cristal reflejará la radiación X.

Se ve que

$$AP = PC = d \text{ Sen} \theta$$

donde d es la distancia interplazas del cristal. Así podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulos θ son:

$$\lambda n = 2d \text{ Sen} \theta$$

llamada ecuación de Bragg.

Los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que

$$\text{Sen } \theta = n\lambda / 2d$$

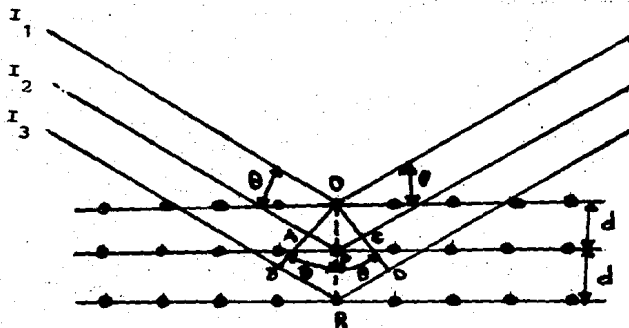


FIG. 28 Difracción de rayos X por un cristal

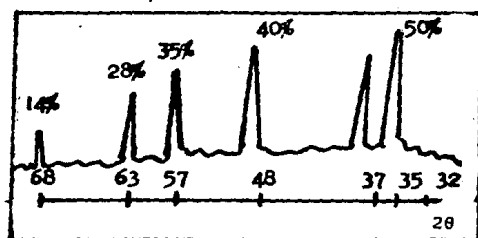


Fig. 29 Diffractograma. Se presenta del ZnO

en todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

Medición de la difracción : La muestra se reduce a polvo muy fino, de forma que el número de pequeños cristales se orienta en todas las direcciones posibles, así cuando un haz de rayos X atraviesa el material un número importante de partículas se puede esperar que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión.

La muestra se monta sobre un porta objetos con la ayuda de un pegamento no cristalino apropiado.

El porta objetos es colocado en el goniómetro, dispositivo mediante el cual se centra ópticamente la muestra para ser bañado con radiación de rayos X monocromática.

El registro de la difracción de rayos X puede hacerse por :

- a) Registro fotográfico.
- b) Registro electrónico.

En a) se utiliza una película dispuesta dentro de una cámara, resultando imágenes de líneas casi verticales dispuestas a cada lado de una mancha central brillante debida al haz no difractado, cada par de líneas equidistantes a la derecha y a la izquierda de la mancha central corresponde a un solo máximo de difracción.

En b) se proporciona una gráfica de la intensidad de la dispersión en función de θ o de 2θ (Fig. 29).

Se realiza la identificación por el patrón de difracción, o sea la posición de las líneas (en función de θ o de 2θ) y sus intensidades relativas.

La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas para archivo que contiene espaciamientos d (calculados fácilmente con la ecuación de Bragg, ya que les conocida del aparato y tenemos los valores donde hay respuesta) e intensidades relativas para más de 10,000 compuestos, para realizar la identificación.

6.3 Voltametría.

Se define como un método electroanalítico que se emplea para estudiar la composición de soluciones electrolíticas diluidas al graficar curvas de corriente-voltaje.

Voltametría es el nombre común de este método; el término polarografía generalmente se restringe a las aplicaciones al usar - electrodo de goteo de mercurio, pero esta distinción no siempre se observa.

El flujo de corriente está limitada por la transferencia de especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, esta transferencia depende de tres procesos :

- a) Convección : Proceso debido, generalmente, a gradientes de densidad.
- b) Migración : Proceso debido a gradiente de potencial eléctrico.
- c) Difusión : Proceso debido a gradiente de concentración.

La transferencia convectiva por agitación (convección forzada) es el mejor procedimiento para mantener la corriente faradaica, si bien no es fácilmente reproducible o predecible teóricamente.

Si trabajamos con una solución sin agitar o en reposo donde no hay gradiente de concentración, eliminamos el transporte convectivo (sec. 4.1 ref. 2), así logramos que la transferencia de masa (especie electroactiva) se lleve a cabo mediante la combinación de difusión y migración.

Por razón de simplificar el tratamiento matemático de las ecuaciones teóricas que describen el fenómeno, es conveniente suprimir la migración y trabajar sólo con difusión (cap 4 ref.2).

Como en una solución diluida el agotamiento de electrólito, en las inmediaciones del electrodo de trabajo da como resultado un incremento de la resistencia ohmica; esto causa que parte del potencial aplicado se emplea en la caída iR .

La caída ohmica tiende probablemente a un cambio continuo, - cuyas consecuencias se ignoran. Toda esta incertidumbre puede disiparse añadiendo en exceso al sistema un electrólito inerte, llamado electrólito soporte.

Los iones que forman el electrólito soporte no participan en las reacciones de transferencia de electrones, pero como sus concentraciones son altas ellos llevan la corriente a través de la - solución; esto decrece la contribución por migración de las especies electroactivas, así su función es mantener una baja resistencia ohmica de la solución.

Como electrólito soporte se usa KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , etc..

Así la voltametría se halla relacionada casi exclusivamente con la difusión; la corriente será siempre controlada por el flujo de material electroactivo hacia la superficie del electrodo de trabajo.

La polarografía fue la primera técnica voltamétrica ideada, - en 1948 por Randles, trabaja con lo que se llama un barrido de potencial lineal donde se impone al electrodo una elevación de voltaje, hay un potencial de electrodo en el cual tiene lugar la electroreducción u oxidación, y la corriente observada dependerá del número y concentración de las especies presentes (Fig. 30).

En voltametría cíclica, se realiza un barrido de potencial in verso para estudiar la reoxidación de los productos; esto es útil para determinar la reversibilidad de un sistema, Fig. 32, la curva típica obtenida por este método se ilustra en las Fig. 31 y 32.

Con respecto a la misma Fig. 31, en ambos casos de A a D se lleva a cabo una reacción de reducción



El potencial aplicado E puede representarse por

$$E = E_i + vt$$

donde E_i es el potencial inicial, v es la velocidad de cambio del potencial (volt/seg)

Aproximando el voltaje aplicado al potencial reversible de esta reacción, fluye una pequeña corriente cuya magnitud crece rápidamente hasta un límite que corresponde a un potencial más alto (llamado $E_{\frac{1}{2}}$) por el agotamiento del reactante.

La corriente llega a un máximo cuyo valor lo expresa la ecuación:

$$i_p = 0.4463 nFA C_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2}$$

donde n es el número de electrones intercambiados, A es el área del electrodo en cm^2 , D_o es el coef. de difusión de las especies en cm^2 sobre seg, v es la velocidad de barrido volt/seg, C_o^* es la conc. en mol/ cm^3 , i_p es la intensidad del pico en amperas.

Cuando trabajamos a 25° C, se reduce a:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^*$$

Se observa que la altura del pico es una función lineal de v^2 y de la superficie del electrodo.

La celda con tres electrodos es la más aconsejable para la voltametría. Como electrodo auxiliar puede ser un alambre de platino o plata o una fuente de mercurio si es polarografía; el electrodo de trabajo en voltametría, normalmente es inerte; responde a cualquier especie electroactiva que se encuentre presente en la solución. El tipo usado como electrodo de trabajo empleado depende del rango de potenciales que se desee investigar (en el presente trabajo el electrodo de trabajo es el policristalino de ZnO).

Para potenciales más positivos que el electrodo de referencia (considérese que puede ser el SCE) el electrodo más adecuado para electrodo de trabajo, es el de platino. El Hg no puede hacerse más positivo que +0.25 V con relación al SCE, debido a la facilidad de su disolución anódica. El platino está limitado en la dirección positiva solamente por la oxidación del agua ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) que es a 0.65 V. Por otro lado, para los potenciales negativos el platino sólo puede usarse cerca de -0.45 V potencial al cual se libera hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ó $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) mientras que el mercurio, debido a su sobrevoltaje con respecto al hidrógeno - puede utilizarse hasta -1.8 V en medio ácido o cerca -2.3 V en medio básico.

La Fig. 33, muestra gráficamente estos potenciales limitantes y también indica las convenciones con respecto al signo de la corriente y el método de graficar las curvas en voltametría.

Regresemos a analizar la Fig. 31; cuando se aplica el barrido de voltaje, la corriente comienza cerca del origen (A), pasando solamente la corriente residual hasta que el potencial sea lo suficientemente negativo para afectar la reducción de la especie en -

solución, con lo que aparece un máximo.

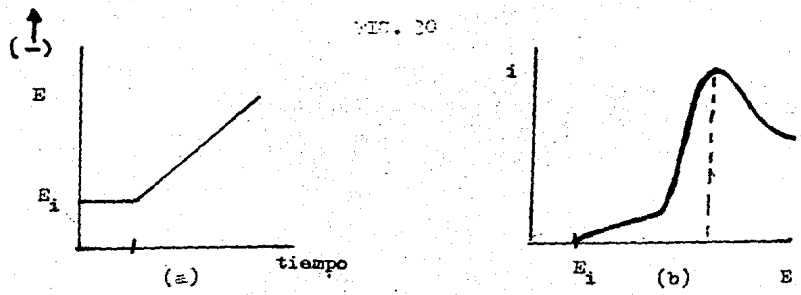
En el punto D se invierte la dirección del barrido, de modo que el voltaje regresa nuevamente hacia el cero con la misma velocidad con la que antes había aumentado.

La rápida caída (de D a E) es causada por la inversión de la corriente capacitiva. En la región E a F, la corriente todavía catódica, continúa el proceso de reducción de la especie en la vecindad del electrodo, proceso que tenía lugar en la región de C a D. Cuando el voltaje alcanza el punto F, otra vez el estado de difusión continua se convierte en el factor de control, cayendo la corriente al área G-H, en donde se encuentra esencialmente la corriente residual capacitiva. En la región H-I-J la especie reducida anteriormente, vuelve a oxidarse con una corriente anódica grande - controlada por la difusión. En J el barrido de voltaje se invierte nuevamente. El repentino aumento en la corriente de J a K, seguido de un aumento lento de K a L, representa lo inverso de la disminución de D a G. Finalmente la curva se junta con la sección original A-B, para repetir otra vez toda la secuencia.

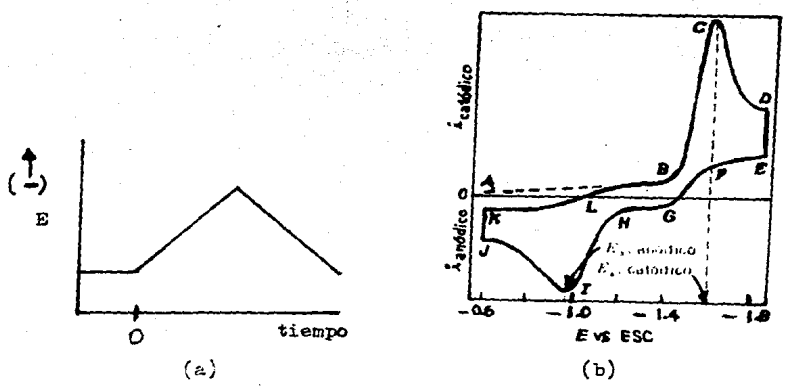
El oxígeno disuelto se reduce en el electrodo, o sea actúa como interferencia. Un ejemplo típico se muestra en Fig. 34 (está referida a polarografía pero es igual de válido para voltametría).

Se observan dos ondas; la primera (a -0.05 V en relación a ESC) se debe a reducción de oxígeno a peróxido de hidrógeno; la segunda (a -0.9 V) corresponde a la reducción del oxígeno a H_2O .

Para evitar interferencias se debe eliminar el oxígeno, esto puede lograrse burbujeando la solución con un gas no reducible como el nitrógeno y Freon 12 (CCl_2F_2).



Polarografía. (a) Barrido de potencial lineal. (b) Curva i - E resultante.



Voltametría. (a) Barrido de potencial inverso. (b) Volta-grama cíclico resultante.

FIG. 31

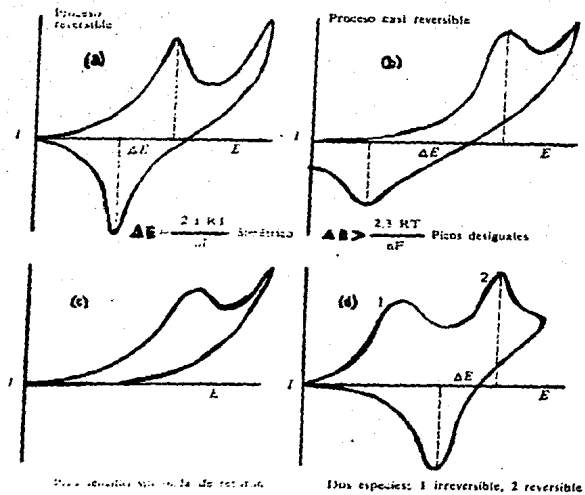


FIG. 32

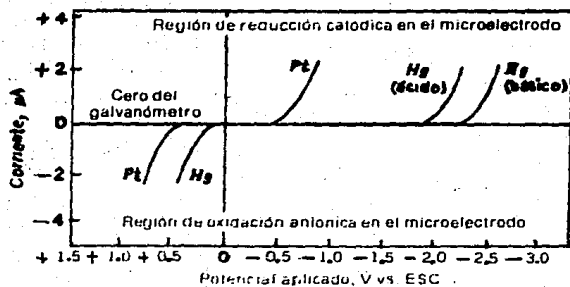


Fig. 33 Condiciones para graficar las curvas en voltametría. Las curvas Pt y Hg indican los límites aproximados del potencial que se obtienen con estos electrodos.

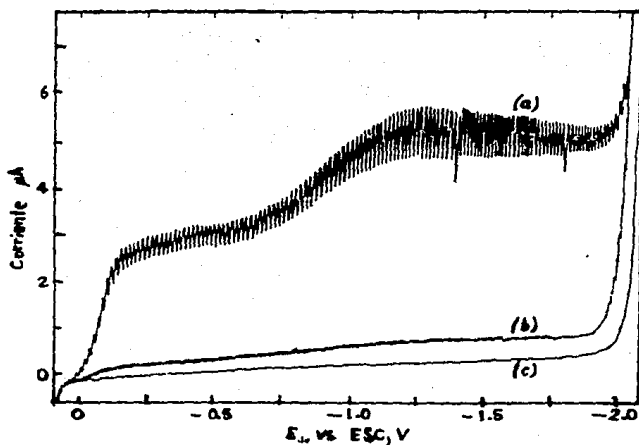


Fig. 34 Polatogramas de $KCl\ 0.01\ M$: (a) saturado con aire, mostrando la doble onda del oxígeno; (b) parcialmente desaireado; (c) después de una desaireación total.

7. OXIDO DE ZINC.

7.1 Materiales monocristalinos y policristalinos.

En la mayoría de los sólidos las partículas que los componen se disponen de una manera muy ordenada. Los átomos, iones o moléculas del sólido se encuentran colocados en capas o planos; así se utiliza el término "monocristal" que implica un sólido en el cual el patrón atómico está con el mínimo de imperfecciones y para muchos casos esas imperfecciones se ignoran.

El mismo mecanismo que mantiene unidos a los átomos en las moléculas, puede también ligarlos en una estructura periódica limitada. Se observa a simple vista que no son cristales ya que están formados por agregados de muchos cristales muy pequeños, por lo que se les conoce como estructura policristalina (30).

En aplicaciones como electrodos semiconductores hay una tendencia a utilizar materiales policristalinos debido a lo costoso y complicado de obtener electrodos monocristalinos (67).

7.2 Propiedades y usos.

a) Propiedades físicas: El óxido de zinc es un polvo blanco cuando está finamente dividido, a temperatura ambiente, sublima a temperaturas mayores de 1800°C, densidad específica de 5.68 .

Pertenece a los llamados, históricamente, bertholoides en contraposición a los daltonoides (26), ya a principios de siglo pasado Louis Berthollet lo sintetizó.

Es clasificado como compuesto no-estequiométrico, su fórmula puede escribirse como $Zn_{1.00033}O_{1.0}$ o sea tiene el 0.033% de exceso en su estequiometría, este exceso de Zn es porque los io-

nes Zn existen en sitios intersticiales, esto se espera al observar el gran tamaño del ion oxígeno con respecto al del Zn, Fig. 35 que muestra la estructura hexagonal del ZnO. Experimentos reportados comprueban que el Zn está en forma intersticial (26).

Estos defectos con los que lo hacen semiconductor intrínseco tipo n, se forma un nivel donante de 0.05 eV cercano a la banda de conducción (Fig. 36) mientras que de estudios ópticos se ha establecido que el ancho de banda prohibida es 3.2 eV. (34).

Tiene una conductividad eléctrica de $10^{-7} - 10^3$ S/cm (23).

b) Propiedades químicas: Es un material anfótero, reacciona con ácidos para formar sales de zinc y con álcalis fuertes para formar zincatos.

c) Usos: En jabones de Zn, como acelerador de elastómeros (23), como cemento dental (18), en manufactura de vidrios (78), en la industria electrónica (78), tiene aplicación en la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos (39).

En cuanto a su toxicidad el reglamento OSHA (Occupational Safety and Health Administration) permite en el medio ambiente 5 mg/m^3 (20).

nes Zn existen en sitios intersticiales, esto se espera al observar el gran tamaño del ion oxígeno con respecto al del Zn, Fig. 35 que muestra la estructura hexagonal del ZnO. Experimentos reportados comprueban que el Zn está en forma intersticial (26).

Estos defectos con los que lo hacen semiconductor intrínseco tipo n, se forma un nivel donante de 0.05 eV cercano a la banda de conducción (Fig. 36) mientras que de estudios ópticos se ha establecido que el ancho de banda prohibida es 3.2 eV. (34).

Tiene una conductividad eléctrica de 10^{-7} - 10^3 S/cm (23).

b) Propiedades químicas: Es un material anfótero, reacciona con ácidos para formar sales de zinc y con álcalis fuertes para formar zincatos.

c) Usos: En jabones de Zn, como acelerador de elastómeros (23), como cemento dental (18), en manufactura de vidrios (78), en la industria electrónica (78), tiene aplicación en la oxidación fotocatalítica de hidrocarburos (39).

En cuanto a su toxicidad el reglamento OSHA (Occupational Safety and Health Administration) permite en el medio ambiente 5 mg/m^3 (20).

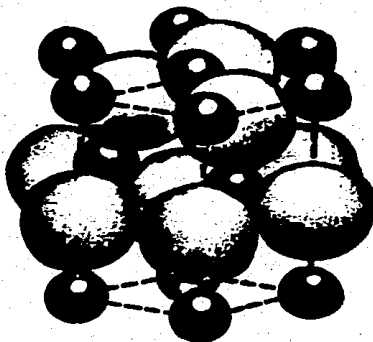


FIG. 35 Estructura del ZnO. Las pequeñas esferas negras son zinc.

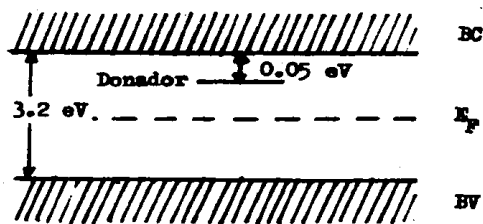


FIG. 36 Energía asociada con defectos electrónicos en ZnO.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante pastillado con una prensa en la que se tiene forma de controlar la presión que se aplica, posteriormente se efectua la sinterización para lograr mayor cohesión de los polvos y mejorar su resistencia mecánica.

Se utiliza como electrolito soporte KCl 1M.

Se estudia el comportamiento del electrodo de ZnO con diferentes concentraciones de P_2O_5 como impureza; en oscuro y con iluminación, estudio que se realiza utilizando técnica de voltametría cíclica.

8. Preparación de los electrodos.

8.1 Preparación de los materiales.

1) Variedad A

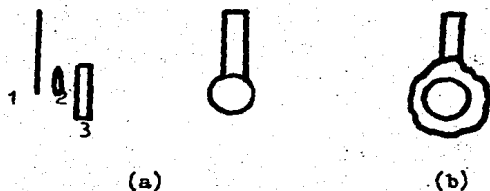
Se prepara una mezcla de P_2O_5 (grado reactivo) necesario para tener 0.2, 0.4, 0.6% en peso con ZnO. Se agrega una cantidad de agua (durante todo el trabajo se empleo agua bidestilada) al P_2O_5 .

A esta solución se le agrega el ZnO (grado reactivo), se agita posteriormente se evapora a sequedad esta suspensión en una parrilla.

2) Variedad B

Se prepara una solución valorada de H_3PO_4 (grado reactivo), se agrega la cantidad necesaria de ácido fosfórico para tener el equivalente a 0.2, 0.4, 0.6 % en peso de P_2O_5 a una cantidad de agua.

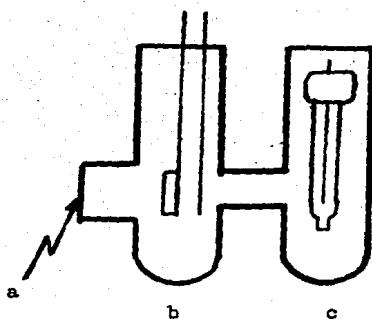
A esta solución se le agrega el ZnO; se agita, se evapora a sequedad en una parrilla.



- 1 Lámina de oro
2 Pintura de plata
3 Comprimido

Preparación de los electrodos: (a) Contacto óhmico .
(b) Electrodo montado.

FIG. 37



Configuración de la celda de trabajo, a) Ventana de cuarzo
b) 1º compartimento, c) 2º compartimento.

FIG. 38

de alta conductividad. Con el fin de evitar el contacto del oro con la solución, se recubre el electrodo con silicón sellador el cual ayuda además a proteger el comprimido (Fig. 37).

Así tenemos electrodos:

- Tipo 1 : Concentración 0.1% de P_2O_5 añadiendo P_2O_5 .
- Tipo 2 : Concentración 0.2% de P_2O_5 añadiendo P_2O_5 .
- Tipo 3 : Concentración 0.4% de P_2O_5 añadiendo P_2O_5 .
- Tipo 4 : Concentración 0.6% de P_2O_5 añadiendo P_2O_5 .
- Tipo 5 : Concentración 0.2% de P_2O_5 añadiendo H_3PO_4 .
- Tipo 6 : Concentración 0.4% de P_2O_5 añadiendo H_3PO_4 .
- Tipo 7 : Concentración 0.6% de P_2O_5 añadiendo H_3PO_4 .

9. Estudio Electroquímico.

9.1 Descripción y características del equipo.

Se utiliza para la voltametría cíclica un potencióstato Bioanalytical Systems Inc. (BAS) modelo CV-1B, el cual se acopla a un registrador Omni-graphic Houston Instrument modelo 100 .

En el BAS se elige el potencial inicial, el límite superior e inferior, así como la dirección inicial de barrido para las condiciones de operación deseadas.

La iluminación se hace con dos tipos de fuentes de luz; una con LASER de He-Ne marca Spectra-Physics de 10mW clase IIIb modelo 159-1, la otra fuente es una lámpara de cuarzo Hi-Lite de 500W la cual utiliza corriente de 110V.

9.2 Configuración de la celda de trabajo.

La celda de trabajo utilizada consta de dos compartimientos, en la parte media de un compartimiento (Fig. 38) cuenta con una ventana de cuarzo para facilitar la iluminación. Frente a la ventana se coloca el electrodo de trabajo; junto a éste se coloca el electrodo auxiliar (alambre de platino). En el otro compartimiento se coloca el electrodo de referencia (electrodo de plata-cloruro de plata marca Bioanalytical Systems Inc.

9.3 Electrólito soporte.

De acuerdo a lo presentado anteriormente (sec. 6.3) una de las más importantes partes de un sistema electroquímico es el - electrolito en el cual se trabaja; es por ello que se debe hacer una buena elección de éste. Las características principales que debe presentar un electrolito son las siguientes:

Dé preferencia, que no tenga reacciones con los electrodos.

Que no presente respuesta en el intervalo de potencial elegido para el estudio con un par redox, con el fin de evitar confusiones cuando se interpretan los resultados.

En el presente trabajo se utiliza KCl 1M, en función de trabajos previos en los que se realizó un estudio de estabilidad del ZnO en diferentes electrolitos soportes (28,31,44).

Después de realizar experimentos preliminares resultó que la velocidad de barrido adecuada es 5 mV/seg.; velocidad que, siempre se utiliza durante el presente trabajo.

Para evitar interferencias, siempre antes de realizar el estudio electroquímico se burbujea N_2 durante 15 minutos.

9.4 Estudio con par redox.

Después del estudio con electrólito soporte se realizaron voltametrías cíclicas en condiciones de obscuridad del electrodo de ZnO , en solución $0.01M$ de ferro y ferricianuro de potasio.

Esta solución se prepara usando la cantidad adecuada de ferro y ferricianuro de potasio, se disuelve y afora con una solución de electrólito soporte KCl $1M$. Este par electrofítico fue elegido por su conocida reversibilidad en platino, lo que nos permite comparar el comportamiento del electrodo semiconductor.

9.5 Estudio con iluminación.

Para observar el efecto de la luz sobre los electrodos policristalinos, se hacen las voltametrías cíclicas nuevamente pero esta vez iluminando primero con Laser de He-Ne, después con las lámparas comunes de iluminación del laboratorio, posteriormente con lámpara de cuarzo.

Para comparar la respuesta del electrodo se realiza primero el estudio de voltametría con electrólito soporte y después con la solución conteniendo par redox.

Los pasos seguidos para cada voltametría son: estabilización en obscuro, iluminación, estabilización bajo iluminación, suspensión de la iluminación y nueva estabilización en obscuro.

Durante la realización de las voltametrías, en algunos casos se sometía a iluminación en forma intermitente para observar la rapidez de respuesta a la luz.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

10. Preparación de los electrodos.

10.1 Preparación de los materiales.

Las dos variedades de polvos obtenidas presentaron una facilidad muy similar al secado; el tamaño de polvo antes de tamizar, aparentemente, era similar (no se realizó análisis de tamaño medio de partícula); el estudio de rayos X proporcionó en ambos casos un patrón de difracción correspondiente al del ZnO puro, esto debido a la muy pequeña concentración de las impurezas, y aunque se aumentó la sensibilidad, en el patrón de difracción solo se observó ruido de fondo.

10.2 Sinterizado y grado de sinterización.

Los comprimidos ya sinterizados presentaron diferencias en apariencia exterior.

En variedad A los comprimidos quedan de color entre amarillo crema y verde muy tenue.

En variedad B los comprimidos quedan de un color verdoso.

En ambas variedades se observa un aumento gradual del tono amarillado hacia verdoso al ir aumentando la concentración de impureza; con un máximo en el tono al estar a concentración de 0.2% en peso y después baja la intensidad del tono verde.

La superficie se observa en ambos casos muy lisa y sin poros, o sea totalmente diferente a la superficie de los comprimidos antes del sinterizado.

Al poner los comprimidos a trasluz ambas variedades presentan cierto grado de translucidez, algo muy parecido a lo reportado por otros autores (64); con respecto a este aspecto se podría lograr

la translucidez si se lograra reducir el tamaño de partícula del polvo de ZnO (55,64).

Se determina el grado de sinterización de la siguiente forma: Midiendo el diámetro, espesor y masa del comprimido para obtener la densidad posteriormente se refiere la densidad a la densidad de un monocristal de ZnO, con lo que se obtiene un porcentaje respecto a la densidad teórica.

Variedad A

Tipo	Densidad(g/cm^3)	Grado de sinterización(%)
1	5.39	98.5
2	5.13	93.7
3	5.26	96.1
4	5.10	93.2

Variedad B

Tipo	Densidad(g/cm^3)	Grado de sinterización(%)
5	3.03	55.3
6	3.47	63.4
7	3.32	60.7

Se acepta el posible error de calcular porcentaje de densidad teórica de un cuerpo sinterizado que está impurificado con respecto al monocristal puro de ZnO, pero esto es sólo con objeto de comparar.

Se observa que de los diferentes tipos de electrodos impurificados, el mínimo grado de sinterización corresponde a concentración de 0.4 % en peso (tipo 2 y 5).

También se observa que el efecto de agregar reactivo analítico

co de H_3PO_4 ocasiona que se tenga una densidad mayor de A con respecto a B; ésto es que aunque en apariencia no se observan poros, el hecho que el caso B presenta menor densidad nos indica que tiene poros.

Se realizó un análisis de difracción de rayos X a los comprimidos ya sinterizados; pero no se encontró especie alguna en el difractograma, sólo picos característicos del ZnO; al aumentar sensibilidad se observó sólo ruido de fondo. Lo más seguro es que la cantidad de fosfato de zinc formado es muy pequeño para que lo detecte el aparato de rayos X; porque de hecho el agregar H_3PO_4 al ZnO y calentar es un método patentado para obtener fosfato de zinc. Las condiciones no son idénticas (52).

11. Estudio electroquímico.

11.1 Estudio en electrólito soporte.

Se aprovechan las mediciones de área superficial de los comprimidos, éstas para obtener densidad de corriente. Se está conciente del error que se comete al calcular el área, ya que la solución penetra, aunque sea mínimamente, en el comprimido y el área de contacto real cambia, pero no se tiene el equipo disponible en el laboratorio para determinar esta área (Sec 8.6 de ref.38).

Se realizó el estudio en electrólito soporte, en obscuro, de los diferentes tipos de electrodos.

Variedad A:

Las fig. 39,40 presentan los voltamogramas obtenidos, se observa que esta variedad rectifica bastante en zona de oxidación, - como se espera para un semiconductor tipo n; también presenta una mayor corriente el electrodo tipo 2, del orden de 10 veces con respecto a los tipo 1, 3 y 4.

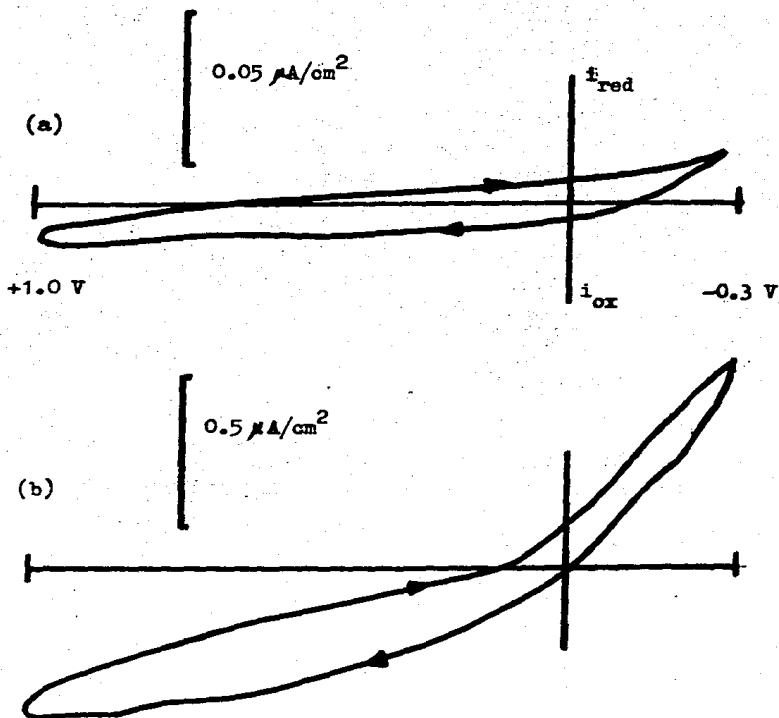


FIG. 39 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, en condición de obscuridad de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

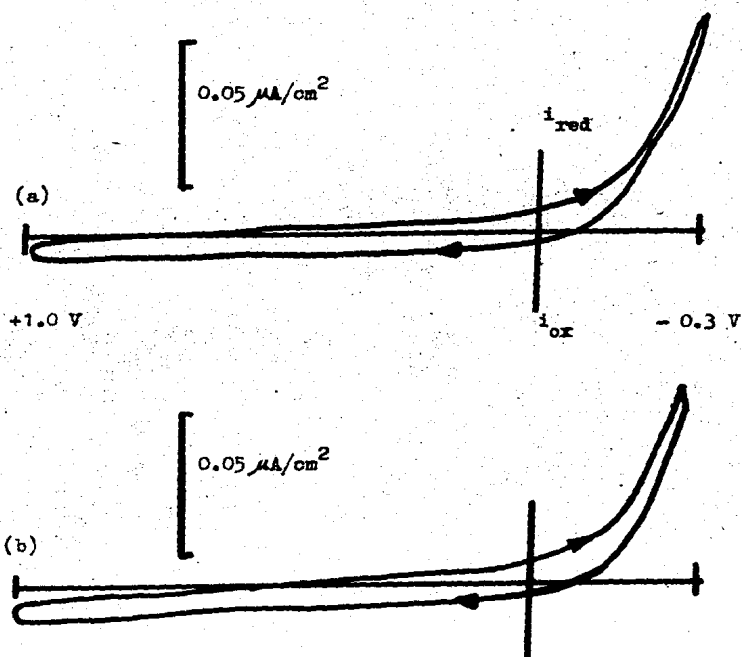


FIG. 40 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, en condición de obscuridad de los electrodos a) tipo 3 , b) tipo 4.

Variedad B:

Las fig. 41,42 presentan los voltamogramas obtenidos; aquí se aclara que las zonas "planas" se presentan porque aun bajando mucho la sensibilidad se presentaron siempre picos muy grandes de oxidación y reducción desde el primer barrido de potencial; por lo que para poder comparar se decidió realizar voltamograma a la misma sensibilidad que en electrodos variedad A. La presencia de estos picos nos llevó a cambiar un poco los límites de potencial de + 0.5 V a - 0.5 V solo para el estudio de esta variedad.

Se observa que el tipo 5 presenta un poco más de corriente con respecto a tipo 6 y 7.

La presencia de picos nos llevó a pensar que la causa era debida a oxígeno ya sea en la superficie del electrodo o en el interior de éste por lo que se burbujeó durante una hora N_2 , en lugar de los quince minutos iniciales. Las curvas no se modificaron (sólo se presenta la curva al burbujear N_2 una hora para electrodo 5). Por lo que los picos en los voltamogramas de los electrodos variedad B seguramente se deben a oxidación y reducción del mismo ZnO , esto se presenta a potenciales parecidos a los reportados para descomposición del ZnO (1, 42).

Se puede pensar que al agregar P_2O_5 y agua formamos un H_3PO_4 que no tendría porque ser diferente al H_3PO_4 que añadimos como tal pero hay que recordar que intrínsecamente los reactivos analíticos tienen diferentes límites de impurezas (APÉNDICE C) esto seguramente les confiere estabilidad a los electrodos impurificados con P_2O_5 .

Debido a la inestabilidad de los electrodos variedad B, ya no se continuó utilizando en estudios posteriores.

* Recordar que todos los potenciales manejados son referidos al electrodo de Ag-AgCl.

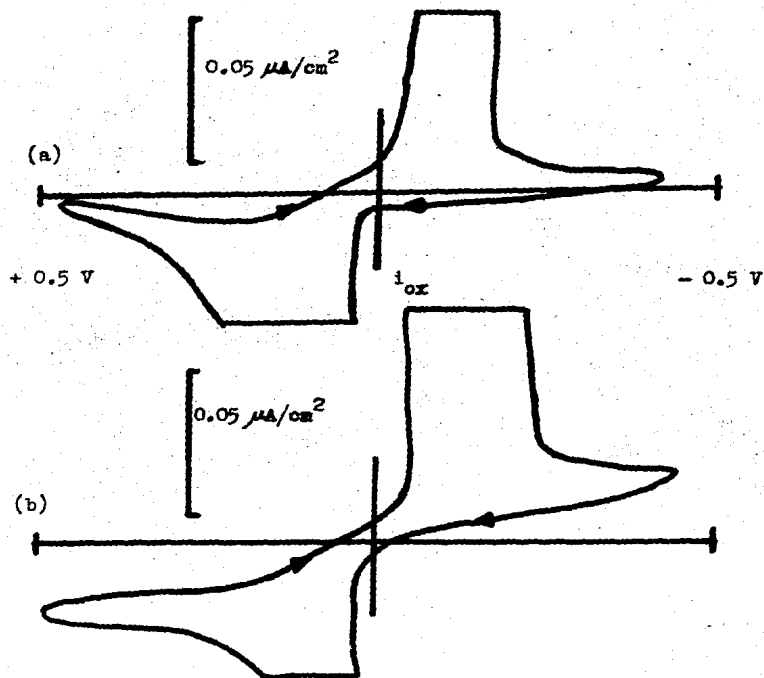


FIG. 41 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, en condición de obscuridad de los electrodos a) tipo 5, b) tipo 5 (después de 1 hora de burbujear N_2).

NOTA: La razón de presentar partes del voltamograma "planas" explicado en el texto.

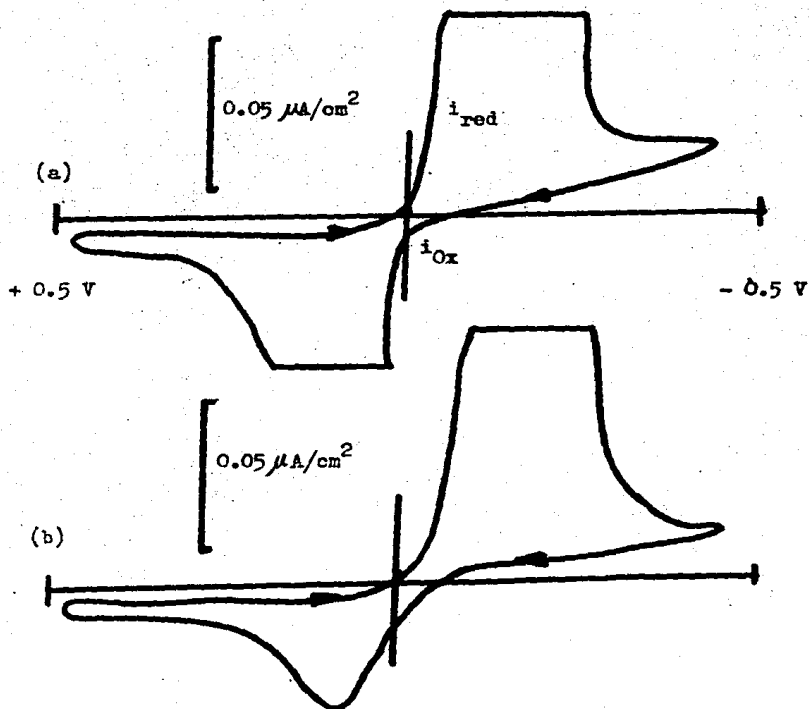


FIG. 42 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, en condición de obscuridad de los electrodos a) tipo 6 , b) tipo 7 .

NOTA: La razón de presentar partes del voltamograma "planas" explicado en el texto.

11.2 Estudio con par redox.

Se movieron los límites de potencial para detectar los picos de oxidación y reducción del par redox de + 2.0 V a - 2.0 V, pero no se presentaron dichos picos; no se aumentaron más los límites para evitar dañar el electrodo de trabajo.

Por lo que con objeto de comparar se realizó el barrido de - + 1.0 V a - 0.3 V con par redox en obscuro fig. 43,44 en donde se observa que son similares a los presentados en electrólito soporte.

Del estudio con par redox se observa que los electrodos rectifican muy bien en la zona de oxidación.

Es de hacer notar que el electrodo tipo 2 presenta una especie de "saturación" ya que "pasa" sobre la misma curva en ambos sentidos del barrido de potencial.

El electrodo tipo 4 presenta a un potencial cercano a + 0.8 V un aumento brusco de corriente, la corriente catódica aumenta a potencial cercano a + 0.1 V.

11.3 Estudio con iluminación.

Cuando se trabaja los electrodos con electrólito soporte únicamente, al iluminar con LASER se observa que no afecta el comportamiento de los electrodos, ya que los voltamogramas son idénticos a los reportados para electrodo en electrólito soporte en obscuro (fig. 39,40). Este resultado no es extraño ya que el LASER He-Ne tiene una energía de 1.96 eV (sec. 3.2) y el ZnO tiene una banda prohibida de 3.2 eV (tal vez hasta valores menores por los niveles de impurezas añadidos); pero se pensó en iluminar con LASER en función de la teoría del color (sec 3.3) los electrodos si son de color verde es porque absorben el color rojo y posiblemente esto causaría alguna respuesta en el electrodo, cosa que no sucedió.

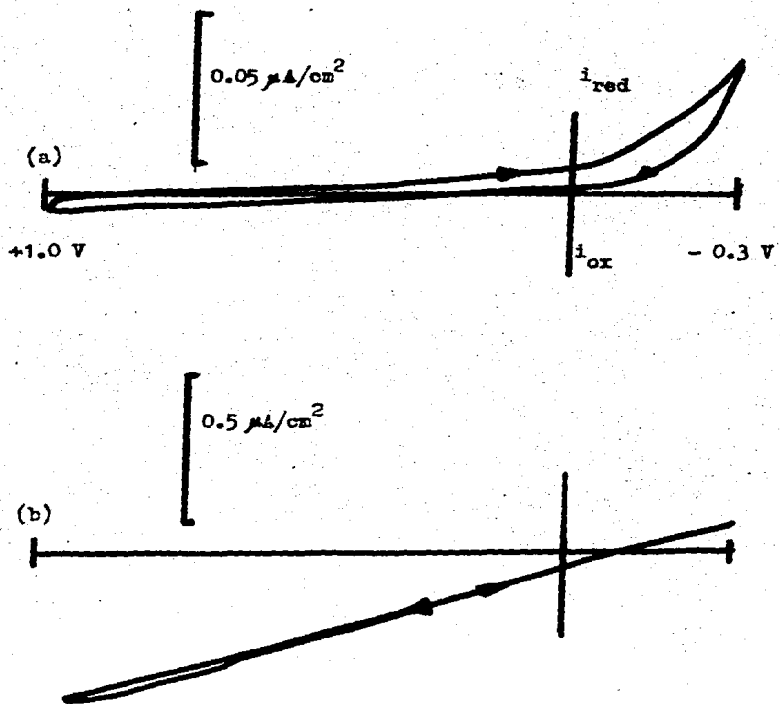


FIG. 43 Voltarograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{KCl } 1\text{M}$, en condición de obscuridad de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

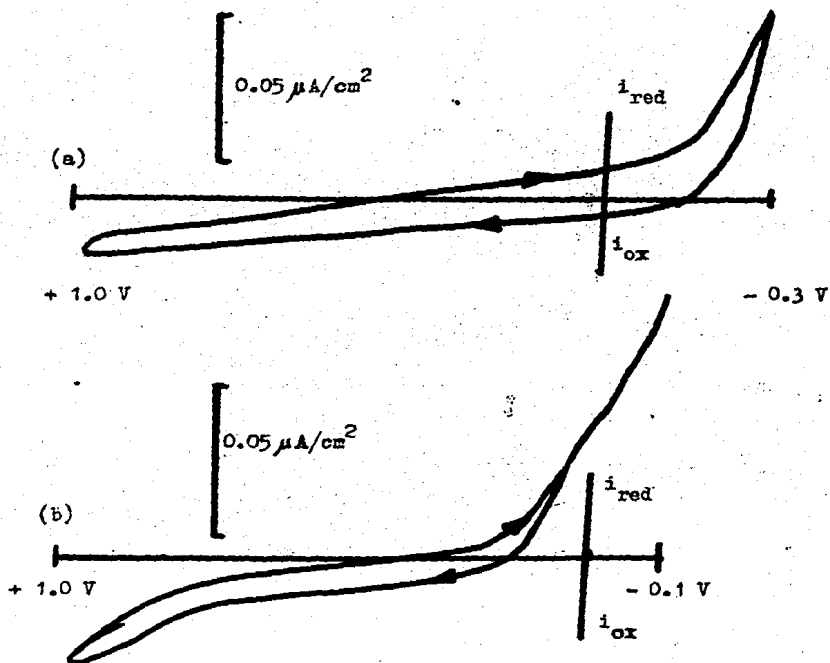


FIG. 44 Voltamograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en KCl 1M, en condición de obscuridad de los electrodos
 a) tipo 3 , b) tipo 4.

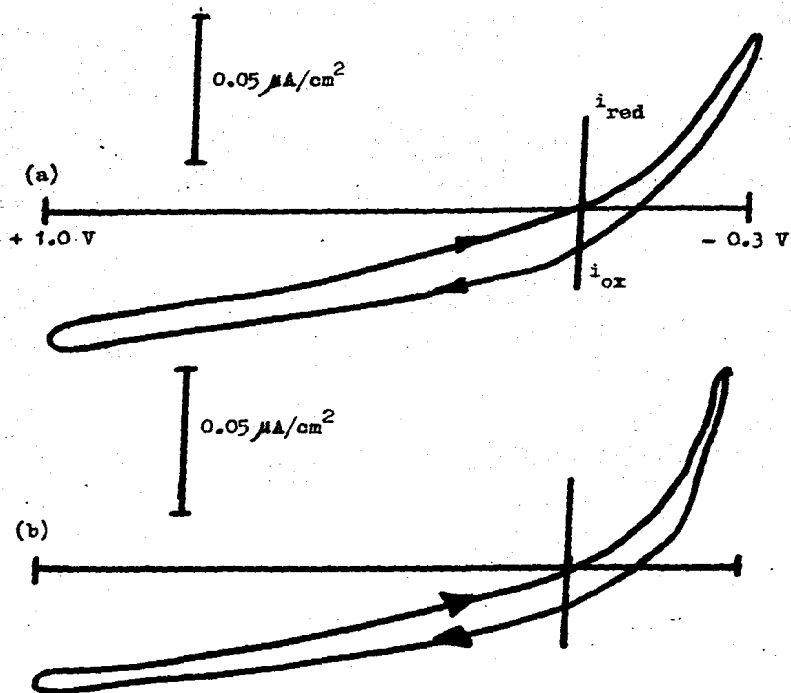


FIG. 45 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, bajo iluminación con luz del laboratorio de los electrodos: a) tipo 3 , b) tipo 4.

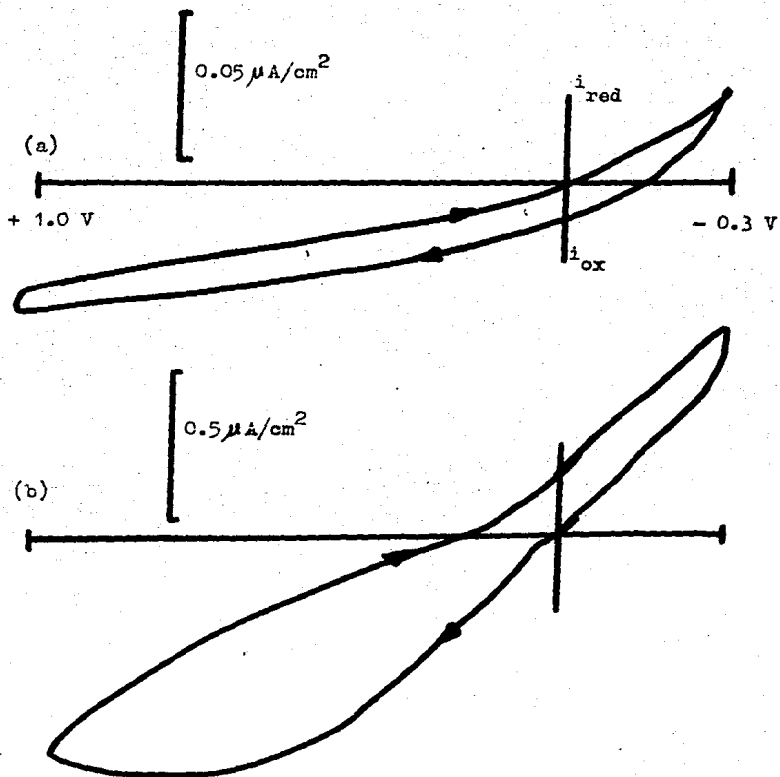


FIG. 25 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, bajo iluminación con luz del laboratorio de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

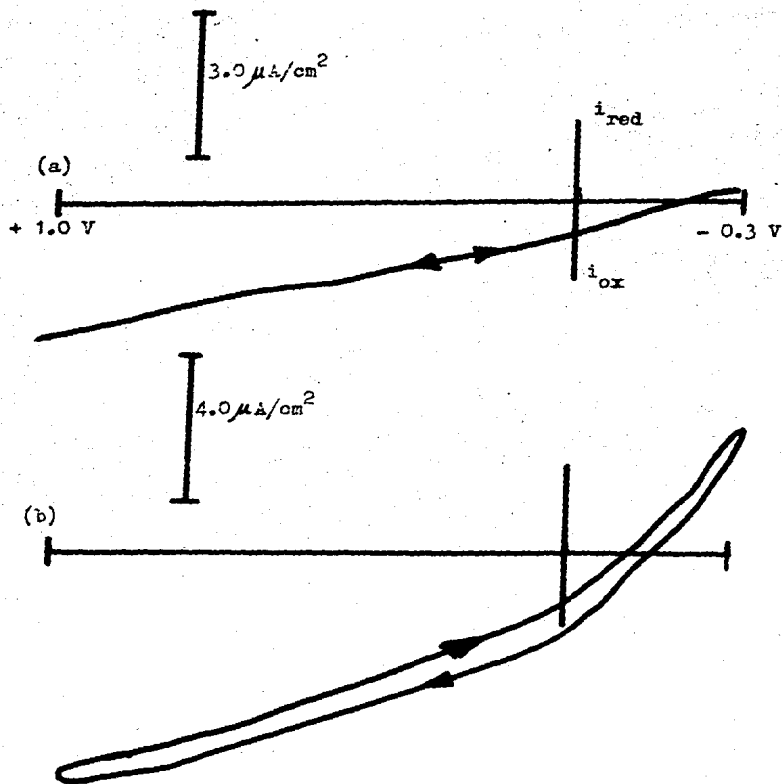


FIG. 47 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, bajo iluminación con luz de lámpara de cuarzo de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

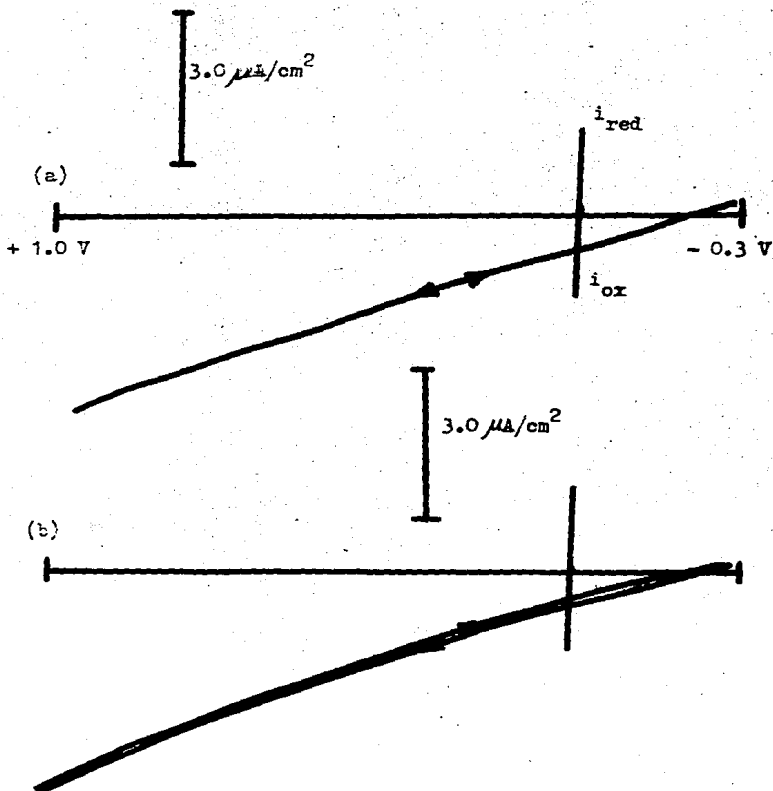


FIG. 48 Voltamograma en KCl 1M sin par redox, bajo iluminación con luz de lámpara de cuarzo de los electrodo: a) tipo 3, b) tipo 4.

Cuando se trabaja iluminando con lámparas de iluminación del laboratorio, (fig. 45,46) se observa un aumento de fotocorriente anódica apreciable, osea aquí tenemos presente el fenómeno de fotoconductividad del semiconductor.

El electrodo tipo 2 es el que muestra mayor corriente con respecto a los otros tipos (es diez veces mayor); en la zona de reducción la corriente catódica es igual a la que se observa bajo condición de obscuridad (Fig. 39 b) .

El aumento de fotocorriente anódica es el que se espera para un semiconductor tipo n bajo iluminación (sec. 5.2).

Cuando se trabaja iluminando con lámpara de cuarzo (Fig. 47, 48) se observa que aumenta mucho la fotocorriente en todos los tipos de electrodos en estudio.

De los cuatro tipos estudiados no se observa entre ellos diferencia muy grande en la fotocrespuesta; pero el que presenta un poco más de fotocorriente es el electrodo tipo 2.

En los electrodos tipo 1, 3 y 4 se presenta una "saturación" porque las curvas en ambos sentidos del barrido "pasan" sobre si mismas, mientras que en el electrodo tipo 2 no se presenta esto.

En los dos casos de iluminación en electrólito soporte donde obtuvimos respuesta, se observa que los electrodos presentan una rápida respuesta; ya que si se deja de iluminar la intensidad de fotocorriente baja rápidamente hasta un valor un poco mayor a cuando está en obscuro, luego al someter de nuevo a iluminación regresa a un valor de fotocorriente similar al que tenía antes de suspender la iluminación.

Cuando se trabajan los electrodos con solución conteniendo par redox, se observa que todos los electrodos presentan menor fotocorriente comparando respecto a cuando tenemos sólo electrólito soporte y ser iluminado.

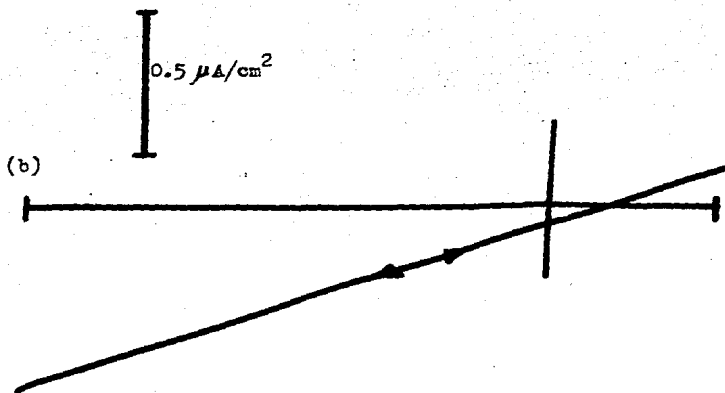
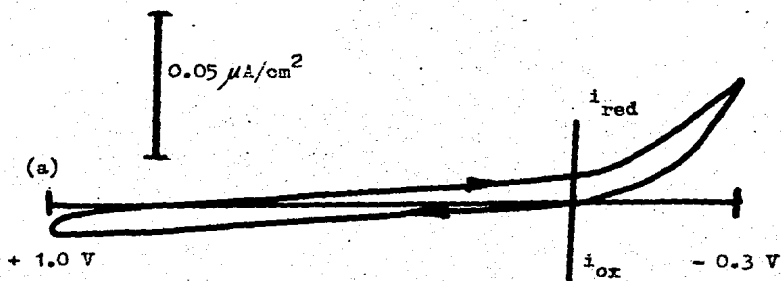


FIG. 49 Voltamograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{KCl } 1\text{M}$, bajo iluminación con luz del laboratorio de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

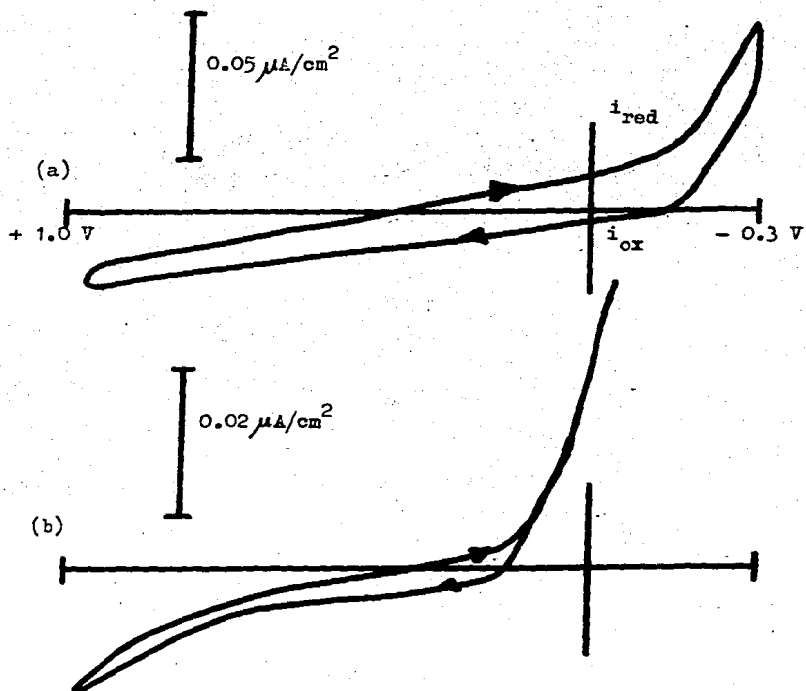


FIG. 50 Voltamograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en KCl 1M, bajo iluminación con luz del laboratorio con los electrodos a) tipo 3, b) tipo 4.

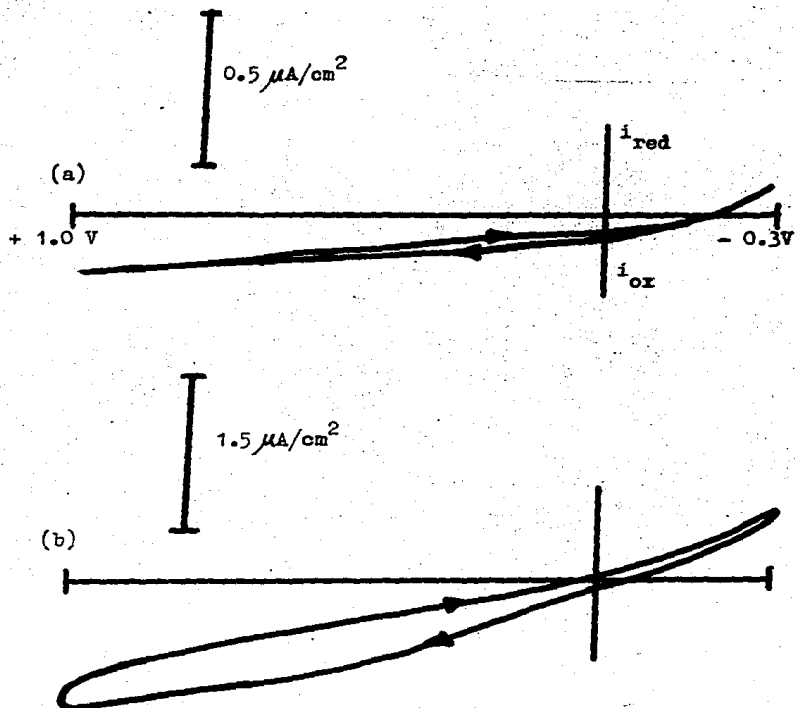


FIG. 51 Voltamograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{KCl } 1\text{M}$, bajo iluminación con luz de lámpara de cuarzo de los electrodos a) tipo 1, b) tipo 2.

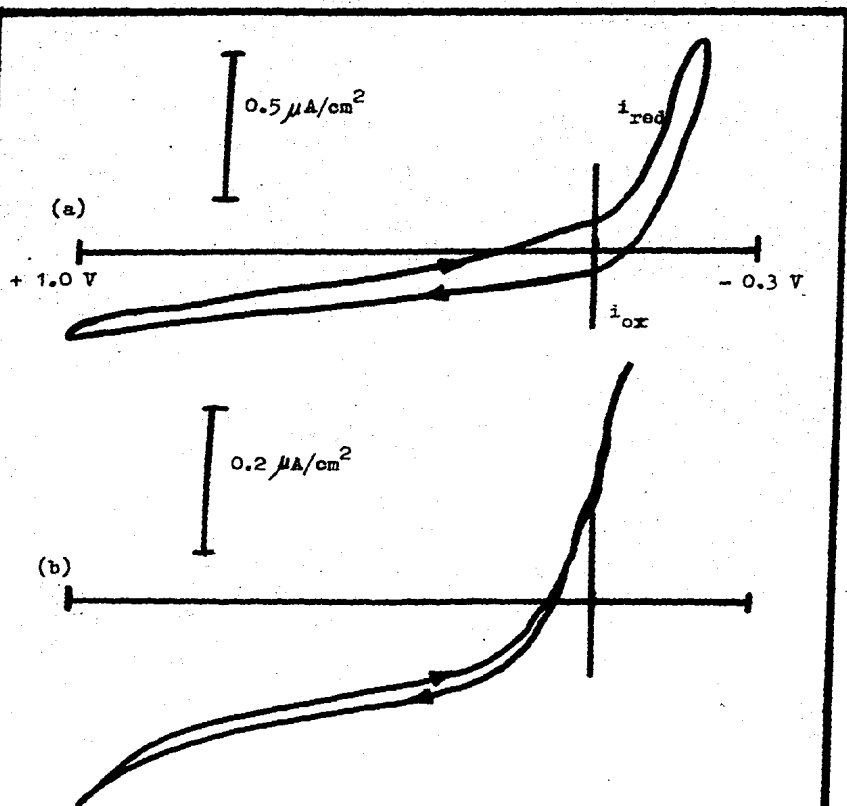


FIG. 52 Voltamograma con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en KCl 1M, bajo iluminación con luz de lámpara de cuarzo de los electrodos a) tipo 3, b) tipo 4.

Al trabajar con luz del laboratorio (fig. 49,50) se observa que entre los cuatro tipos de electrodos, el que presenta mayor fotocorriente es el electrodo tipo 2 (la corriente es diez veces mayor); además que presenta "saturación" ya que la curva en ambos sentidos del barrido "pasa" sobre sí misma.

Al trabajar con lámpara de cuarzo (fig. 51, 52) se observa que el electrodo tipo 2 presenta mayor fotocorriente (es tres veces más grande) que en los otros electrodos.

El hecho que se presente menor fotocorriente en presencia de par redox respecto a cuando se está en electrólito soporte, se puede explicar con ayuda de la teoría del color (sec. 3.3) ya que al ser muestra solución con par redox de un color amarillo, del total de la energía luminosa que llega a la solución, una parte es absorbida y otra reflejada; el amarillo absorbe parte del azul que es la energía que posee más energía y así llega al electrodo luz de menor energía, por lo que se presenta menor fotocorriente.

Se han hecho estudios en otro semiconductor con solución azul (58), y estudios donde la respuesta es influenciada grandemente por la naturaleza y composición del electrólito (69).

El hecho que las mejores propiedades se presentan a concentración de 0.2 % y no a concentraciones mayores se intenta explicar con ayuda de la teoría de bandas; posiblemente a concentraciones mayores de 0.2 % son tantos los niveles de impureza que se forman (sec. 2.6), que aunque generamos varios pares hoyo-electrón, estos quedan atrapados entre tantos niveles, por lo que en lugar de mejorarse las propiedades éstas decrecen.

Resultaría de interés calcular en forma teórica a que concentración se presentan las mejores propiedades y comparar con la encontrada en el presente trabajo; esto queda en el campo de la física del estado sólido (79, 80) lo cual está fuera del objetivo del

trabajo.

No es objetivo de este trabajo, pero se presentan valores de conductividad de los diferentes tipos de electrodos siguiendo la técnica, ampliamente, descrita en otros trabajos (25, 72):

Tipo	1	2	3	4
Conductividad (μ S)	87.4	100	40	15.8
Valores a 35°C				

Observándose que también el electrodo tipo 2 presenta mejor conductividad.

V. CONCLUSIONES.

Del presente trabajo surgen los siguientes puntos sobresalientes:

- Una celda fotoelectroquímica debe poseer un fotoelectrodo de gran estabilidad por lo que de nuestro estudio encontramos que no funciona como fotoelectrodo semiconductor, el que está impurificado con reactivo anilítico de H_3PO_4 , ya que desde el primer barrido de potencial se descompone el electrodo. Los electrodos impurificados con reactivo anilítico de P_2O_5 poseen una buena estabilidad; ya que después de aproximadamente veinte barridos de potencial comienza a descomponerse el electrodo.
- En cuanto a las propiedades físicas se encontró que posee mayor grado de sinterización los impurificados con P_2O_5 que los impurificados con H_3PO_4 . Se presentó el mayor grado de sinterización a una concentración de 0.4 % en peso de impurezas (tipo 3 y 6).
- Con respecto a la respuesta en condición de iluminación: Al iluminar con lámpara de cuarzo, en electrolito soporte se obtiene una cantidad apreciable de fotocorriente.
- Los fotoelectrodos bajo iluminación y en presencia de par redox presentan menor fotocorriente que cuando se encuentra en electrolito soporte; esto se atribuye al color del electrolito con par redox.
- La mayor fotocorriente se obtiene a una concentración de 0.2 %.
- La mejor conductividad se presenta a concentración de 0.2 % (Estudio tratado aquí superficialmente porque este estudio es tan amplio que resultaría un tema de tesis).

De lo anterior se concluye que resulta más adecuado impurificar ZnO adicionando impurezas de P_2O_5 , ya que tenemos fotoelectrodos más estables a una concentración de 0.2 % en peso. Es de hacer notar que esta misma concentración de impurezas de Cr, Ee y Ru en TiO_2 presenta una excelente respuesta como fotoánodo (77).

También se logró obtener un electrodo con buena estabilidad y con una respuesta a la iluminación, bastante buena (que se manifiesta con un aumento de fotocorriente) cuando se usa una luz relativamente fácil de adquirir y económica, como lo es la lámpara de cuarzo, con lo que se considera cubierto el objetivo principal del presente trabajo.

Se espera que en trabajos futuros se obtengan varias celdas fotoelectroquímicas con alta estabilidad (43); ya sea protegiendo el electrodo con EDTA (70), con silicón (71), con silanos (74); o continuando con estudios de compuestos como espinelas ($Mg_3(AlO_3)_2$) donde se sacrifica un poco la estabilidad a cambio de lo muy económico que resultan estos compuestos (62).

Así en un futuro no muy lejano obtener celdas fotoelectroquímicas, de las cuales ya hay prototipos (66), a gran escala para utilizarlas como fuente alterna de energía.

APENDICE A

ALGUNOS CONCEPTOS ELECTRICOS.

Los cuerpos están formados, principalmente, por protones, — electrones y neutrones. Los protones y los electrones tienen una propiedad llamada carga eléctrica, que origina en ellos las interacciones llamadas fuerzas eléctricas. Se observa que;

Dos electrones se rechazan entre sí .

Dos protones se rechazan entre sí.

Un protón y un electrón se atraen entre sí.

Llamando (convencionalmente) positiva a la carga eléctrica de los protones y negativa a la de los electrones, puede enunciarse — la siguiente ley:

Cargas del mismo signo se rechazan .

Cargas de signo contrario se atraen .

Un cuerpo está formado por multitud de átomos y normalmente los electrones que contiene igualan al número de protones, por lo que el cuerpo es neutro.

Si un cuerpo pierde electrones, tiene carga positiva

Si un cuerpo gana electrones, tiene carga negativa.

La unidad natural de carga es la del electrón o la del protón, llamada carga elemental. Pero la unidad práctica es el coulomb.

1 Coulomb = 6.27×10^{18} cargas elementales
 o la carga del electrón
 $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ coulombs

Carga de prueba: Siempre se ha definido la carga de prueba como una carga muy pequeña y positiva.

Diferencia de potencial: Es el trabajo suministrado para llevar a la carga de prueba del punto 1 al punto 2.

$$V = \frac{\text{trabajo}}{\text{carga}} \quad \text{unidades: Volt} = \frac{\text{Joules}}{\text{coulomb}}$$

Potencial eléctrico: Potencial en un punto es el trabajo suministrado para traer a la unidad de carga de prueba desde el potencial cero hasta el punto considerado. Potencial cero es considerado a distancia infinita, para traer carga positiva tenemos potencial positivo, al "soltar" la carga positiva ésta se moverá hacia un potencial menor o cero.

Electrón volt: El electrón volt (ev) es simplemente otra unidad de energía como lo es el ergio o joule. Su tamaño es lo suficientemente pequeño como para que sea conveniente emplearlo para medir las energías de las partículas elementales. $1 \text{ ev} = 1.6 \times 10^{-19}$ Joules.

Corriente eléctrica: Se define como el flujo de carga que pasa por cada sección de un conductor en un segundo

$$I = \frac{q}{t} \quad \text{unidades: amper} = \frac{\text{coulomb}}{\text{segundo}}$$

Dirección de la corriente se comenta al final.

Resistencia: Un conductor tiene la resistencia de un ohm si al aplicarle la diferencia de potencial de un volt deja pasar una corriente de un ampere

Ley de Ohm $R = \frac{V}{I}$

También la resistencia misma depende de la temperatura y de las características del conductor; la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad y a sus dimensiones.


$$R = \rho \frac{L}{A}$$

ρ = resistividad

L = longitud

A = área de sección

Resistores:

Su representación en circuitos de corriente directa o alterna es 

Se pueden conectar en serie y en paralelo

a) En serie $R = R_1 + R_2 + \dots + R_n$

b) En paralelo $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n}$

Aparatos de medición: Para medir corriente se utiliza un amperímetro, al cual se conecta en serie (SA).

Para medir diferencias de potencial se utiliza el voltímetro, el cual se conecta en paralelo (PV).

Capacitor:

La capacitancia es una constante de proporcionalidad que existe entre la diferencia de potencial y la carga que existe entre las placas de que consta un capacitor.

$$V = \frac{d}{A \epsilon_0 \epsilon'} Q$$

$$\frac{Q}{V} = C = \frac{A \epsilon_0 \epsilon'}{d}$$

donde: V = dif. de potencial en Volts
 d = distancia entre placas
 A = área de las placas
 C = capacitancia en Farads(F)
 ϵ_0 = permitividad del espacio libre
 ϵ' = constante dielectrica o permitividad del material entre placas.

El símbolo de un capacitor es: 

Capacitor:

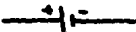
Es un aparato de gran capacitancia, se pueden conectar en serie o en paralelo.

En serie :
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n}$$

En paralelo: $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$

Pilas:

Es un "generador" químico, en el sentido que convierte energía química en eléctrica.

Se representa: 

Fuerza electromotriz (FEM): Es la energía que un generador eléctrico comunica a la unidad de carga eléctrica que pasa por él.

$$E = \frac{\mathcal{E}}{q}$$

\mathcal{E} = energía eléctrica suministrada por el generador a la carga, en Joules.
 q = carga eléctrica que circula por el circuito.

\mathcal{E} = fuerza electromotriz.

La fem, así como la diferencia de potencial, se mide también en volts, ya que es el nombre dado al cociente Joules/coulomb.

Una $\mathcal{E} = 2V$ significa que a cada coulomb que pasa por una pila, ésta le suministra 2 Joules de energía.

Pilas en serie $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \dots + \mathcal{E}_n$

Pilas en paralelo $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 = \dots = \mathcal{E}_n$

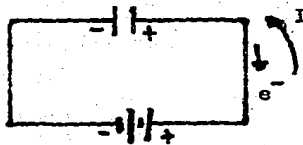
Intensidad de corriente en pilas: La intensidad que suministra depende de la resistencia total del circuito, consistiendo ésta de resistencia exterior (por ejemplo alambre y foco) y la interna o sea la de la misma pila, ya que por ella también pasa la corriente para cerrar el circuito.

$$I = \frac{\mathcal{E}}{R_{ex} + R_{in}}$$

Dirección de la corriente: Existen dos convenciones respecto al sentido de la corriente, por lo que causa cierta confusión; ésta surgió porque Benjamin Franklin estableció que "una corriente que fluye hacia una placa de un condensador dotará a la placa de carga positiva" (ref. 30 capítulo 8). No obstante actualmente se sabe que una placa del condensador se carga positivamente debido a la extracción de electrones de la placa.

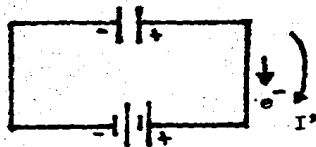
Existe la corriente "convencional" (de acuerdo

a B. Franklin), la otra convención es en la que se define el sentido de la corriente como el flujo de electrones y coinciden flujo y sentido de la corriente. Por lo que la corriente electrónica (flujo de electrones) es de potencial negativo a potencial positivo.



I es corriente convencional

I' es corriente electrónica



APENDICE B.

Onda estacionaria.

Si tenemos por ejemplo una cuerda tensa y fija por ambos extremos y se le hace vibrar, se generarán en ella ondas estacionarias

La condición general para una onda estacionaria es que en la distancia L , estén contenidas un número entero de medias longitudes de onda $L = N(\frac{\lambda}{2})$ Fig. C.2

Del mismo modo de una manera burda podemos considerar a un átomo o una molécula como una pequeña caja con electrones atrapados en su interior.

Caso 1. Si consideramos un electrón en una caja ideal.

Caso 2. El electrón atrapado en el campo electrostático atractivo del protón (caso del átomo H)

Resolveremos en forma, no muy rigurosa, la energía para el caso 1 (mayor información ref. 11), y poder visualizar porque existen niveles de energía.

Estamos suponiendo que en esta "caja" ideal la energía potencial en el interior es igual a cero e infinitamente grande en las paredes y en cualquier lugar exterior. Debido a que la partícula no puede tener una energía potencial infinita, se supone que permanecerá en la caja, donde su energía potencial es cero. También restringimos el movimiento de la partícula sólo a lo largo del eje X ; L es el ancho de la caja.

Así la probabilidad de encontrar a un electrón fuera de la caja es cero, la función de onda del electrón (dualidad onda-partícula) debe tener ese valor en las paredes de la misma ($\psi = 0$); es que se asocia a la probabilidad con el valor que tome ψ , esto nos lleva a que las únicas ondas permitidas son aquéllas que tengan un número entero de medias longitudes de onda en la distancia L .

FIG. C.1 Cuatro posibles ondas estacionarias en una cuerda de longitud L fija en ambos extremos. Las líneas gruesas indican la posición de la cuerda cuando tiene su máximo desplazamiento. Las áreas sombreadas muestran las regiones cubiertas por el movimiento de la cuerda.

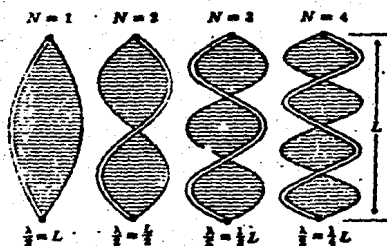
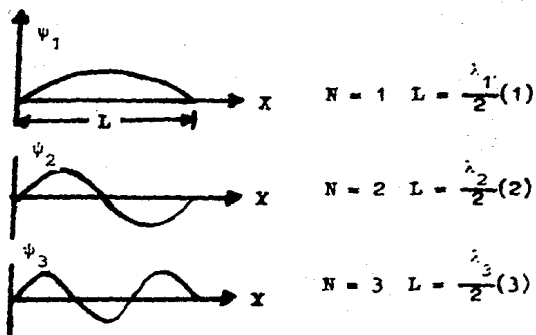


FIG. C.2 Electrón en una "caja".



Así $L = N(\frac{h}{2\pi})$ donde N es un número entero mayor de cero. De aquí se ve que sólo son permitidas ciertas funciones de onda o estados electrónicos, Fig. C.2

Por otro lado De Broglie propuso que los electrones sólo pueden tener valores de impulso ($P = mv$), correspondientes a $P = \frac{h}{\lambda n}$ sustituyendo $\lambda = \frac{2L}{N}$ tenemos; $P = \frac{Nh}{2L}$ como únicos valores posibles para el impulso

Como $E_T = E_C + U$ y aquí $U=0$

$$E_T = E_C$$

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{P^2}{2m}$$

$$E_C = \frac{1}{2} \left(\frac{Nh}{2L} \right)^2 \frac{1}{m}$$

$$E_N = -\frac{h^2}{8mL^2} N^2$$

N es el número cuántico principal.

El número N es lo que hace que tengamos valores discretos de energía. Así vemos que una onda estacionaria puede tener ciertos niveles de energía.

Con respecto al caso 2, se agregaría en la deducción el efecto de tener, Energía potencial diferente de cero. Para el caso concreto de interacción entre un electrón en un átomo de hidrógeno, resolviendo la ecuación de Schrödinger.

Aquí se presenta sólo la solución

$$E = - \left(\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right) \frac{1}{N^2} = - \frac{1}{N^2} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right)^2$$

Donde a_0 es el primer radio de Bohr $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ (ref. 11).

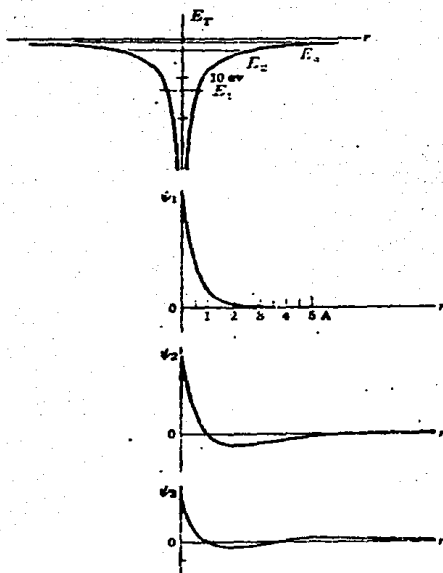
De la ecuación observamos que también la energía puede tomar sólo determinados valores, La gráfica de potencial en función de r se muestra en fig. C.3 En ella se muestran las tres energías que corresponden a las tres ondas estacionarias.

En la gráfica se sigue la convención de que la energía potencial U es cero cuando r es muy grande; esto es $U = 0$ cuando $r = \infty$

Así que si la energía total E_n es negativa el electrón se encuentra ligado al protón.

FIG. C.3

(a) Gráfica de la energía potencial del electrón en el átomo de hidrógeno, mostrando los tres primeros niveles de energía. (b) Las correspondientes funciones de onda del hidrógeno (para $l = 0$).



APENDICE C.

Se presentan valores límites de impurezas contenidas en los reactivos utilizados de P_2O_5 y H_3PO_4 .

	P_2O_5	H_3PO_4
	Reactivo Merck de E. Merck Darmstadt	Reactivo Baker Analyzed de J.T. Baker S.A.
Na	0.02 %	0.025%
K	0.01%	0.005%
Pb	0.002%	0.001%
Fe	0.002%	0.001%
Mn	5 ppm	0.5 ppm
As	50 ppm	1.0 ppm
Cl	10 ppm	3.0 ppm
NO_3	10 ppm	5.0 ppm

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Bard, A.J., Lund, H.; **ENCYCLOPEDIA OF THE ELECTROCHEMISTRY OF ELEMENTS**; Marcel Dekker; N.Y.; 1976; Vol V.
- 2.- Bard, A.J., Faulker, L.R.; **ELECTROCHEMICAL METHODS**; John Wiley and Sons; N.Y.; 1980.
- 3.- Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.M.; **MODERN ELECTROCHEMISTRY**; Plenum Press; N.Y.; 1970; Vol I.
- 4.- Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.M.; **MODERN ELECTROCHEMISTRY**; Plenum Press; N.Y.; 1970; Vol II.
- 5.- Bemski, George; **SEMICONDUCTORES**; serie de Física; Vol. 6; O.E.A.; U.S.A.; 1970.
- 6.- Blackwood, Oswald; **FISICA GENERAL**; 3° edición; CECSA; México; 1967.
- 7.- Borrel, Peter; **FOTOQUIMICA**; Manual Moderno; México; 1979.
- 8.- Browning, D.R.; **MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS**; Toray Mason; España; 1971.
- 9.- Beiser, Arthur; **CONCEPTOS DE FISICA MODERNA**; Mc Graw Hill; México; 1970.
- 10.- Cassagnol, E.J.; **FISICA Y ELECTRONICA DE LOS SEMICONDUCTORES**; 2° edición; Paraninfo; España; 1970.
- 11.- Castellán, Gilbert; **FISICOQUIMICA**; 2° edición; Fondo Educativo Interamericano; México; 1976.
- 12.- Castro Acuña, C.M.; **ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUIMICAS EN SEMICONDUCTORES**; Tesis de Maestría; Facultad de Química; UNAM; México; 1981.
- 13.- Castro Acuña, C.M., Rius de Riepen, M.; **LA QUIMICA HACIA LA CONQUISTA DEL SOL**; Fondo de Cultura Económica; México; 1986.
- 14.- Ewing, Galen; **MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS QUIMICOS**; Mc Graw Hill; México; 1979.

- 15.- Falicov, L.K.; LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LOS SOLIDOS; Serie de Física; Vol. 3; O.E.A.; U.S.A.; 1967.
- 16.- González Ramírez, E.; Hernández Gallegos, L.D.; ESTUDIO DEL TiO_2 COMO ELECTRODO SEMICONDUCTOR POLICRISTALINO; Tesis; Facultad de Química; UNAM; 1984.
- 17.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 5.
- 18.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 7.
- 19.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 12.
- 20.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 13.
- 21.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 17.
- 22.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 20.
- 23.- Kirk, R.E., Othmer, D.F.; ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY; Interscience Encyclopedia; U.S.A.; 1982; Vol. 24.
- 24.- León López, Enrique; PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LOS SEMICONDUCTORES; Publicaciones Internacionales; México; 1971.
- 25.- Macías García, Victoria; PROPIEDADES ELECTRICAS DE TiO_2 IMPURIFICADO CON V_2O_5 ; Tesis en preparación.
- 26.- Moore, W.J.; SEVEN SOLID STATES; W.A. Benjamin INC.; N.Y.; 1967.
- 27.- Musalem, Doris; ARABIA SAUDITA: PETROLEO Y MODERNIDAD; Grandes tendencias políticas contemporáneas; UNAM; México; 1986.
- 28.- Nyanlin, V.A., Pleskov, Y.V.; ELECTROCHEMISTRY OF SEMICONDUCTORS; Plenum Press; N.Y.; 1967.
- 29.- Omelianovski, M.D.; PROBLEMAS FILOSOFICOS DE LA MECANICA -

- CUANTICA; 1° edición en español; UNAM; México; 1960.
- 30.- Orear, Jáy; FISICA FUNDAMENTAL; 2° edición; LIMUSA; México; 1970.
- 31.- Rubalcaba, J.R.; ELECTROQUIMICA DE SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS; Tesis; Facultad de Química; UNAM; 1982.
- 32.- Ruiz Boullosa, Ricardo; LASER; 2° edición; UNAM; México; --- 1985.
- 33.- Sonntag, Richard; FUNDAMENTALS OF STATISTICAL THERMODYNAMICS; John Wiley and Sons; U.S.A.; 1972.
- 34.- Swalin, Richard; THERMODYNAMICS OF SOLIDS; 2° edición; John Wiley and Sons; U.S.A.; 1972.
- 35.- Resnick, Robert; FISICA; 3° edición; CECSA; México; 1982.
- 36.- Vizcarra Frettlrohr, M.F.; ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES RECUBIERTOS CON PELICULAS DELGADAS DE ORO; Tesis; Facultad de Química; UNAM; 1982.
- 37.- West, Anthony R.; SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS; John Wiley and Sons; N.Y.; 1984.
- 38.- Smith, J.N.; INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA; 2° edición; CECSA; México; 1979.

ARTICULOS

- 39.- Anpo, M., Kubokawa, Y.; PHOTOLUMINESCENCE OF ZINC OXIDE POWDER AS A PROBE OF ELECTRON-HOLE SURFACE PROCESSES; *J. Phys. Chem.*; 88, 5556, (1984).
- 40.- Bard, A.J.; PHOTOELECTROCHEMISTRY; *Science*; 207, 139, (1980).
- 41.- Bard, A.J., Bocarsly, A.B., et al; THE CONCEPT OF FERMI LEVEL PINNING AT SEMICONDUCTOR/LIQUID JUNCTIONS; *J. Am. Chem. Soc.*; 102, 11, 3671, (1980).
- 42.- Bard, A.J., Wrighton, M.S.; THERMODYNAMIC POTENTIAL FOR THE ANODIC DISSOLUTION OF N-TYPE SEMICONDUCTORS; *J. Electrochem. Soc.*; 124, 1706, (1977).
- 43.- Becker, R., Zhou, Guo-Ding; PREPARATION AND PHOTOELECTROCHEMISTRY OF p-HgIn₂Te₄ AND n-CdIn₂Te₄; *J. Phys. Chem.*; 90, 5866, (1986).
- 44.- Bonasewicz, P., Hirschwald, W.; INFLUENCE OF SURFACE PROCESSES ON ELECTRICAL, PHOTOCHEMICAL AND THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE FILMS; *J. Electrochem. Soc.*; 133, 2270, (1986).
- 45.- Boudreau, Sharon M.; A PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELL; *J. Chem. Educ.*; 60, 492, (1983).
- 46.- Braun, H., Euler, K.J.; ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF LEAD DIOXIDE POWDER: SEPARATION OF CORE AND SURFACE RESISTANCE OF THE PARTICLES; *J. Appl. Electrochem.*; 10, 441, (1980).
- 47.- Castro Acuña, C.M.; SISTEMAS FOTOELECTROQUIMICOS. AREA DE INVESTIGACION POCO DESARROLLADA EN MEXICO; *Rev. Solar*; 1, 10, 10, (1985).
- 48.- Castro Acuña, C.M., Genesca, J., Rius de Riepen, M.; CELDAS FOTOELECTROQUIMICAS; *Afinidad*; 40, 127, (1983).

- 49.- Castro Acuña, C.M., Noriega, J., Rius de Riepen, M.; PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS DE POLVOS INDUSTRIALES DE OXIDO DE ZINC; Rev. Soc. Quim. Mex.; 24, 323, (1980).
- 50.- Chyan, D., Rajeshwar, K.; HETEROJUNCTION PHOTOELECTRODES; J. Electrochem. Soc.; 133, 531, (1986).
- 51.- Conwell, Esther M.; THE DIFFERENCES BETWEEN ONE-DIMENSIONAL AND THREE-DIMENSIONAL SEMICONDUCTORS; Physics Today; 46, - (Junio 1985).
- 52.- Gafarova, A.F., Altunina, L.I.; TRI-SUBSTITED ZINC PHOSPHATE TETRAHYDRATE; Kazakh Scientific Research and Design Institute of the Phosphorus Industry; Otkrytiya Izobret (URSS); 14, 95, (1986).
- 53.- Gerischer, H.; ON THE STABILITY OF SEMICONDUCTOR ELECTRODES AGAINST PHOTODECOMPOSITION; J. Electroanal. Chem.; 82, 133, (1977).
- 54.- Gori, M., Grüniger, R.; PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF SINTERED IRON (III) OXIDE; J. Appl. Electrochem.; 10, 345, (1980).
- 55.- Heistand, R., Chia, Y.H.; SYNTHESIS OF SUBMICRON NARROW SIZE DISTRIBUTION SPHERICAL ZINCITE; Mater Res. Soc. Symp. Proc.; 13, 93, (1986).
- 56.- Hodge, L.M., Ingram, M.D.; IONIC CONDUCTIVITY OF Li_4SiO_4 , LiGeO_4 , AND THEIR SOLID SOLUTIONS; J. Am. Ceramic Soc.; 59, 360, (1976).
- 57.- Honda, K., Fujishima, A.; ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE; Nature; 238, 37, (1972).
- 58.- Itaya, K., Uchida, I.; PHOTOELECTROCHEMICAL STUDIES OF PRUSSIAN BLUE ON N-TYPE SEMICONDUCTOR ($n\text{-TiO}_2$); J. Electrochem. Soc.; 131, 2036, (1984).
- 59.- Katnack, F.L., Hummel, F.A.; PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$; J. Electrochem Soc.; 105, 125, (1958).

- 60.- Ki Hyun Yoon; PHOTOELECTRIC BEHAVIOR OF SINTERED TiO_2 ; J. -
PHYS. Chem; 90, 6480, (1986).
- 61.- Liou, F.T., Yang, C.Y.; STABILITY OF SEMICONDUCTING TiO_2 -
PHOTOANODES; J. Electrochem. Soc.; 130, 893, (1983).
- 62.- Matsumoto, Y., Omae, M.; PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
THE Zn-Ti-Fe SPINEL OXIDES; J. Electrochem. Soc.; 133, 711,
(1986).
- 63.- Mc Devitt, J.T.; PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELLS; J. Chem.
Educ.; 61, 217, (1984).
- 64.- Moriyoshi, Y., Isobe, M.; THE FABRICATION OF THE TRANSLUCENT
 ZnO BY SINTERING; J. of Materials Science; 12, 2347, (1977).
- 65.- Mickey, C.D.; SOLAR PHOTOVOLTAIC CELLS; J. Chem. Educ.; 58,
5, 418, (1981).
- 66.- Crazem, M.E.; Newman, J.; MATHEMATICAL MODELING OF LIQUID
JUNCTION PHOTOVOLTAIC CELLS. III OPTIMIZATION OF CELL CONFIG-
URATIONS; J. Electrochem. Soc.; 131, 2583, (1984).
- 67.- Pedroza, A., Chavira, E.; CRECIMIENTO DE SILICIO MONOCRISTA-
LINO; Revista Ciencia y Desarrollo; 70, 5, 25, (1986).
- 68.- Pears, E.V., Tyan, Y.S.; PHOTOVOLTAIC MATERIALS; Science;
208, 902, (1980).
- 69.- Razzini, G., Peraldo, L.; A 12% EFFICIENT PHOTOELECTROCHEMI-
CAL CELL BASED ON POLYCRYSTALLINE N- CuInSe_2 ELECTRODES; J.
Electrochem. Soc.; 133, 357, (1986).
- 70.- Sakata, T., Janata, E.; TIME-RESOLVED PHOTOCURRENT OF WSe_2
PHOTOANODE STUDIED WITH A NANOSECOND PULSE LASER; J. Elec-
trochem. Soc.; 133, 339, (1986).
- 71.- Switzer, J.; THE H-SILICON/THALLIUM (III) OXIDE HETEROJUNC-
TION PHOTOELECTROCHEMICAL SOLAR CELL; J. Electrochem. Soc.;
133, 722, (1986).
- 72.- Takata, N., et al; DEPENDENCE OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF

- ZnO ON DEGREE OF SINTERING; J. Am. Ceramic Soc.; 59, 4, (1976).
- 73.- Vijn, A.K.; THE CUTTING EDGE OF ELECTROCHEMISTRY; Chemtech; - 748, (Dic. 1985).
- 74.- Vithanage, R.; THE STABILITY OF SILANE LAYER ON TITANIUM DIOXIDE ELECTRODES; J. Electrochem. Soc.; 131, 799, (1984).
- 75.- Whittemore, O.J., Varela, J.A.; INITIAL SINTERING OF ZnO; J. - Am. Ceramic Soc.; 64, c154, (1981).
- 76.- Wrighton, M.S.; PHOTOELECTROCHEMISTRY; INORGANIC PHOTOCHEMISTRY AT SEMICONDUCTOR ELECTRODES; J. Chem. Educ.; 60, 877, - (1983).
- 77.- Yoshihiro, N.; LUMINESCENCE SPECTRA FROM N-TiO₂ AND N-SrTiO₃ SEMICONDUCTOR ELECTRODES AND THOSE DOPED WITH TRANSITION METAL OXIDES AS RELATED WHITE INTERMEDIATES OF THE PHOTOOXIDATION REACTION OF WATER; J. Phys. Chem.; 90, 6210, (1986).
- 78.- MATERIALS FOR CERAMICS; Ceramic Industry; 120, (January 1982).
- 79.- Blatt, F.J.; PHYSICS OF ELECTRONIC CONDUCTION IN SOLIDS; Mc Graw Hill; U.S.A.; 1968.
- 80.- Fraser, D.A.; THE PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES; 2a edición; Oxford University Press; Great Britain; 1979.