



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE CHILE

INSTITUTO DE FÍSICA

IMPLEMENTACIÓN DE UN EVAPORADOR E-BEAM Y SU POSTERIOR USO EN INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE FOTOCATALIZADORES DE HEMATITA

POR

PEDRO FELIPE ÁLVAREZ VEGA

Tesis presentada al Instituto de física de la Pontificia Universidad Católica de Chile para
optar al grado académico de Magister en Física

Profesor Guía:

SAMUEL ALEJANDRO HEVIA ZAMORA

Cotutor:

Rodrigo Del Rio

Comisión Evaluadora:

M. Isaacs

F. Veloso

Enero de 2019

Santiago de Chile

©2019, Pedro Álvarez Vega

© Pedro Álvarez Vega

Se autoriza la reproducción parcial o total de esta obra, con fines académicos, por cualquier forma, medio o procedimiento, siempre y cuando se incluya la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Esta tesis la dedico a mis padres, mi mujer y amigos por acompañarme y creer el desarrollo del camino del conocimiento.

Gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de esta tesis.

Resumen

Uno de los candidatos a ser fuente de energía limpia, renovable y abundante es el hidrógeno producido por iluminación (Fotólisis). Este proceso consiste en un electrodo (fotocatalizador) que es capaz de absorber fotones y usar esa energía en separar la molécula de agua, que con ayuda de un electrodo auxiliar (contraelectrodo) se obtiene hidrógeno y oxígeno en estado gaseoso.

En este trabajo se fabricaron mediante evaporación química de vapor (CVD) una serie de fotocatalizadores de hematita (F_2O_3) sobre vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), con el fin de mejorar sus propiedades se le agregaron en la superficie nanopartículas de oro mediante evaporación de haz de electrones (0.2nm a 20.0nm de espesor depositado de oro), además se utilizó distintas técnicas de caracterización, como: microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se pudo ver las nanopartículas de oro donde los tamaños van de los 5nm a 120nm según el espesor del depósito; espectroscopía UV-VIS, que permitió comparar como aumentan las absorbancias de las muestras con modificación respecto a su equivalente de control, las muestras con partículas tienen una mayor absorbancia; eficiencia fotocatalítica donde se los resultados indicaron valores del 1.5% donde además se comprobó que tiene un mejor comportamiento a baja irradiancia (4% de AMG 1.5); eficiencia de conversión de fotón a electrón (IPCE) lo cual se obtuvo que al agregar nanopartículas de oro agregó una mejora importante para longitudes de onda cercanas a 350nm y 620nm.

Además, en este trabajo se detalló como se implementó un evaporador e-beam y equipamiento para realizar mediciones IPCE en los fotocatalizadores.

Tabla de contenido

Agradecimientos	iii
Resumen.....	iv
Índice de figuras y tablas.....	ix
1 Introducción.....	1
2 Marco teórico	4
2.1 Introducción	4
2.1.1 La división de la molécula de agua	4
2.1.2 Plasmones en superficie	11
3 Estado del arte y fotocatalizador propuesto	13
3.1 Propiedades de la hematita Fe_2O_3	13
3.1.1 Potencial relativo al potencial de reducción del hidrógeno.....	13
3.1.2 Movilidad de los portadores de carga y generación de pares electrón hueco	14
3.1.3 Absorbancia de radiación electromagnética por la hematita.....	15
3.2 Ventajas de nanopartículas de oro en la superficie del fotocatalizador	15
4 Elaboración de fotocatalizador.....	17
4.1 Fabricación mediante E-beam y CVD	17
4.1.1 Evaporador por haz de electrones.....	17
4.2 Deposición química de vapor (CVD)	19
4.2.1 Fabricación de electrodos con hematita	20
5 Parte Experimental	21
5.1 Sistema de medición de rendimiento del fotocatalizador	21

5.2	Medición de eficiencia de conversión energética a hidrógeno y potencial de referencia de máxima eficiencia.....	23
5.3	Medición de absorbancia UV-VIS.....	25
5.4	Adquisición de Resultados IPCE.....	26
5.5	Análisis computacional de imágenes SEM.....	27
6	Resultados	32
6.1	Absorbancia UV-Visible.....	34
6.2	Caracterización de espesor de hematita mediante absorbancia UV-Vis y micrografía SEM.....	36
6.3	Microscopia SEM	37
6.4	Fotocorriente.....	39
6.5	IPCE.....	41
6.6	Fotocorriente a diferentes irradiancias.....	43
7	Discusión	44
7.1	Relación espesor de hematita y eficiencia	44
7.2	Tamaño de nanopartículas en la superficie del fotocatalizador	45
7.3	Resultado de absorbancia UV-VIS en hematita producto de a nanopartículas de oro. 46	46
7.4	Modificación de producción de fotocorriente frente a simulador solar	49
7.5	Modificación de espectroscopía IPCE.....	50
8	Conclusiones	52
8.1	Fabricación de nanopartículas de oro en superficie de hematita	52
8.2	Mejora en absorción de radiación debido a las nanopartículas de oro	52

8.3	Mejora de absorbanca de radiación y fotocorriente en longitudes de onda de 350nm a 700nm.....	52
8.4	Las consecuencias del modificar las muestras para mejorar de eficiencia en fotocorriente	53
9	Implementación de equipamiento para medición de eficiencia de conversión de fotón a electrón.....	54
10	Implementación de evaporador E-Beam	56
10.1	Funcionamiento de un cañón de electrones	56
10.2	Funcionamiento del sistema de evaporación E-Beam	57
10.3	Características técnicas del e-beam	59
10.4	Implementación	59
10.4.1	Propiedades del cañón	59
10.4.2	Instalación del cañón	60
10.4.3	Instalación de porta substratos y selector de substrato.....	61
10.4.4	Instalación del sistema eléctrico y refrigeración	62
11	Referencias	66
12	Anexo	68
12.1	Código Fuente.....	68
12.1.1	Código Arduino C++ para control monocromador	68
12.1.2	Código Arduino C++ para selector de material.....	74
12.1.3	Código Arduino C++ para medidor de flujo de agua.....	79
12.2	Manual E-beam.....	81

Índice de figuras y tablas

FIGURA 1: PLANTA DE ENERGÍA SOLAR Y EÓLICA, TECNOLOGÍA ACTUALMENTE SUSTENTABLE CON EL MEDIO AMBIENTE. [14].....	1
FIGURA 2: ESQUEMA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR A HIDRÓGENO, INICIANDO POR LA RADIACIÓN SOLAR, PARA LUEGO SER TRANSFORMADA EN HIDRÓGENO MEDIANTE EL CATALIZADOR, PARA SU POSTERIOR USO COMO FUENTE DE ENERGÍA.	2
FIGURA 3: ESQUEMA DE CELDA DE ELECTROLISIS DE AGUA, CON LA APLICACIÓN DE UN POTENCIAL ELÉCTRICO EN ELECTRODOS SUMERGIDOS EN LA SOLUCIÓN DE ELECTROLITO, SE PUEDE OBTENER UNA REACCIÓN DE OXIDO-REDUCCIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA CON EL FIN DE OBTENER HIDRÓGENO Y OXÍGENO GASEOSO.	5
FIGURA 4: REPRESENTACIÓN DE BANDAS DE SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS, EN UN CONDUCTOR INTRÍNSECO NO SE AGREGA NINGÚN PORTADOR DE CARGA A LA RED DEL SEMICONDUCTOR, MANTENIENDO LA ENERGÍA DE FERMI EN EL CENTRO ENTRE LAS BANDAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA. EN CAMBIO, LOS CONDUCTORES EXTRÍNSECOS SE LE AÑADIERON PORTADORES DE CARGA CON EL DOPAJE DE OTRO MATERIAL, COMO CONSECUENCIA SE DESPLAZA EL NIVEL DE FERMI.	6
FIGURA 5: GRAFICO QUE EXPRESA LA DISTRIBUCIÓN DE RADIACIÓN LLEGADA A LA TIERRA A PARTIR DEL SOL COMPARANDO VALORES DE ENERGÍA EN eV Y nm CON LA IRRADIANCIA [6].....	6
FIGURA 6: GRÁFICO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA DE DISTINTOS MATERIALES [7], SE PUEDEN APRECIAR LAS ENERGÍAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA PARA VARIOS SEMICONDUCTORES, DONDE SE COMPARA CON LOS NIVELES DE OXIDO-REDUCCIÓN DEL AGUA (H_2O/O_2 ; H_2/H_2O) CON EL FIN DE COMPRENDER LAS CONDICIONES NECESARIAS PARA LA REACCIÓN EN CADA MATERIAL.	7
FIGURA 7: ESQUEMA DE POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCIÓN DE LOS 4 CASOS POSIBLE DE ESTABILIDAD QUÍMICA DEL SISTEMA, PARA EL CASO ESTABLE E_{Ox} o E_{Red} ESTÁN FUERA DEL RANGO ENTRE E_{BC} y E_{BV} , ES DECIR EL SISTEMA NO DEBERÁ TRABAJAR EN ESOS POTENCIALES EN CONDICIONES DE OPERACIÓN NORMAL, EN CAMBIO PARA LOS OTROS CASOS, LOS POTENCIALES E_{Ox} o E_{Red} ESTARÁN EN RANGO DE OPERACIÓN ASÍ OXIDANDO Y/O REDUCIENDO UNO O AMBOS ELECTRODOS DEL SISTEMA.	8
FIGURA 8: ESQUEMA DE BANDAS DE UN SEMICONDUCTOR, COMPARANDO LAS BANDAS EN CON Y SIN CONTACTO CON UN ELECTROLITO, LA ESTRUCTURA DE BANDAS SE CURVARÁ SEGÚN EL DOMINIO DE PORTADORES DE CARGA EN EL SEMICONDUCTOR Y LA DISTANCIA DE LA REGIÓN DE CONTACTO CON EL ELECTROLITO, ADEMÁS SE MUESTRA LAS ESCALAS DE ENERGÍA EN VACÍO (VAC) Y ENERGÍA DE ELECTRODO DE HIDRÓGENO (EEH).	9

FIGURA 9: ILUSTRACIÓN DE BANDAS EN INTERFAZ SEMICONDUCTOR ELECTROLITO PARA EL CASO DE UN SISTEMA DE FOTOLISIS DEL AGUA, DONDE SE ILUMINA EL ELECTRODO FOTOCATALIZADOR Y OCURREN 4 PROCESOS: (1) EXCITACIÓN DEL ELECTRÓN DE <i>EBV</i> A <i>EBC</i> , (2) MOVIMIENTO DEL ELECTRÓN ALEJÁNDOSE DE LA INTERFAZ Y EL HUECO APROXIMÁNDOSE A LA INTERFAZ, (3) EL HUECO CUMPLE LA FUNCIÓN DE OXIDANTE PARA LA MOLÉCULA DE AGUA Y EL ELECTRÓN CARGA NEGATIVAMENTE EL CONTRA ELECTRODO, (4) SEMI REACCIÓN DE REDUCCIÓN EN UN ELECTRODO DE PLATINO DONDE LA CARGA NEGATIVA CUMPLE LA FUNCIÓN DE REDUCTOR.	10
FIGURA 10: ILUSTRACIÓN DE COMO LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO AFECTAN LA ABSORBANCIA DE UNA SUPERFICIE MEDIANTE PLASMONES.	12
FIGURA 11: GRÁFICA DE ABSORBANCIA DE UNA MUESTRA DE HEMATITA SOBRE UN SUSTRATO DE FTO RESPECTO A UN BLANCO DE FTO.	15
FIGURA 12: ESQUEMA SIMPLE DE SISTEMA DE EVAPORADOR POR HAZ DE ELECTRONES. ESTANDO TODO EL SISTEMA EN VACÍO, UNA FUENTE DE ALTO VOLTAJE RESPECTO A TIERRA GENERA UN POTENCIAL DE EMISIÓN DE ELECTRONES AL MISMO TIEMPO QUE GENERA UNA GRAN CORRIENTE ENTRE LOS EXTREMOS DE UN FILAMENTO DE TUNGSTENO CON EL FIN DE EMITIR ELECTRONES, LUEGO ESTOS ELECTRONES SON DESVIADOS MEDIANTE UN CAMPO MAGNÉTICO GUÍA FORMADOS POR IMANES PERMANENTES Y BOBINAS AL INTERIOR DEL CAÑÓN, EL FLUJO DE ELECTRONES SERÁ GUIADO AL MATERIAL A EVAPORAR, DONDE ESTE PASARÁ A FASE GASEOSA PARA SER DEPOSITADO EN LOS SUSTRATOS INSTALADOS. [12].....	17
FIGURA 13:ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE HORNO CVD, DONDE LOS GASES DE ENTRADA SON MEZCLADOS EN UN CONJUNTO DE TUBERÍA CON FLUJOS BIEN MEDIDOS DE CADA GAS, EL MATERIAL PRECURSOR PASARÁ A FASE GASEOSA Y PARA SER DEPOSITADO EN LOS SUSTRATOS, ADEMÁS EN UN PROCESO POSTERIOR MODIFICANDO LOS GASES Y TEMPERATURA SE PUEDEN HACER REACCIONAR CON EL MATERIAL PARA OXIDAR O REDUCIR.....	19
FIGURA 14: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO DEL PROCESO DE DEPÓSITO DE HEMATITA POR CVD. SE PUEDE APRECIAR LAS 3 PRINCIPALES ETAPAS, LA PRIMERA ES SIMPLEMENTE CALENTAR EL HORNO A 500°C, LA SEGUNDA ES DEPOSITAR EL FERROCENO EN LOS SUSTRATOS MANTENIENDO LA TEMPERATURA, Y LA TERCERA ES OXIDAR EL FERROCENO MEDIANTE OXÍGENO Y MANTENIENDO UNA TEMPERATURA DE 550°C.....	20
FIGURA 15: ESQUEMA DE CELDA ELECTROQUÍMICA CONTROLADA POR UN POTENCIOSTATO E ILUMINADA POR UN SIMULADOR SOLAR, AL INTERIOR DE LA CELDA SE ENCUENTRA EL PORTA-ELECTRODO DE TRABAJO (W), CONTRA ELECTRODO DE PLATINO(C) Y UN ELECTRODO DE REFERENCIA DE PUENTE DE CLORURO DE PLATA (R).....	21
FIGURA 16: SISTEMA UTILIZADO EN EL LABORATORIO PARA MEDICIÓN DE CAPACIDAD DEL FOTOCATALIZADOR.	22

FIGURA 17: GRAFICO DE DATOS ENTREGADOS POR EL SISTEMA.....	23
FIGURA 18: GRAFICO DE EFICIENCIA DE PROCESO DE FOTOLISIS DEL AGUA PARA UN BARRIDO DE VOLTAJE.	24
FIGURA 19: SISTEMA DE MEDICIÓN DE ABSORBANCIA DE MUESTRAS PEQUEÑAS, LA MUESTRA SE MONTA EN UN SOPORTE QUE SE INTERPONE ENTRE LA FIBRA ÓPTICA DE LA LAMPARA Y LA DEL ESPECTRÓMETRO, EL ESPECTRÓMETRO SE ENCUENTRA CONECTADO A UNA COMPUTADORA PARA OBTENER LOS DATOS.	25
FIGURA 20: ESQUEMA DE CONEXIONES ENTRE LOS DISTINTOS INSTRUMENTOS PARA LOGRAR LA MEDICIÓN DESEADA. DONDE SE ESTA EL SUBMÓDULO DE RADIACIÓN MONOCROMÁTICA, CELDA ELECTROQUÍMICA Y UN COMPUTADOR QUE UNIFICA EL SISTEMA.	26
FIGURA 21: GRÁFICO RESULTANTE DE MEDICIÓN DE EFICIENCIA CUÁNTICA DE LAS MUESTRAS DE FOTOCATÁLISIS. DONDE SE PUEDE OBSERVAR LA CORRIENTE MÁXIMA OBTENIDA EN CADA MEDICIÓN EN LA LONGITUD DE ONDA DETERMINADA EN LA MEDICIÓN.....	27
FIGURA 22: PRIMERA IMAGEN SEM DEL “STACK” DONDE SE APRECIA ESTRUCTURA DE HEMATITA Y NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	27
FIGURA 23: PRIMERA IMAGEN SEM DEL “STACK” CON FILTRO MEDIANO R:2,3 VECES.....	28
FIGURA 24: PRIMERA IMAGEN SEM DEL “STACK” SEGMENTADA A BLANCO Y NEGRO MEDIANTE ALGORITMOS.	29
FIGURA 25: VENTANA DE OPCIONES DE ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DEL PROGRAMA.....	29
FIGURA 26: RESULTADO DE MASCARA QUE REPRESENTAN LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO Y COMPARADA CON LA IMAGEN ORIGINAL.	30
FIGURA 27: RESULTADO DE MASCARA DESPUÉS DE LIMPIEZA MANUAL.....	30
FIGURA 28:RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS, EN NOMBRE DE MUESTRA, CANTIDAD DE NANOPARTÍCULAS VISTAS, ÁREA OCUPADA POR LAS NANOPARTÍCULAS (nm^2), EL TAMAÑO MEDIO (nm^2) Y EL PORCENTAJE DE NANO PARTÍCULAS RESPECTO AL RESTO DE LA MUESTRA.....	31
TABLA 29: TABLA DE EL NOMBRE DE TODAS LAS MUESTRAS, MOSTRANDO LAS CARACTERÍSTICAS DE COMPARACIÓN PRINCIPALES	33
FIGURA 30: GRÁFICOS DE ABSORBANCIA UV-VIS EN MUESTRAS DEL GRUPO A DE 0.2NM A 1.6NM DE DEPÓSITO DE ORO, SE PUEDE OBSERVAR EL CAMBIO DE ABSORBANCIA GRACIAS A LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO, OBSERVACIÓN: EL GROSOR DE LA HEMATITA NO ES IGUAL PARA TODAS LAS MUESTRAS, PERO SI ENTRE PAREJAS DE MUESTRAS.....	34
FIGURA 31:GRÁFICOS DE ABSORBANCIA UV-VIS EN MUESTRAS DEL GRUPO B DE 0.2NM A 1.6NM Y MUESTRAS DEL GRUPO A Y B DE 2.5NM A 20.0NM DE DEPÓSITO DE ORO, SE PUEDE OBSERVAR EL CAMBIO DE ABSORBANCIA GRACIAS A LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO, OBSERVACIÓN: EL GROSOR DE LA HEMATITA NO ES IGUAL PARA TODAS LAS MUESTRAS.....	35

FIGURA 32: IMÁGENES SEM PARA MEDICIÓN DE ESPESOR DE MUESTRAS DE HEMATITA.....	36
TABLA 33: TABLA DE ESPESORES APROXIMADOS DE LAS MUESTRAS DE HEMATITA DE CONTROL.....	36
FIGURA 34: IMÁGENES SEM DE MUESTRAS DEL GRUPO A Y B DE 0.2NM A 0.8NM DE CONTROL EN CONTRASTE CON SU ANÁLOGA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO, SE PUEDE OBSERVAR LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	37
FIGURA 35: IMÁGENES SEM DE MUESTRAS DEL GRUPO A Y B DE 1.0NM A 20.0NM DE CONTROL EN CONTRASTE CON SU ANÁLOGA CON NANOPARTÍCULAS DE ORO, SE PUEDE OBSERVAR LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	38
FIGURA 36:GRAFICAS DE EFICIENCIA DE FOTOCATALIZADOR EN UN SIMULADOR SOLAR PARA LAS MUESTRAS DEL GRUPO A DE 0.2NM A 1.6NM DE ORO Y SUS RESPECTIVAS MUESTRAS DE CONTROL.	39
FIGURA 37: GRAFICAS DE EFICIENCIA DE FOTOCATALIZADOR EN UN SIMULADOR SOLAR PARA LAS MUESTRAS DEL GRUPO A Y B DE 0.2NM A 20.0NM DE ORO Y SUS RESPECTIVAS MUESTRAS DE CONTROL.....	40
FIGURA 38: GRÁFICOS DE RESULTADOS IPCE PARA EL GRUPO A DE 0.2NM A 1.6NM.	41
FIGURA 39: GRÁFICOS DE RESULTADOS IPCE PARA EL GRUPO A Y B DE 0.2NM A 20.0NM.....	42
FIGURA 40: GRÁFICOS DE MEDICIÓN DE CORRIENTE DE UNA MUESTRA EN LA CELDA DE FOTOCORRIENTE CON UNA PENDIENTE DE VOLTAJE, EN CADA RUTINA SE REALIZÓ UNA MEDICIÓN CON IRRADIANCIA MEDIDA DE 100 %, 20 % Y 4 %, ADEMÁS A CADA GRAFICO SE RESTÓ CON SU CORRESPONDIENTE MEDICIÓN EN OSCURIDAD, EN COMPLEMENTO SE AGREGÓ DOS MEDICIONES CALCULADAS SUPONIENDO UN COMPORTAMIENTO LINEAL DE LA CORRIENTE RESPECTO A LA IRRADIANCIA.....	43
FIGURA 41: GRAFICA DE COMPARACIÓN DE ESPESOR DE HEMATITA RESPECTO A LA EFICIENCIA MÁXIMA OBTENIDA EN EL EXPERIMENTO DE FOTOCORRIENTE, ADEMÁS SE AGREGÓ UNA LÍNEA PUNTEADA QUE INDICA APROXIMADAMENTE EL ESPESOR DONDE SE OBTIENE MEJORES EFICIENCIAS.....	44
FIGURA 42: GRAFICA DE DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS MEDIOS DE PARTÍCULAS DE ORO Y RAZÓN DE REGIÓN OCUPADA EN EL ÁREA VISIBLE PARA MUESTRAS CON RECUBRIMIENTOS DE 0.2NM A 1.6NM.	45
FIGURA 43: GRAFICA DE DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS MEDIOS DE PARTÍCULAS DE ORO Y RAZÓN DE REGIÓN OCUPADA EN EL ÁREA VISIBLE PARA MUESTRAS DE RECUBRIMIENTOS DE ORO DE 1.6NM A 20.0NM. ..	45
FIGURA 44: GRAFICA DE RAZÓN DE DIFERENCIA EN MUESTRAS DE HEMATITA RESPECTO A SU CORRESPONDIENTE MODIFICADA CON RECUBRIMIENTO DE ORO. ÉSTA GRAFICA ES DE MUESTRAS CON RECUBRIMIENTO DE 0.2NM A 1.6NM DEL GRUPO A, LAS MUESTRAS 0.4NM A Y 0.6NM A NO SE GRAFICARON DEBIDO A LA SATURACIÓN DE LAS MEDICIONES.....	46
FIGURA 45: GRAFICA DE RAZÓN DE DIFERENCIA EN MUESTRAS DE HEMATITA RESPECTO A SU CORRESPONDIENTE MODIFICADA CON RECUBRIMIENTO DE ORO. ÉSTA GRAFICA ES DE MUESTRAS CON RECUBRIMIENTO DE 2.5NM A 20.0NM DEL GRUPO A Y B.	47

FIGURA 46: GRAFICA DE RAZÓN DE DIFERENCIA EN MUESTRAS DE HEMATITA RESPECTO A SU CORRESPONDIENTE MODIFICADA CON RECUBRIMIENTO DE ORO. ÉSTA GRAFICA ES DE MUESTRAS CON RECUBRIMIENTO DE 0.2NM A 1.6NM DEL GRUPO B.....	47
FIGURA 47: GRAFICO QUE ESTÁ REPRESENTADO LA SUMA DE LOS VALORES DE LA VARIANCIAS DE ABSORCIÓN EN LONGITUDES DE ONDA DE 600NM A 650NM PARA TODOS LOS ESPESORES.	48
FIGURA 48: GRAFICA DE COMPARACIÓN DE FACTOR EFICIENCIA MÁXIMA Y POTENCIAL DE EFICIENCIA MÁXIMA, DONDE LAS COLUMNAS NARANJAS MUESTRAN EL FACTOR COMPARACIÓN DE MUESTRAS DE CONTROL CON MUESTRAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO Y LA LÍNEA CELESTE MUESTRA EL POTENCIAL AG/CLAG EN QUE OCURRE, ADEMÁS SE AGREGARON LÍNEAS PARA LA VARIACIÓN 0 DEL POTENCIAL Y RELACIÓN 1:1 DE FOTOCORRIENTE DE LAS MUESTRAS DE CONTROL Y CON ORO.	49
FIGURA 49: GRAFICA DE DIFERENCIA DE VARIACIÓN IPCE CON 0.2 V DE VOLTAJE DE REFERENCIA EN LA CELDA. CADA COLOR REPRESENTA EL FACTOR DE CAMBIO EN FOTOCORRIENTE PRODUCTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO. PARA EL PROMEDIO DE MUESTRAS A Y B, PARA CADA ESPESOR DE DEPÓSITO DE ORO EXCEPTUANDO CASOS DE 5.0NM A 20NM, LOS VALORES MOSTRADOS ES LA DIVISIÓN DE LOS VALORES IPCE PARA LAS LONGITUDES DE ONDA EXPRESADAS ENTRE LAS MUESTRAS CON ORO Y DE CONTROL.....	50
FIGURA 50: GRAFICA DE DIFERENCIA DE VARIACIÓN IPCE CON 0.4 V DE VOLTAJE REFERENCIA EN LA CELDA, PARA EL PROMEDIO DE MUESTRAS A Y B, PARA CADA ESPESOR DE DEPÓSITO DE ORO EXCEPTUANDO CASOS DE 5.0NM A 20NM, LOS VALORES MOSTRADOS ES LA DIVISIÓN DE LOS VALORES IPCE PARA LAS LONGITUDES DE ONDA EXPRESADAS ENTRE LAS MUESTRAS CON ORO Y DE CONTROL.	51
FIGURA 51: GRAFICA DE CALIBRACIÓN DE POTENCIA DE SALIDA DEL MONOCROMADOR BAJO EL MONTAJE DE IPCE	54
FIGURA 52: MONTAJE DE SISTEMA DE MEDICIÓN DE FOTOCORRIENTE SEGÚN LONGITUD DE ONDA, SE PUEDE APRECIAR LAS DISTINTAS PARTES FUNCIONANDO, EN ESTE CASO EL MONOCROMADOR TIENE UNA SALIDA DE 400 NM (AZUL FUERTE).....	55
FIGURA 53: ESQUEMA ELÉCTRICO DE FILAMENTO EMISOR DE ELECTRONES, DONDE SE PUEDE APRECIAR LA FUENTE DE ALTO VOLTAJE, QUE SE ENCARGA DE ACELERAR LOS ELECTRONES, Y LA FUENTE DE CORRIENTE DE FILAMENTO, QUE ESTÁ A CARGO DE AJUSTAR LA CORRIENTE DE ELECTRONES ACELERADOS.....	57
FIGURA 54: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL CAÑÓN DE ELECTRONES DEL EVAPORADOR [12].	58
FIGURA 55: A LA IZQUIERDA SE PUEDE VER UNA FOTO DE UN MATERIAL SIENDO CALENTADO PARA SU EVAPORACIÓN Y A LA DERECHA SE ILUSTRARÍA CÓMO SERÍA EL FLUJO DE ELECTRONES HACIA EL POCILLO DE EVAPORACIÓN [15].....	59

FIGURA 56: SE PUEDEN APRECIAR LOS PORTAS MUESTRAS CIRCULARES CONTENIENDO VARIAS MUESTRAS Y ADEMÁS MONTADOS EN EL SOPORTE PRINCIPAL.....	61
FIGURA 57: DISEÑOS DE PIEZAS Y MONTAJE AL INTERIOR DE LA CÁMARA DEL EVAPORADOR, SE PUEDE APRECIAR EL CONO DE EVAPORACIÓN Y LOS PORTA MUESTRAS.	61
FIGURA 58: ESQUEMA DE CONEXIONES ELÉCTRICAS Y DE REFRIGERANTE CONECTADAS AL SISTEMA DE EVAPORACIÓN.	62
FIGURA 59: ESQUEMA DE CIRCUITO DE SELECCIÓN DE MATERIAL.	63
FIGURA 60: IMÁGENES DE LA PANTALLA DEL SELECTOR DE MATERIAL.....	63
FIGURA 61: ESQUEMA ELÉCTRICO DE CONEXIONES A ARDUINO EL SISTEMA DE MEDICIÓN DE FLUJO DE AGUA.	64
FIGURA 62: INFORMACIÓN DE FLUJOS DE REFRIGERANTE MOSTRADAS EN PANTALLA.	64

1 Introducción

La historia humana a estado estrictamente ligada con la energía utilizada, inicialmente usamos la fuerza física de nuestros músculos, luego fuimos avanzando con el descubrimiento del fuego y uso de animales. Con el tiempo se industrializó la humanidad con el uso de combustibles, como carbón y petróleo [1], Teniendo como consecuencia altas emisiones contaminantes en la atmosfera. Hoy nos encontramos en una importante transición a energías libre de emisiones nocivas para la atmosfera, esto se debe, a lo dañino y amenazante que han sido las fuentes de energía tradicionales para nuestro medio ambiente.

Los mecanismos de uso de energía generalmente consisten en 4 etapas, la primera consiste en la recolección de la energía, la segunda el almacenamiento de ésta, la tercera la distribución de la energía, cuarto la liberación y consumo de esta. De esta forma la fuente energética se va consumiendo paulatinamente según la demanda, pero para los sistemas más ecológicos, como los basados en energía solar y eólica (Figura 1), dependen de un sistema de almacenamiento extra como baterías, lo que trae varios inconvenientes, tales como, alto coste periódico, pérdida de eficiencia, mantenimiento regular, generación de desechos con compuestos químicos altamente dañinos y además de añadir complejidad al sistema de distribución.



Figura 1: planta de energía solar y eólica, tecnología actualmente sustentable con el medio ambiente. [14]

El uso de hidrógeno producido por energía solar apunta a resolver este problema, debido al uso del hidrógeno (elemento abundante), este tiene la capacidad de ser directamente almacenada como energía química, para su posterior uso en forma de hidrógeno molecular (Figura 2), además, al liberar la energía no produce desechos contaminantes. Es decir, la fotólisis del agua asegura la producción inmediata de un combustible listo para ser utilizado o procesado para producir otro tipo de combustibles ecológicos [2].

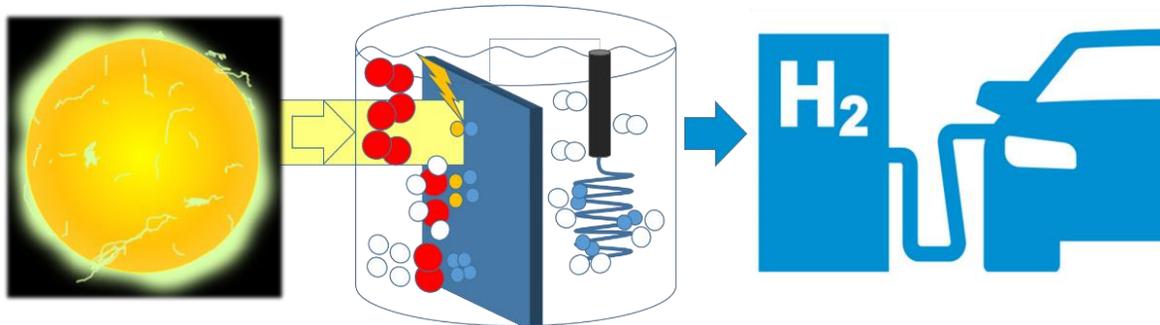


Figura 2: esquema de conversión de energía solar a hidrógeno, iniciando por la radiación solar, para luego ser transformada en hidrógeno mediante el catalizador, para su posterior uso como fuente de energía.

El proceso de separación de la molécula de agua es una reacción química no espontánea, por ello se requiere de energía para llevarla a cabo, y el uso de, un catalizador para aumentar la velocidad de reacción y eficiencia, así se podrá realizar el proceso de forma continua. Esta reacción inicia con formación de pares electrón-hueco en el interior de un catalizador, a consecuencia de, la absorción de un fotón de energía adecuada, además, la estructura de bandas del catalizador, deberá tener una distribución de niveles de energética adecuada, para que la reacción de separación de la molécula de agua tenga lugar, de esta forma el proceso dará como resultado oxígeno e hidrógeno, estos estarán separados debido que el primero se concentrará en la superficie del catalizador y el segundo en un contraelectrodo (cátodo) para formar hidrógeno gaseoso. La eficiencia de este proceso dependerá de varios factores, entre ellos se encuentra el espectro absorbido por el catalizador, la capacidad para minimizar el proceso de recombinación de pares electrones huecos, la movilidad de los iones al interior del electrolito, entre otras.

En este trabajo se fabricará electrodos de hematita (F_2O_3), esto mediante evaporación química de vapor (CVD), donde estos serán modificados con

nanopartículas de oro fabricadas mediante un evaporador de haz de electrones. Se estudiará el comportamiento de los fotocatalizadores modificados, estudiando la variación en diferentes propiedades tales como la densidad y tamaño de partículas de oro, obteniéndose como resultado una mejora en la absorción de espectro de absorbancia (UV-Vis), producción de hidrógeno a baja irradiancia ($> 10 \frac{\text{w}}{\text{m}^2}$) y mejora de eficiencia del proceso químico en un espectro ultravioleta y violeta (350nm- 450nm).

2 Marco teórico

2.1 Introducción

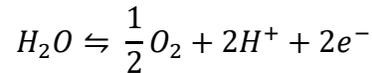
Con el objetivo de la formación de hidrógeno, se explicará el proceso de la fotoelectrólisis del agua, proceso que produce la separación de la molécula de $H_2O_{liquida}$ en productos de $H_{2(gas)}$ y $O_{2(gas)}$ mediante energía lumínica. Primero se explicará el proceso de separación de la molécula de agua.

2.1.1 La división de la molécula de agua

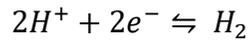
La separación de la molécula de agua es un proceso no espontáneo. Para que ocurra esta reacción, se deben reunir una serie de condiciones que permita separarse, formando en consecuencia, hidrógeno y oxígeno gaseoso por separado.

Primero veremos las semirreacciones de la reacción química, para separar la molécula de agua.

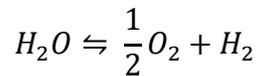
Una corresponde a la ruptura de la molécula de agua.



Luego se forma la molécula de hidrógeno.



Finalmente, la ecuación general es:



En condiciones estándar el proceso de electrolisis del agua tendrá una energía libre de Gibbs de $\Delta G = 237.1kJ/mol$ [3], debido a un ΔG es un valor positivo, el proceso es no espontáneo. En consecuencia, se deberá aplicar energía y además se debe evitar que el proceso se revierta de forma espontánea al mismo tiempo.

Con el objetivo de saber qué energía se deberá aplicar, recordamos la ecuación

$$\Delta G = -nFE_{rev}^0$$

$$n = \text{moles de } e^- \text{ por cada } H_2; F = 96485.33289 \text{ C mol}^{-1} \text{ [4]}$$

De esta forma se obtiene $E_{rev}^0 = -1.23 \text{ eV}$, que representa el potencial necesario para realizar la reacción, en el sentido favorable.

Utilizando 2 electrodos físicamente separados, de material que permitan aplicar un dicho potencial en el electrolito, nos permitirá obtener hidrógeno y oxígeno de forma separada, así evitando la posibilidad de que la reacción sea revertida, tal como se muestra en la Figura 3.

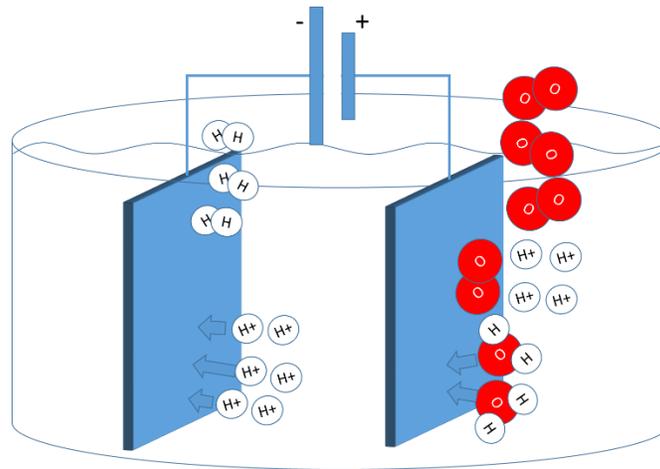


Figura 3: Esquema de celda de electrolisis de agua, con la aplicación de un potencial eléctrico en electrodos sumergidos en la solución de electrolito, se puede obtener una reacción de oxido-reducción de la molécula de agua con el fin de obtener hidrógeno y oxígeno gaseoso.

2.1.1.1 Semiconductor como catalizador y estructura de bandas

Un semiconductor es un material eléctricamente aislante que bajo ciertas condiciones puede comportarse como conductor [5], hay 2 tipos, los intrínsecos y extrínsecos, el primero son aquellos materiales semiconductores que no tienen impurezas y tienen baja conductividad, los segundos son semiconductores intrínsecos modificados con impurezas agregadas, las propiedades de estos dependerán de las impurezas añadidas. Un semiconductor extrínseco puede ser de 2 tipos según el portador de carga que fue añadido como impureza, en el caso que la impureza añada una falta de electrones a la red o huecos (h^+) será aceptor (tipo-p) o por el contrario al agregar material que entregue electrones a la red (e^-) será donador (tipo-n). Una característica de los semiconductores es su estructura de bandas, compuesta por una banda de conducción (E_{BC}) y otra banda de valencia (E_{BV}) con una energía característica para cada material (Figura 6).

Ahora si consideramos los semiconductores según el equilibrio entre portadores de cargas positivas y negativas. Los semiconductores intrínsecos al no tener impurezas tendrán un nivel de fermi (E_{Fermi}) ubicado en medio de E_{BC} y E_{BV} ,

sin una preferencia. En cambio, los semiconductores extrínsecos tipo-n desplazaran el nivel de Fermi de forma de quedar más cerca de la banda de conducción, por otro lado, los tipo-p dejará el nivel de Fermi próximo a la banda de valencia (Figura 4).

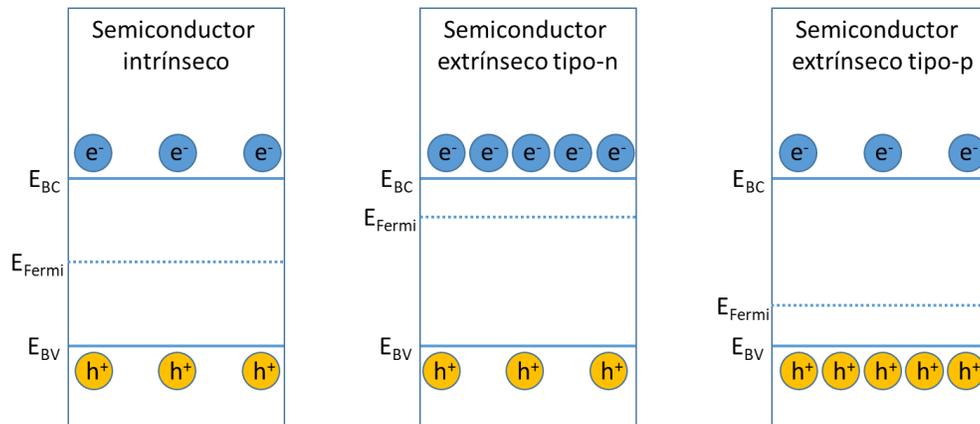


Figura 4: representación de bandas de semiconductores intrínsecos y extrínsecos, en un conductor intrínseco no se agrega ningún portador de carga a la red del semiconductor, manteniendo la energía de fermi en el centro entre las bandas de conducción y de valencia. En cambio, los conductores extrínsecos se le añadieron portadores de carga con el dopaje de otro material, como consecuencia se desplaza el nivel de fermi.

Para la formación de portadores de cargas excitados (par electrón-hueco), se deberá excitar mediante un fotón con energía superior (Figura 5) a la diferencia de energía de sus bandas E_{BC} y E_{BV} , esté desplazará un electrón en E_{BV} hacia E_{BC} , además de dejar un hueco, formando así un llamado par electrón-hueco.

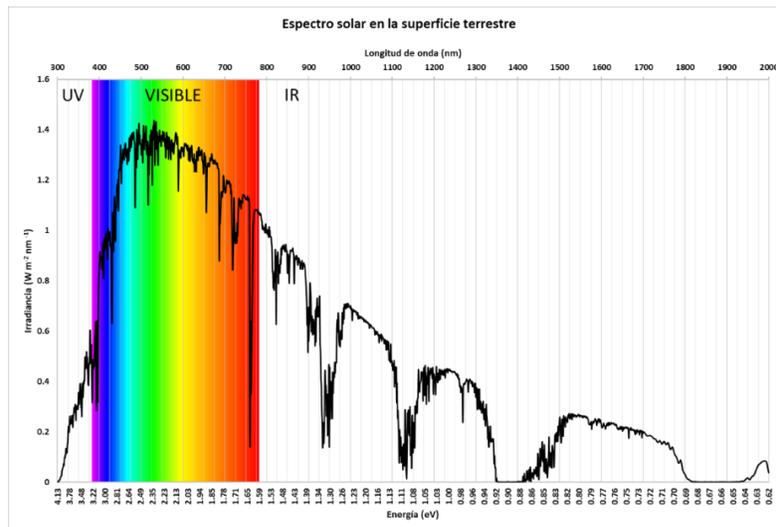


Figura 5: Grafico que expresa la distribución de radiación llegada a la tierra a partir del sol comparando valores de energía en eV y nm con la irradiancia [6]

Ahora para producir la separación de la molécula de agua, es necesario que los niveles de energía de los pares electrón-hueco decaigan a los niveles de oxidación y

reducción presentes en la molécula de agua, que dará inicio a la reacción química de separación, en caso de usar potenciales inadecuados la dirección preferente de la reacción no permitirá que la reacción ocurra.

Para el caso de la molécula de agua, el potencial necesario para separar los átomos es de 1.23eV, esto quiere decir que el catalizador deberá tener una brecha energética entre la banda de conducción y de valencia mayor en magnitud y las bandas situadas en valores de energía que favorezcan la reducción del hidrógeno y la oxidación del agua. Así los huecos en la superficie oxidarán la molécula de agua liberando el oxígeno molecular. En caso de no contener los niveles se podrá asistir la reacción mediante la aplicación de un potencial de referencia o mediante la modificación del electrolito, para el caso de la aplicación de un potencial de referencia, este reducirá la eficiencia efectiva real debido a la energía aplicada para la modificación del potencial.

Los estudios de fotocatalizadores han utilizado una gran variedad de materiales (Figura 6) para realizar fotólisis, dependiendo de cada material se ha intentado optimizar la brecha energética, en caso de a no contener los potenciales del agua o poseer una brecha de energía excesivamente grande, perdiendo eficiencia al no poder absorber una porción del espectro solar.

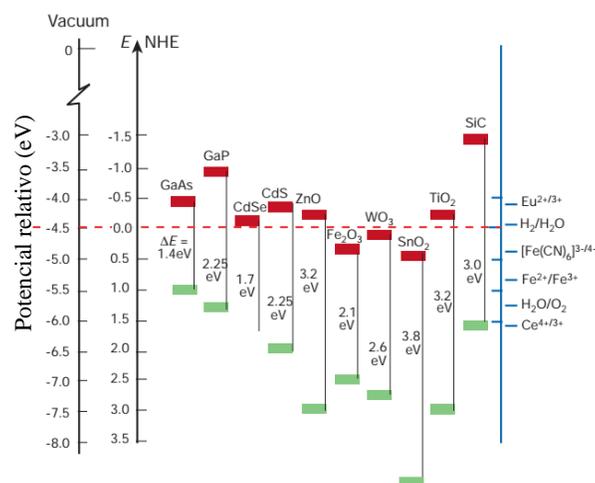


Figura 6: gráfico de los niveles de energía de distintos materiales [7], se pueden apreciar las energías de conducción y de valencia para varios semiconductores, donde se compara con los niveles de oxido-reducción del agua (H_2O/O_2 ; H_2/H_2O) con el fin de comprender las condiciones necesarias para la reacción en cada material.

2.1.1.2 Estabilidad catódica/anódica del fotocatalizador

Debido a que el electrodo fotocatalizador estará inmerso en un electrolito, además de estar expuesto a potenciales, es muy importante conocer las condiciones que pueden dañar o degradar el electrodo en los ensayos (proceso de corrosión del material). Cada material posee un potencial de reducción (E_{Red}), donde este potencial definirá si el material se oxidará o reducirá, dada la naturaleza de la fotólisis se busca que la oxidación y reducción sean de la molécula de agua y no de los electrodos, así el conjunto de electrodo fotocatalizador, contra electrodo y electrolito deberá cumplir con las condiciones de estabilidad con el fin de mantener el sistema funcionando.

Las condiciones para garantizar la estabilidad de los electrodos son mantener los potenciales de oxido-reducción del material en favor de la oxidación y reducción del agua. Esto quiere decir que el potencial de reducción de nuestro sistema tendrá que ser menor que el potencial de red-ox del hidrógeno. Al mismo tiempo que el potencial de oxidación del sistema deberá ser mayor que el potencial red-ox del agua, de otra forma nos enfrentamos a 3 casos, corrosión anódica, corrosión catódica o inestabilidad. Las condiciones de cada uno de estos casos están representadas en la Figura 7, donde se pueden observar los niveles de potenciales respectivo para cada caso.

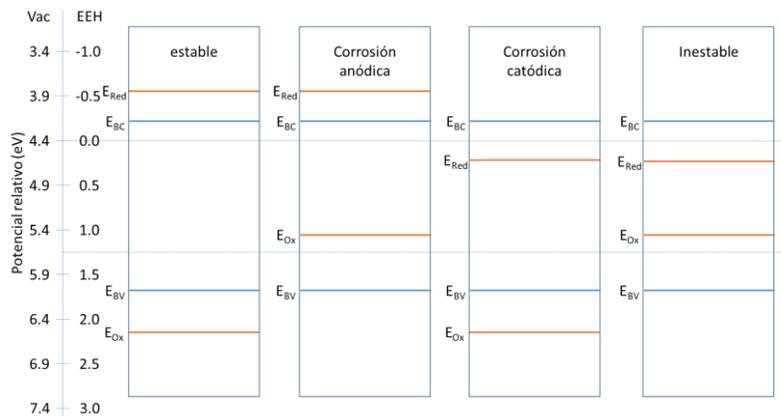


Figura 7: esquema de potenciales de oxido-reducción de los 4 casos posible de estabilidad química del sistema, para el caso estable E_{Ox} o E_{Red} están fuera del rango entre E_{BC} y E_{BV} , es decir el sistema no deberá trabajar en esos potenciales en condiciones de operación normal, en cambio para los otros casos, los potenciales E_{Ox} o E_{Red} estarán en rango de operación así oxidando y/o reduciendo uno o ambos electrodos del sistema.

Ahora teniendo en consideración que los potenciales expuestos en el electrodo estarán en energías desde la banda de valencia a la de conducción, esto acotará las

reacciones que ocurrirán dentro del sistema, entonces en el caso “estable” nos enfrentaremos que no ocurrirá oxidación ni reducción en los electrodos del sistemas, en cambio para el caso que uno de los potenciales E_{Ox} o E_{Red} estén en el rango de potenciales del sistema, hará posible la degradación del ánodo o cátodo según muestra la Figura 7, finalmente para el caso que ambos potenciales estén entre los estados del sistema implicará una inestabilidad completa, donde el electrodo espontáneamente comenzara a degradarse.

2.1.1.3 Interfaz electrolito semiconductor

Un semiconductor homogéneo posee niveles de energía bien definido en sus bandas, que en la región interna no varían. Para el caso de un potencial homogéneo y neutro, sus portadores de carga, huecos (h^+) y electrones (e^-), no presentarán una dirección preferente de movilidad. Pero el semiconductor al estar en contacto con un electrolito sus bandas se curvarán, esta curvatura dependerá de la densidad de electrones en la región de contacto cercana al electrolito, en caso de carecer o tener más electrones, las bandas de conducción (E_{BC}) y la banda de valencia (E_{BV}) se curvarán conjuntamente manteniendo la diferencia de energía en cada región observada, además de mantener el nivel energético en la interfase (Figura 8).

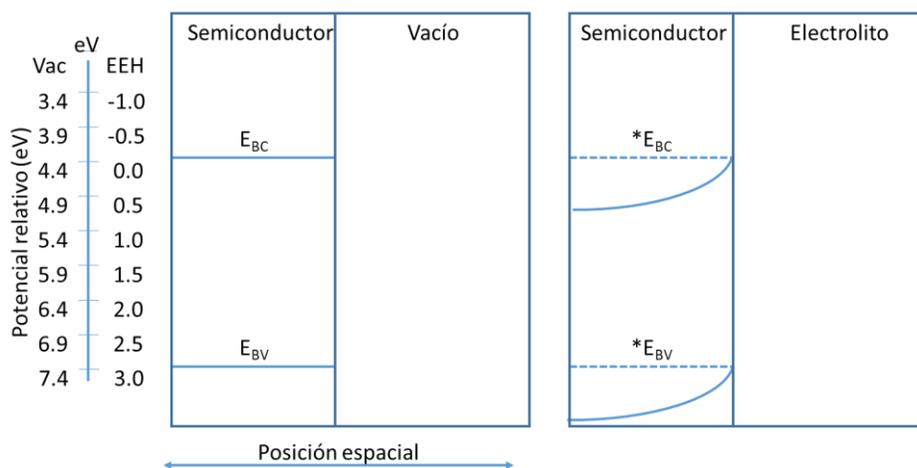


Figura 8: Esquema de bandas de un semiconductor, comparando las bandas en con y sin contacto con un electrolito, la estructura de bandas se curvará según el dominio de portadores de carga en el semiconductor y la distancia de la región de contacto con el electrolito, además se muestra las escalas de energía en vacío (Vac) y Energía de Electrodo de Hidrógeno (EEH).

Ahora la curvatura de bandas traen consigo un gran beneficio en la fotocatalisis (Figura 9) del agua, para los materiales utilizados, con más portadores de carga negativa (tipo-n), la curvatura estará a favor de ir a potenciales más altos,

entonces, esto es un beneficio, debido a que pares electrón-hueco producidos se separarán en lugar de recombinarse, mejorando la eficiencia del proceso, además la curvatura de los potenciales cercanos a la superficie del semiconductor, se encargan de movilizar los electrones a una región más lejana de la interfase semiconductor-electrolito, produciendo así una carga negativa en el contacto no acuoso del fotocatalizador, lo cual, al ser conectado a un segundo electrodo (electrodo auxiliar o contraelectrodo), este estará cargado negativamente. Además de mover los huecos a la región más próxima de la interfase semiconductor-electrolito, de esta forma se producirá un movimiento espontaneo de los portadores de carga en direcciones opuesta, así disminuyendo la recombinación al mismo tiempo de colocar los portadores de carga en las regiones deseadas.

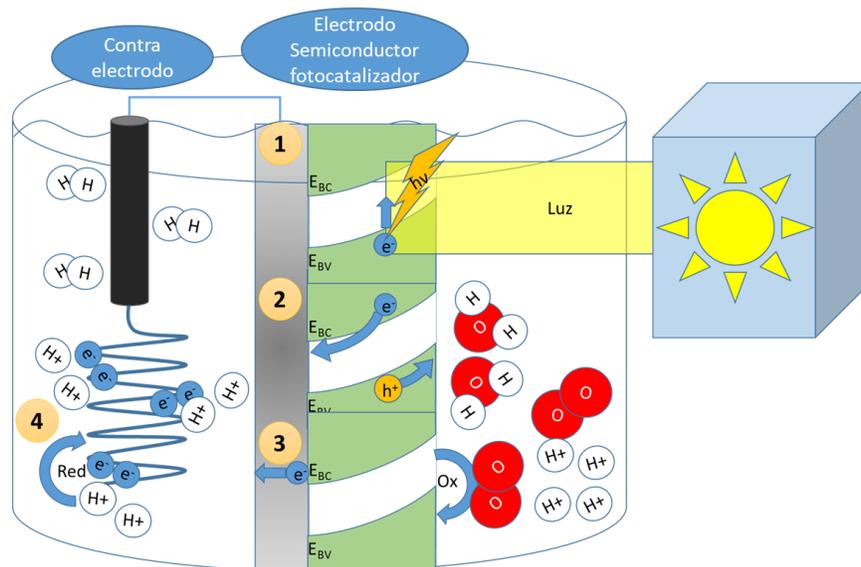
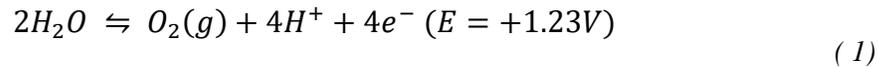


Figura 9: ilustración de bandas en interfaz semiconductor electrolito para el caso de un sistema de fotólisis del agua, donde se ilumina el electrodo fotocatalizador y ocurren 4 procesos: (1) excitación del electrón de E_{BV} a E_{BC} , (2) movimiento del electrón alejándose de la interfaz y el hueco aproximándose a la interfaz, (3) el hueco cumple la función de oxidante para la molécula de agua y el electrón carga negativamente el contra electrodo, (4) semi reacción de reducción en un electrodo de platino donde la carga negativa cumple la función de reductor.

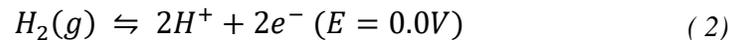
2.1.1.4 Reacción del agua en la superficie del catalizador

La primera etapa del proceso es lograr disociar los átomos de oxígeno de las moléculas de H_2O en el catalizador. Para esto es necesario la presencia de un potencial que haga el estado preferible de la molécula sea estar disociada, esto se logra con un catalizador cuyos niveles de fermi y valencia al ser excitado formen huecos de energías mayores a los potenciales de oxidación de la molécula $-1.23eV$

respectó al potencial del hidrogeno, es decir se debe aplicar una energía externa mayor a 1.23V para que el catalizador separe la molécula de agua (1).



Una vez lograda esta reacción se requiere que las condiciones del sistema mantengan un estado y que no decaiga a recombinación de la moléculas recién separadas, es decir un nivel de energía menor, gracias a la interfaz semiconductor electrolito del catalizador la separación espacial del par electrón hueco permite una movilidad preferente para que las cargas negativas se alejen de la interfaz del catalizador y para este caso se acerquen al contraelectrodo, para permitir la formación de hidrógeno gaseoso (2).



En un contexto de catalizador semiconductor, este deberá tener un nivel de energía para la banda de conducción mayor que el proceso descrito en (1), así decaerá a la reducción de la molécula de agua. Si bien con esto se logra la disociación de la molécula se deberá tener una energía de banda de valencia menor que reducción del hidrógeno (2), con el objetivo de hacer preferente la producción de hidrógeno antes que otro proceso.

2.1.2 Plasmones en superficie

Un plasmón se define como unidad cuantificable de oscilaciones coherentes de electrones libres en plasma, o mejor dicho para nuestro caso la oscilación longitudinal de volumen de densidad de cargas no localizadas en la interfaz conductor y dieléctrico producto de una excitación por luminosidad. [8]

Un plasmón en una interfaz se puede describir como una onda de superficie electromagnética no radiante, que se propaga en dirección paralela a interfaz material dieléctrico.

La resonancia de plasmones de superficie ocurre cuando se estimula las cargas disponibles en una interfaz metal noble conductor y semiconductor, donde este fenómeno dependerá de la dimensión y geometría de la interfaz. Esta puede estar en forma de película nanométrica, líneas nanométricas o conjunto

de puntos, además de la capacidad de estos de acumular carga localizada. La luz incidente que realice el fenómeno corresponde a energías superior a la frecuencia de resonancia (Figura 10). Este fenómeno de resonancia tiene como consecuencia un mecanismo adicional de absorción de iluminación para un electrodo fotocatalizador, además cambiará como serán las propiedades en superficie. [9]

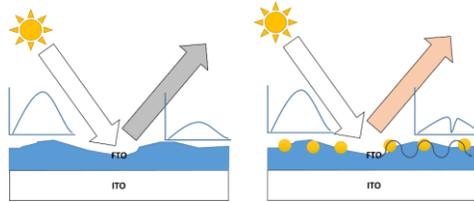


Figura 10: ilustración de como las nanopartículas de oro afectan la absorción de una superficie mediante plasmones.

3 Estado del arte y fotocatalizador propuesto

Para la fabricación de electrodos fotocatalizadores se usó como material primario la hematita (Fe_2O_3). Este material es bastante abundante, cumple con las condiciones necesarias para producir hidrógeno mediante fotocátalisis. Además, que su fabricación y modificación es posible con los recursos disponibles en el laboratorio. Este material se puede modificar sus propiedades en favor de aumentar el rendimiento y mejorar las condiciones como fotocatalizador.

De las propiedades de la hematita, la más interesante es su menor distancia entre las bandas de valencia y de conducción (2.1eV), que lo hacen muy atractivo como un fotocatalizador con eficiencia predicha del 12.4 % [10], si bien tiene asociada varias limitantes, que serán expuestas más adelante, que de ser resueltas se obtendría un fotocatalizador de bajo costo con una eficiencia considerable.

3.1 Propiedades de la hematita Fe_2O_3

La hematita tiene una separación de bandas de 2.0eV - 2.3eV [11] que en términos de longitud de onda corresponde a 620nm a 540nm respectivamente. Es decir, que, en caso de absorber completamente toda la radiación que llega a la superficie terrestre, sería convertida solo los espectros con energías mayores a 540nm. En comparación a los otros materiales catalizadores, este tendría un límite de eficiencia cercano al 13% [10]. Hay que considerar que debido a limitantes esta eficiencia es mucho menor, logrando máximos de 2~3%. De las limitantes existentes nos centraremos en 3: el potencial relativo de la reacción óxido reducción del agua, movilidad de los portadores de carga y absorbancia de espectro electromagnético. Estas limitantes se pueden controlar e incluso mejorar mediante distintos mecanismos.

3.1.1 Potencial relativo al potencial de reducción del hidrógeno

Una de las limitantes de la hematita como fotocatalizador es la posición de sus bandas respecto a los potenciales de oxido-reducción de la separación de la molécula del agua, donde el potencial de la banda de conducción es más alto que el potencial de reducción del hidrógeno. Esto trae como problema que el potencial de reducción del hidrógeno estará fuera del rango de potenciales para que el sistema pueda

producir hidrógeno. Pero al aplicar un potencial de referencia externo y cambiando a un electrolito con un pH más básico es posible visualizar producción de hidrogeno. Cabe resaltar que la aplicación de un potencial externo tiene como consecuencia la aplicación de energía externa al sistema y no es una solución definitiva al problema del potencial de conducción del electrodo.

Una posible forma de mejorar el problema del potencial de conducción del electrodo es modificarlo con materiales [9] en la superficie, con el objetivo de generar una compensación del potencial de interfaz mediante el potencial de interfaz del material catalizador, además dependiendo del material, puede mejorar la movilidad y/o generación de pares electrón-hueco al interior del catalizador.

3.1.2 Movilidad de los portadores de carga y generación de pares electrón hueco

Otro problema para resolver en la hematita es mantener una buena generación de pares electrón hueco en el sistema. A medida que se incrementa el grosor de la película de hematita, se incrementa la absorbancia, lo cual podría mejorar la cantidad de fotones absorbida. Para los recubrimientos gruesos, donde la absorbancia es alta, el material tiende a perder su eficacia como fotocatalizador. Debido a la estructura de banda de un semiconductor en contacto con un electrolito(sección 2.1.1.3) se reduce la movilidad de los portadores de carga al interior del catalizador al aumentar el grosor, teniendo como consecuencia reducción de la eficacia en que los pares electrón hueco puede movilizarse a las regiones deseadas para el proceso de oxidorreducción del agua, prefiriendo la recombinación de estos portadores de cargas.

Una de las soluciones a este problema es obtener un grosor ideal de hematita, logrando una mejor eficiencia, pero tendrá como consecuencia una absorbancia baja, permitiendo el flujo de radiación no absorbida, reduciendo así el rendimiento de electrodo fotocatalizador.

Algunos estudios [9] proponen que depósitos de algunos materiales en la superficie, benefician la movilidad de los pares electrón huecos con el fin de evitar la recombinación y mejorando la eficiencia del dispositivo.

3.1.3 Absorbancia de radiación electromagnética por la hematita

La absorbancia en la hematita es un factor importante, ya que este comportamiento nos indicará que porción del espectro será absorbida y podrá aportar en la producción de fotocorriente en el sistema. Las mediciones muestran que este material presenta una absorción dominante a aproximadamente a los 280nm a 400nm y luego decrece paulatinamente a los 550nm, para luego absorber muy poco hasta los 850nm.

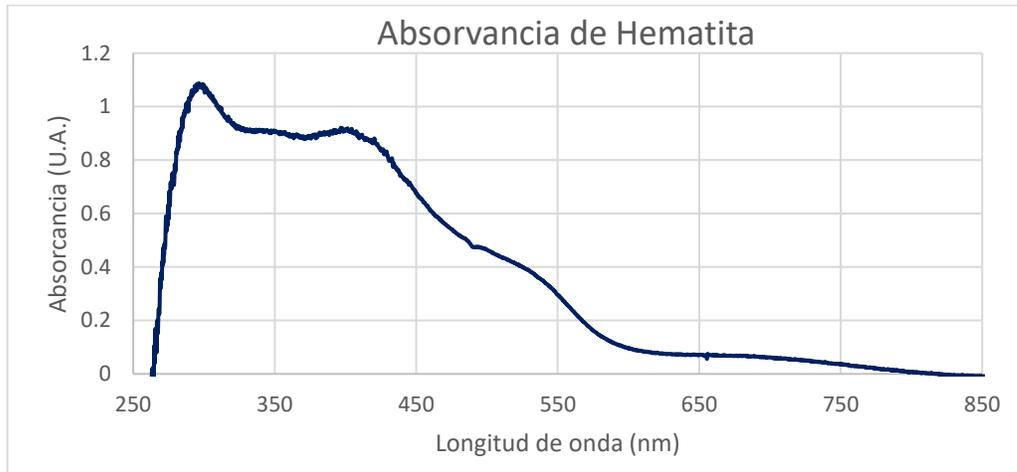


Figura 11: gráfica de absorbancia de una muestra de hematita sobre un sustrato de FTO respecto a un blanco de FTO.

En este caso la absorbancia nos indicará si hay probabilidad de formación de pares electrón-hueco en la región interior de la hematita. En el caso de la fotocorriente en hematita es interesante los estudios de longitudes de onda de energías superiores a 2.0eV -2.3eV, debido a ello, cualquier tratamiento que modifique la absorbancia del material puede tener un cambio en las propiedades como fotocatalizador. En algunos estudios [9] se propone que depósitos de oro en la superficie modifiquen la absorbancia en favor de mejorar el proceso.

3.2 Ventajas de nanopartículas de oro en la superficie del fotocatalizador

Estudios [9] indican que añadir nanopartículas de oro sobre sustratos de hematita modifican positivamente las características como fotocatalizadores. Estas harán el trabajo de mejorar la eficiencia de conversión de iluminación a corriente eléctrica para un rango determinado de longitudes de onda, además de ajustar propiedades eléctricas del electrodo fotocatalizador.

Las nanopartículas de oro sobre hematita presentan propiedades que permiten un cambio en el fotocatalizador, donde se resalta.

1. Las nanopartículas de oro conservan sus propiedades metálicas al exponerse a la atmosfera y a los electrolitos utilizados en los procesos de medición.
2. Al ser partículas metálicas en contacto con un semiconductor, produce una interfaz con capacidad de producción de plasmones de superficie (2.1.2), mejorando la absorbancia en un rango determinado de longitudes de onda.

En este trabajo se fabricaron muestras de hematita sobre sustratos de vidrio con oxido de Estaño dopado con Flúor (FTO), a las cuales se les depositó oro en pequeñas cantidades. Este proceso logró fabricar nanopartículas de oro en la superficie de la hematita, donde estas se obtuvieron con un tamaño de 5nm a 10nm, de diámetro en muestras con poco depósito y hasta más de 100nm de diámetro en muestras con un depósito mayor.

4 Elaboración de fotocatalizador

4.1 Fabricación mediante E-beam y CVD

Con el fin de realizar ensayos de electrodos fotocatalizadores es necesario fabricarlos y modificarlos, depositando distintas capas o cambiando las condiciones de fabricación. Los electrodos fotocatalizadores utilizados se fabricaron y modificaron principalmente en un evaporador por haz de electrones y un horno de deposición química de vapor (CVD).

4.1.1 Evaporador por haz de electrones

Con el fin de depositar un cierto material o fabricar sustratos se utilizó un evaporador por haz de electrones que fue implementado en el laboratorio (sección 10). Esta técnica permite evaporar una variedad de materiales mediante su fase de vapor, donde el material llegará a esa fase siendo calentado por un haz de electrones, para posteriormente ser depositada en uno o varios sustratos a la vez (Figura 12), todo ciclo de depósito debe ser en alto vacío, con el propósito de evitar contaminantes en el material.

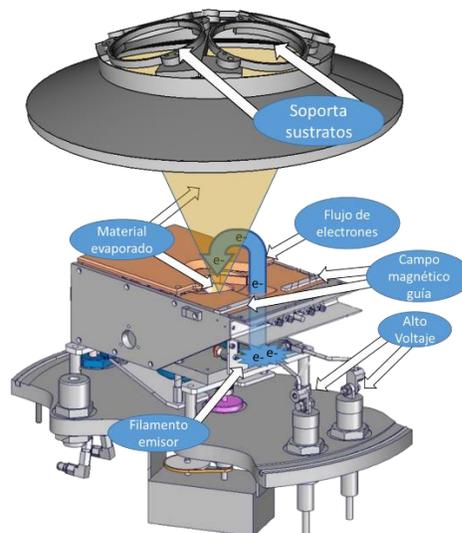


Figura 12: Esquema simple de sistema de evaporador por haz de electrones. Estando todo el sistema en vacío, una fuente de alto voltaje respecto a tierra genera un potencial de emisión de electrones al mismo tiempo que genera una gran corriente entre los extremos de un filamento de tungsteno con el fin de emitir electrones, luego estos electrones son desviados mediante un campo magnético guía formados por imanes permanentes y bobinas al interior del cañón, el flujo de electrones será guiado al material a evaporar, donde este pasará a fase gaseosa para ser depositado en los sustratos instalados. [12]

En el laboratorio se utilizó un evaporador con fuente Temescal CV-6SLX con un cañón de electrones STIH-270-2PT del mismo fabricante, Además está todo montado en un sistema de vacío marca Balzers reacondicionado.

Para el depósito de material en el evaporador, se inicia con el bombeo de la cámara mediante una bomba rotatoria de paletas y una bomba difusora de aceite, al llegar a una presión de operación de $6 * 10^{-6} Torr$ se procede a encender el filamento de emisión de electrones, junto con el sistema de guía magnético de haz y además el medidor de tasa de evaporación. Para el caso de las nanopartículas de oro, el cañón fue previamente cargado con un pocillos de grafito con oro de alta pureza, este se expuso la haz de electrones a energías inferiores a $20mA$ y $8.5kV$ para su derretimiento, luego se subió la corriente ($25mA - 30mA$) hasta que el oro se vea completamente líquido y se dejó reposar para eliminar contaminantes en el oro, una vez logrado este paso se subió la corriente paulatinamente hasta que la tasa de evaporación logro llegar a $0.2\text{\AA}/s$, luego la evaporación continuo llegar a los espesores deseados, como ejemplo $0.002k\text{\AA}(0.2nm)$, $0.004k\text{\AA}(0.4nm)$, $0.006k\text{\AA}(0.6nm)$, $0.008k\text{\AA}(0.8nm)$ y finalmente se apagó el equipo para retirar las muestras.

4.2 Deposición química de vapor (CVD)

Para fabricar las películas de hematita sobre vidrio con óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO) se utilizó un horno de deposición química de vapor. El CVD es un procedimiento de deposición basada en la descomposición de uno o más materiales precursores que se descomponen o reaccionan en un sustrato que está a una temperatura determinada. Materiales orgánicos, aleaciones metálicas, óxidos hasta elementos puros son los que se pueden depositar en un horno CVD. Una de las grandes ventajas es un bajo costo de operación, además de trabajar las muestras en una atmósfera controlada en temperatura y gases.

El sistema utilizado en el laboratorio es un CVD de presión atmosférica OTF-1200X marca MTI, donde la atmósfera al interior del tubo está controlada por un conjunto de válvulas alimentadas por gases inertes como argón o nitrógeno y gases reactivos como oxígeno. Además, el tubo es calentado por el horno, donde la temperatura de la región interior es controlada por un controlador PID. Al interior del tubo materiales precursores se difunden gaseosamente en compañía de un gas, con el fin de ser depositados en sustratos (Figura 13), con el fin de hacer reaccionar controladamente el precursor difundido u otro material se cambian las condiciones de la atmósfera exponiendo otro gas y/o otra temperatura en nuestro sistema. Finalmente, los gases y otros residuos abandonan el tubo.

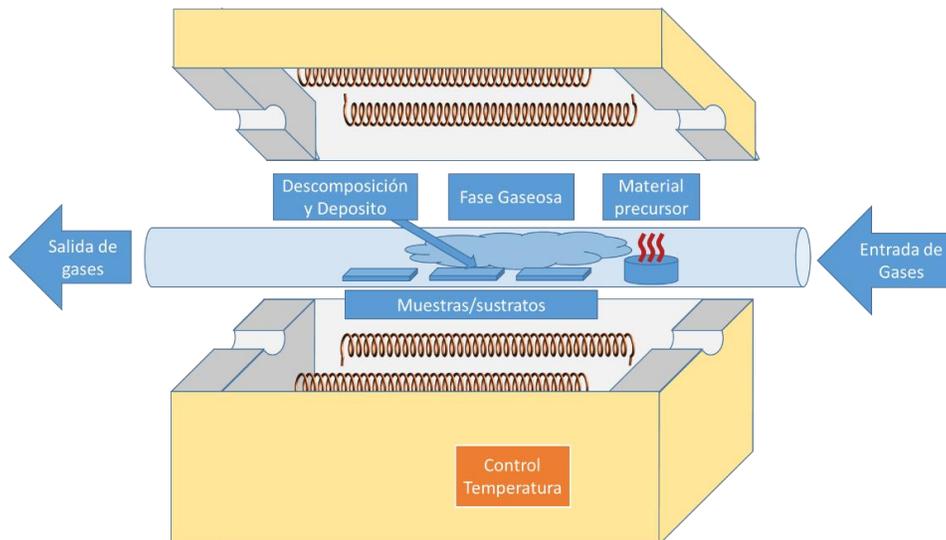


Figura 13: Esquema de funcionamiento de horno CVD, donde los gases de entrada son mezclados en un conjunto de tubería con flujos bien medidos de cada gas, el material precursor pasará a fase gaseosa y para ser depositado en los sustratos, además en un proceso posterior modificando los gases y temperatura se pueden hacer reaccionar con el material para oxidar o reducir.

4.2.1 Fabricación de electrodos con hematita

Para el caso de la hematita (Fe_2O_3) el sistema se preparó de la siguiente forma. Primero se instalan los sustratos de vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) en el tubo del horno, donde se disponen 2 muestras a distancias de 12 cm (A) y 16 cm (B) respecto al fin del horno, además de instalar un pocillo de cuarzo con precursor de Ferroceno ($(C_5H_5)_2Fe$) a 34 cm del fin del horno, cerca del inicio de la región de calor efectivo al interior del tubo. La operación del equipo se inicia con la apertura de flujo de 200 sccm gas argón en el tubo del horno, luego se fijó una temperatura en el controlador de 500 °C en una subida de 10 minutos además de cambiar el flujo de argón a 20 sccm, para luego mantener esa temperatura por 30 minutos, este procedimiento tiene como objetivo difundir el Ferroceno en la superficie de los sustratos de FTO. Luego durante 10 minutos se eleva la temperatura hasta los 550 °C y el flujo a 200 sccm de argón, para luego cambiar el gas que fluye por oxígeno a 20 sccm y mantener la temperatura por 30 minutos, esto es realizado con el objetivo de obtener como resultante en la superficie de los sustratos hematita (Fe_2O_3), ya que el Ferroceno es oxidado. Finalmente se dejó enfriar el horno con un flujo de argón para el posterior retiro de las muestras, el proceso se resume en la Figura 14.

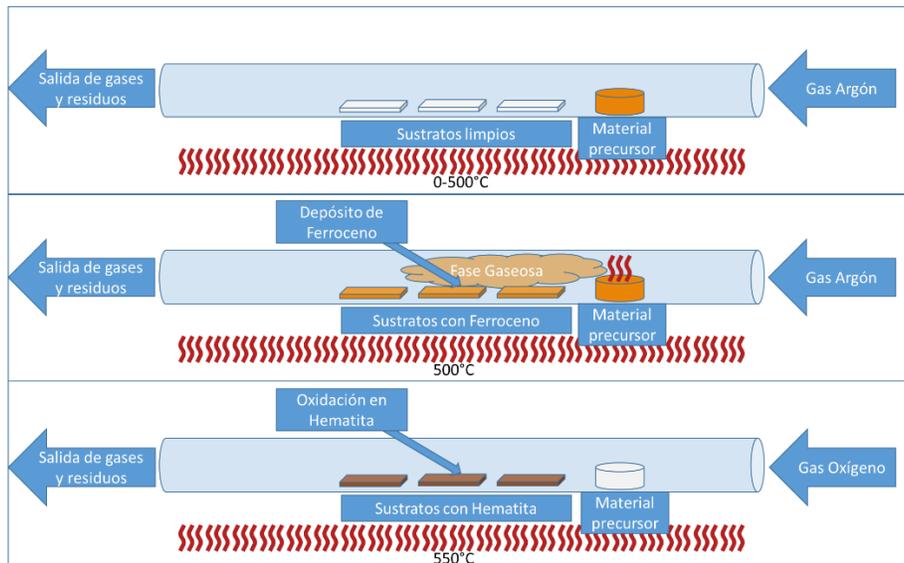


Figura 14: Esquema de procedimiento del proceso de depósito de hematita por CVD. Se puede apreciar las 3 principales etapas, la primera es simplemente calentar el horno a 500°C, la segunda es depositar el Ferroceno en los sustratos manteniendo la temperatura, y la tercera es oxidar el Ferroceno mediante oxígeno y manteniendo una temperatura de 550°C.

5 Parte Experimental

5.1 Sistema de medición de rendimiento del fotocatalizador

Con el propósito de evaluar el rendimiento de los electrodos fotocatalizadores fabricados, se realizó un montaje que permite medir la corriente producida en condiciones de iluminación solar 1.5AM y 1000 W/m^2 (medidos), expuesta a un barrido de potencial en un electrodo de referencia, donde la corriente producida se cuantifica y se compara con el potencial aplicado para obtener el rendimiento del electrodo.

El experimento consta de una celda electroquímica funcionando en conjunto a un potenciostato y un simulador solar. De esta forma se podrá evaluar fotocatalizadores con variadas bandas de conducción y de valencia. En la Figura 15 se puede apreciar el esquema experimental.

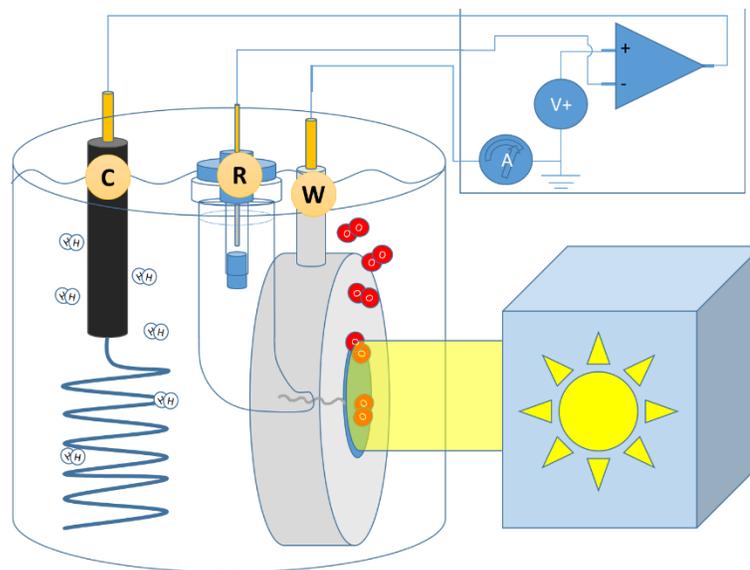


Figura 15: Esquema de celda electroquímica controlada por un potenciostato e iluminada por un simulador solar, al interior de la celda se encuentra el porta-electrodo de trabajo (W), contra electrodo de platino(C) y un electrodo de referencia de puente de cloruro de plata (R).

El fotocatalizador es montado en un porta-muestra especial que permitirá conectarse como electrodo de trabajo al potenciostato y mantener la superficie activa en contacto con el electrolito en el cual está sumergido. Además, se coloca un contra electrodo de platino, que servirá para realizar la semirreacción electroquímica en un lugar separado con el objetivo de evitar recombinación y una efectiva separación

espacial del producto de esta semirreacción. Además, se añadió un electrodo de referencia plata/ cloruro de plata con el objetivo de ser la referencia en las medidas del potencial.

Los 3 electrodos son conectados a un potenciostato EZstat-pro, equipamiento que permite establecer una tensión entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Gracias a esta característica es posible estudiar la posición energética de la reacción de hidrógeno, de esta forma se puede caracterizar el comportamiento de las muestras en un determinado rango de potencial

Las muestras son iluminadas mediante un simulador solar, equipamiento que nos permite obtener un haz de luz colimado, con un espectro de emisión muy parecido al recibido del sol (1.5AM). La lámpara utilizada es una 6255 150w xenón, alimentada por una fuente Arc Lamp Power Supply 69907 toda marca Oriel Instruments.

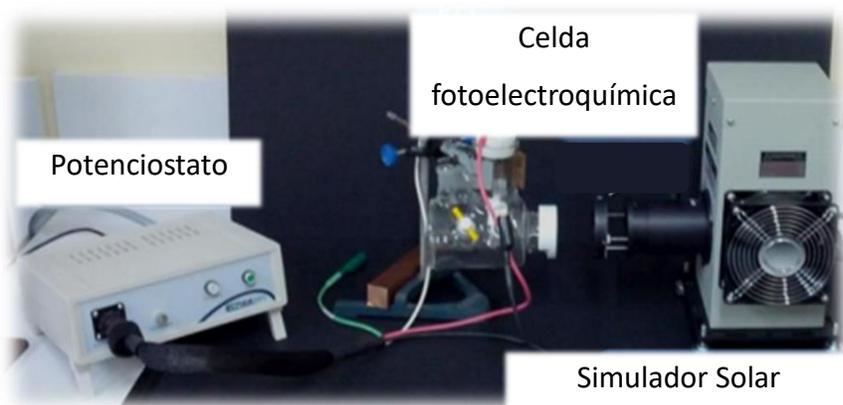


Figura 16: Sistema utilizado en el laboratorio para medición de capacidad del fotocatalizador.

Con el montaje anterior se logró medir la corriente circulante en el circuito en función del barrido de voltaje en condiciones de oscuridad e iluminación. De acuerdo con estos datos se puede obtener la corriente del fotocatalizador y el potencial para el caso de fotocatalizadores que necesiten un desplazamiento de potencial para que el proceso ocurra. A continuación, se muestra un ejemplo de medición en una muestra de hematita.

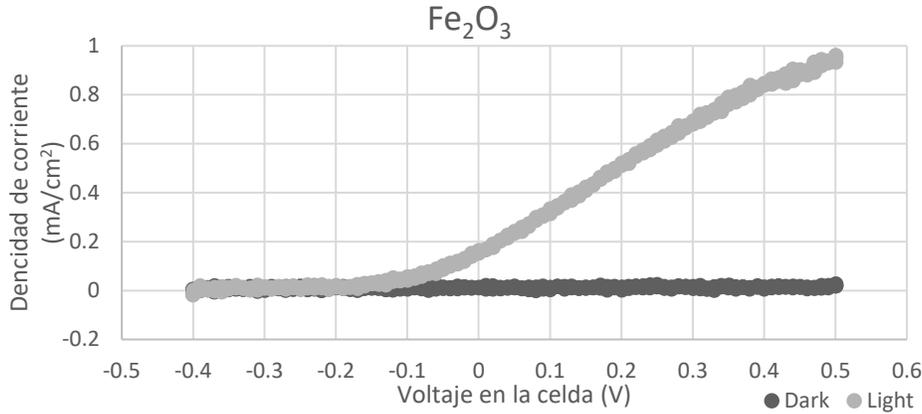


Figura 17: Gráfico de datos entregados por el sistema.

Como se puede apreciar en el gráfico (Figura 17) se puede comparar la corriente circulante en la celda en situación de iluminación y oscuridad, además se puede ver la reacción del fotocatalizador para cada voltaje sometido en la celda, indicando una dependencia de esta reacción para cada voltaje.

5.2 Medición de eficiencia de conversión energética a hidrógeno y potencial de referencia de máxima eficiencia

Para poder obtener la eficiencia energética del procedimiento de conversión de energía lumínica a energía almacenada en forma de hidrógeno y el potencial de máxima eficiencia, se inició por considerar la relación entre el flujo lumínico en el fotocatalizador ($F_{luminoso}$) y la energía convertida final en la celda del área transversal del $F_{luminoso}$. La energía obtenida en el fotocatalizador se obtiene a partir de la densidad de corriente ($j_{catalizador}$) medida y el potencial termodinámico necesario para la descomposición del agua (V_0) que está respecto al potencial de referencia del hidrógeno.

$$eff = \frac{j_{catalizador} V_0}{F_{luminoso}}$$

Donde $F_{luminoso}$ está expresado en mW/cm^2 , $j_{catalizador}$ está en mA/cm^2 y V_0 en *Volts*, Para el caso de la fotólisis del agua V_0 es de 1.23 V. Gracias a la utilización de un electrodo de referencia conectado al potenciostato se pudo aplicar un potencial en el electrodo de referencia ($V_{referencia}$). Esté permitió la utilización de varios catalizadores con un potencial entre bandas mayor que 1.23 eV pero que sus bandas de valencia y conducción no se encuentran en el rango óptimo de potencial

relativo a la descomposición de la molécula de agua. Para el cálculo de la eficiencia se deberá considerar el aporte energético de $V_{referencia}$ en referencia al potencial de circuito abierto entre los electrodos de trabajo y de referencia ($V_{c. abierto}$), así $V_{aplicado} = V_{referencia} - V_{c. abierto}$, de esta forma el potencial se expresará como $V = V_0 - |V_{aplicado}|$. Llegando a expresar la eficiencia de la siguiente forma.

$$eff = \frac{j_{catalizador}V}{F_{luminoso}} = \frac{j_{catalizador}(V_0 - |V_{referencia} - V_{c. abierto}|)}{F_{luminoso}}$$

De esta forma se puede obtener una expresión, para el cálculo directo de la eficiencia para cada $V_{referencia}$ en la celda. Además, nos permitirá observar cómo se comporta la eficiencia en cada $V_{referencia}$, permitiendo comparar el comportamiento en cada muestra según potencial y no solo en eficiencia final.

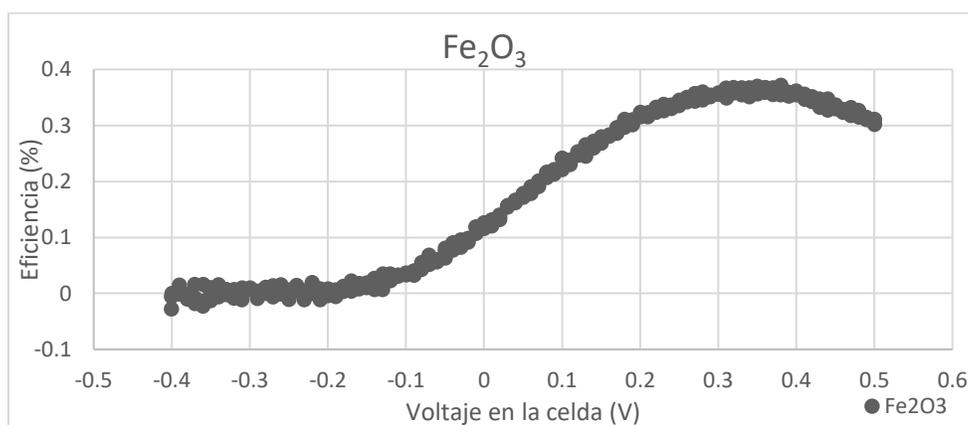


Figura 18: Gráfico de eficiencia de proceso de fotólisis del agua para un barrido de voltaje.

Como se puede apreciar en el gráfico (Figura 18) la eficiencia en esta muestra varía según el potencial aplicado, donde se puede identificar el potencial de mayor eficiencia, que para este caso se encuentra entre 0.3 V y 0.4 V. Además, permitió comparar muestras parecidas o con distintos procesos como se ve afectado el potencial y la eficiencia según el tratamiento que tuvo esta.

5.3 Medición de absorbancia UV-VIS

Para poder estudiar la absorbancia de los electrodos fabricados se utilizó un sistema basado en un espectrómetro Ocean Optics HR4000 UV-VIS, y una lampara DH-2000-BAL del mismo fabricante.

Para realizar las mediciones se utilizaron 2 fibras ópticas. La muestra se coloca entre las fibras de luz de la lampara y la entrada del espectrómetro, así, ejecutando en el programa, la rutina de absorbancia y fijando una medición de un espectro de referencia sin muestra, se puede obtener la absorbancia de cada muestra. En este caso se utilizó un tiempo de exposición de 400 ms y 300 repeticiones, con el fin de obtener una buena señal.

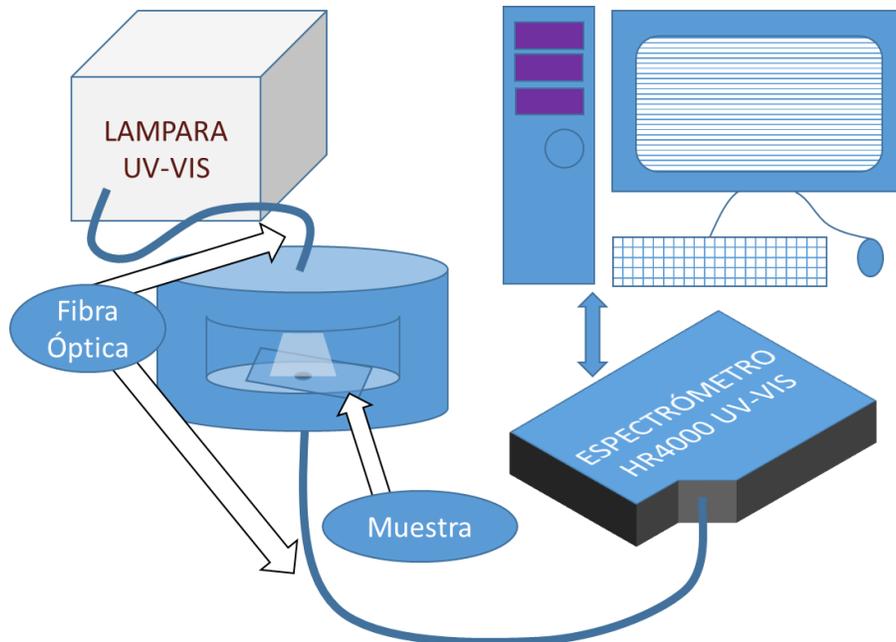


Figura 19: sistema de medición de absorbancia de muestras pequeñas, la muestra se monta en un soporte que se interpone entre la fibra óptica de la lampara y la del espectrómetro, el espectrómetro se encuentra conectado a una computadora para obtener los datos.

5.4 Adquisición de Resultados IPCE

Con el fin de obtener “eficiencia de fotón a electrón convertido” (IPCE), se utilizó la misma metodología presentada anteriormente (sección 5.1), con la adición de un monocromador. El mecanismo realizó una medición de eficiencia por cada longitud de onda guiada por el monocromador. Obteniendo así, datos de eficiencia de conversión para cada una de las longitudes de onda.

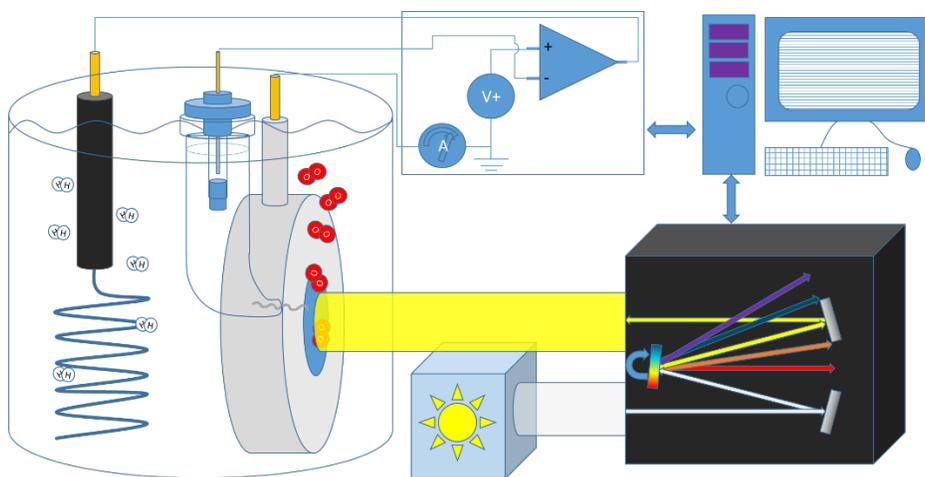


Figura 20: esquema de conexiones entre los distintos instrumentos para lograr la medición deseada. Donde se esta el submódulo de radiación monocromática, celda electroquímica y un computador que unifica el sistema.

El software de control es un programa personalizado en LabView que controla el monocromador en distintas funciones, el cual se le añadió un módulo que permite realizar las mediciones de fotocorriente con el potencióstato EzStat-pro por cada longitud de onda configurada de forma continua. Además, se realizó inmediatamente los gráficos de eficiencia máxima, potencial de máxima eficiencia y corriente máxima, todos en función de longitud de onda.

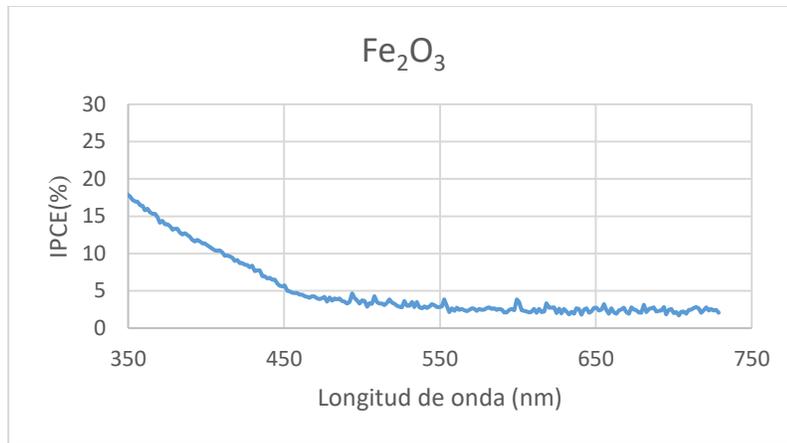


Figura 21: Gráfico resultante de medición de eficiencia cuántica de las muestras de fotocatalisis. Donde se puede observar la corriente máxima obtenida en cada medición en la longitud de onda determinada en la medición.

5.5 Análisis computacional de imágenes SEM

Con el propósito de obtener la distribución de tamaño de nanopartículas de las muestras, se utilizó un software de libre acceso “ImageJ” donde se realizaron un conjunto de instrucciones con el fin de analizar la distribución de tamaños de partículas.

En primer lugar, se importó el conjunto de imágenes correspondiente a todas las muestras mediante el método “Drag and Drop” del conjunto de imágenes a la ventana del programa “IMAGEJ.exe”, Luego se formó un “STACK” de imágenes a través de la instrucción “Image → Stacks → Images to Stack”.

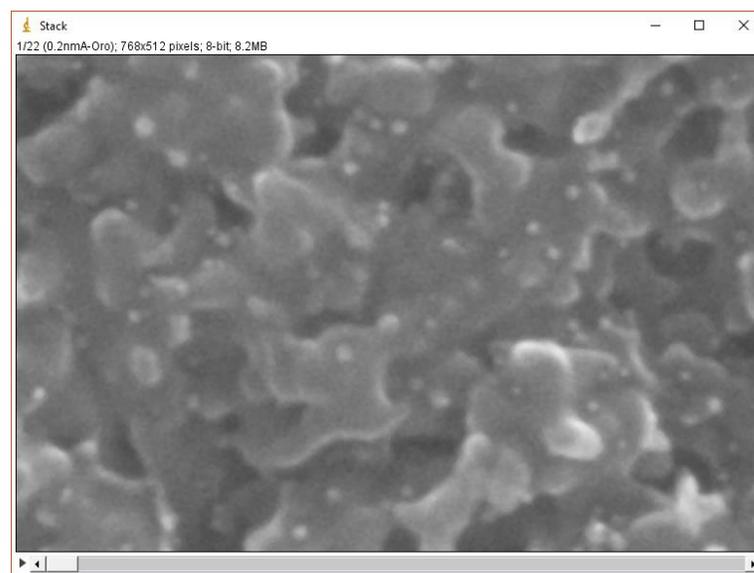


Figura 22: Primera imagen SEM del “Stack” donde se aprecia estructura de hematita y nanopartículas de oro.

Al conjunto de imágenes se les realizó un filtro Mediano mediante la ejecución “Process → Filters → Median”, se utilizó el parámetro de radio 2.0, aplicando al “Stack” y se repitió 3 veces, Luego se realizó un respaldo del conjunto de imágenes con nombre de “Stack Filtrado”.

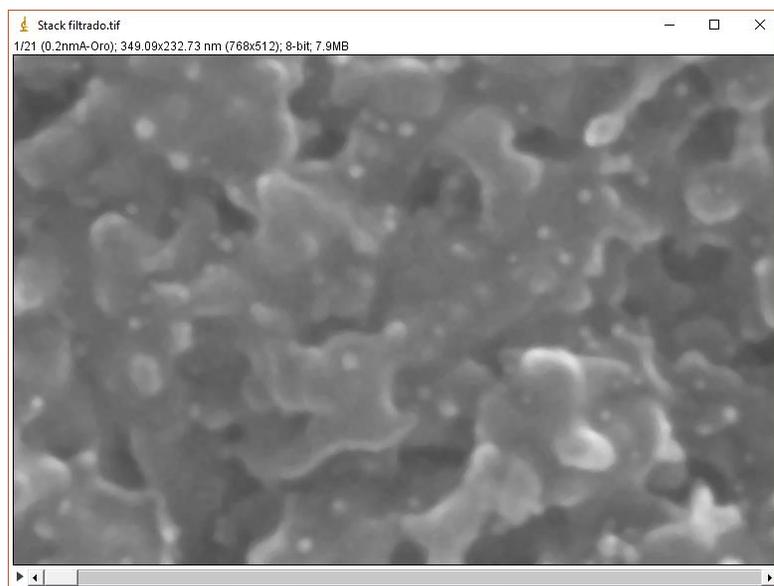


Figura 23: Primera imagen SEM del “Stack” con filtro mediano R:2,3 veces.

En un paso siguiente se realizó segmentación binaria de área local, es decir que la segmentación binaria respondió a un algoritmo y parámetros de conversión binaria según cada área de la imagen y no con la imagen completa, esto se realizó mediante la instrucción “Image → Adjust → Auto Local Threshold” con el método “Median” radio 15 parámetro 1 = 0 y parámetro 2 = 0 y marcando “Stack”, resultando así en una máscara binaria de trabajo.

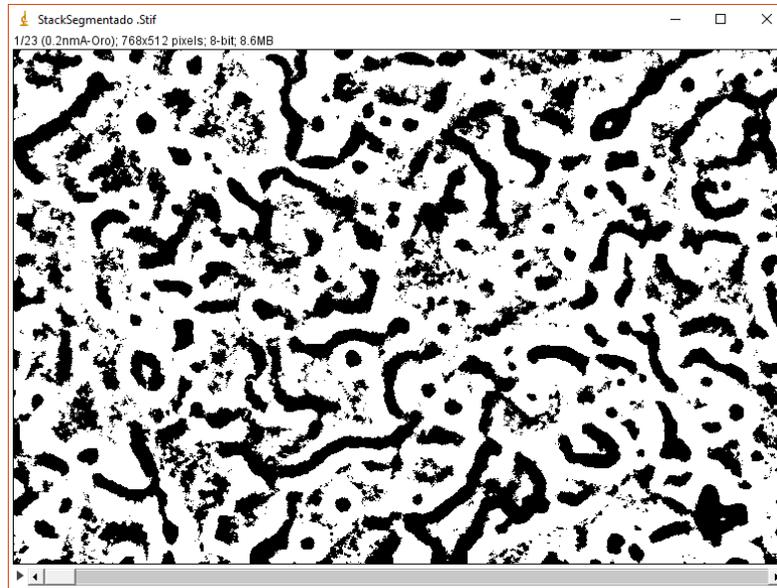


Figura 24: Primera imagen SEM del “Stack” segmentada a blanco y negro mediante algoritmos.

Posteriormente se filtró los objetos según su “circularidad” y tamaño mediante la instrucción “Analyze → Analyze Particles” donde los parámetros seleccionados son tamaño de objetos de mayores a 25 píxeles, circularidad entre 0.50 y 1.00 (donde “Circularidad = $4\pi * Area * Perímetro^{-2}$ ” de un objeto), que muestre las máscaras, resultados, vaciar resultados anteriores, resumen e incluya hoyos.

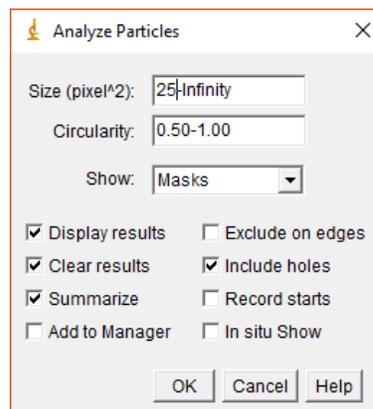


Figura 25: Ventana de opciones de Análisis de Partículas del programa.

Resultando así máscaras que representan en color negro las nanopartículas de oro y en blanco el resto del área.

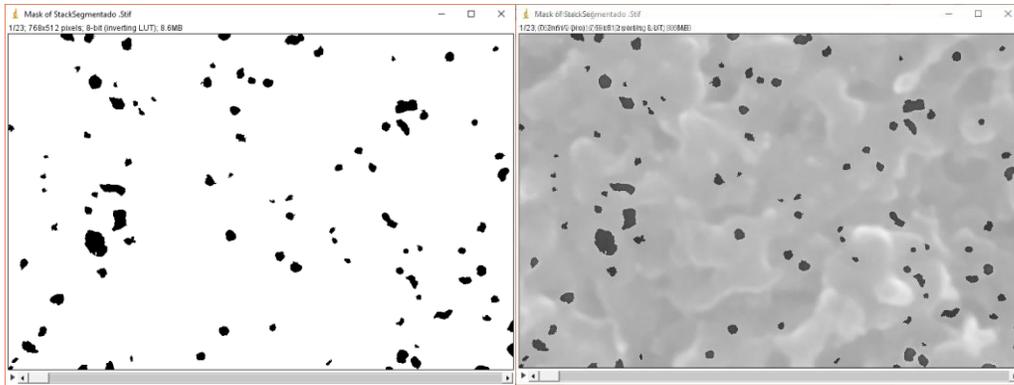


Figura 26: Resultado de mascara que representan las nanopartículas de oro y comparada con la imagen original.

Luego se procedió a usar la herramienta brocha, con el fin de eliminar el manualmente falsos positivos y falsos negativos en cada una de las imágenes del “Stack”.

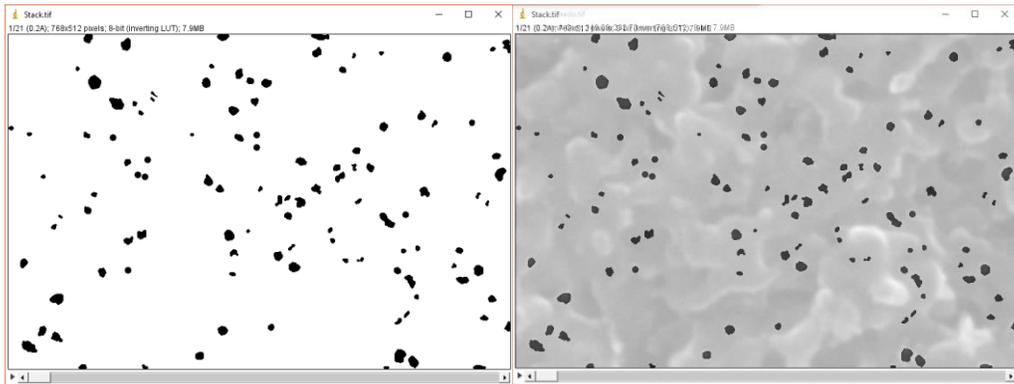


Figura 27: Resultado de mascara después de limpieza manual.

Finalmente se procede a realizar un análisis computacional “Analyze → Analyze Particles” donde los parámetros seleccionados son tamaño de objetos de mayores a 0 pixeles, circularidad entre 0.00 y 1.00, que muestre las máscaras, resultados, limpie resultados, resumen e incluya hoyos, esto con el fin de obtener los tamaños de partículas y el área de cobertura en la ventana resumen.

Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area
0.2A	111	2443.399	22.013	3.118
0.2B	105	2284.957	21.761	2.916
0.4A	215	4096.181	19.052	5.227
0.4B	139	3651.148	26.267	4.659
0.6A	400	8393.455	20.984	10.710
0.6B	356	7070.910	19.862	9.023
0.6B2	401	8961.057	22.347	11.435
0.8A	375	8440.290	22.507	10.770
0.8B	512	11136.599	21.751	14.211
1.0A	351	7770.448	22.138	9.915
1.0B	685	16277.503	23.763	20.771
1.2A	482	14325.375	29.721	18.280
1.2B	643	15573.780	24.220	19.873
1.4A	528	14887.795	28.197	18.997

Figura 28: Resumen de resultados de los análisis de tamaño de nanopartículas, en nombre de muestra, cantidad de nanopartículas vistas, área ocupada por las nanopartículas (nm²), el tamaño medio (nm²) y el porcentaje de nano partículas respecto al resto de la muestra.

6 Resultados

Mediante la metodología expresada en la sección 4 se fabricaron varios grupos de muestras, se inició por el proceso de deposición química de vapor, logrando fabricar varios electrodos con la misma metodología, así, se obtuvo grupos de muestras de hematita sobre vidrio con oxido de estaño dopado con flúor (FTO), donde el espesor del recubrimiento de hematita se encontró en un rango acotado, esto nos permitió utilizarlo como fotocatalizador. Además, se realizó un recubrimiento de nanopartículas de oro en la superficie mediante el evaporador e-beam.

Cada ensayo consistió en 2 muestras, ambas con las mismas condiciones de recubrimiento de hematita, donde solo una de ellas se modificó con nanopartículas de oro. Cada grupo de muestras tuvieron distintas cantidades de recubrimiento de oro, obteniendo así, distintas configuraciones de nanopartículas de oro, pasa así, comparar el fenómeno ocasionado por el oro. Las muestras fueron caracterizadas por absorbancia UV-Visible, micrografía SEM, fotocorriente bajo iluminación solar y eficiencia de conversión de fotón a electrón (IPCE).

Las muestras están en 2 grupos, llamados *A* y *B*, las muestras *A* son aquellas muestras que fueron recubiertas con hematita (sección 4.2) en la posición 12cm, respecto al término del horno CVD, donde estas tienen logran un espesor mayor al resto de las posiciones, en cambio las muestras *B* son aquellas muestras que fueron recubiertas con hematita en la posición 16 cm respecto al término del horno CVD. Los pares de muestras serán llamados por la cantidad de oro a la muestra modificada, donde la muestra sin modificación con oro es llamada “*control*” y con nanopartículas de oro “*con oro*”. Las cantidades de oro utilizadas en esta investigación corresponden al espesor indicado en el control de depósito del evaporador e-beam (sección 4.1) en unidades de nanómetro (nm), todas estas muestras están mostradas en forma de matriz en la Tabla 29.

	0.2nm de oro	0.4nm de oro	0.6nm de oro	0.8nm de oro
Control A	0.2nm Control A	0.4nm Control A	0.6nm Control A	0.8nm Control A
Con Oro A	0.2nm Con Oro A	0.4nm Con Oro A	0.6nm Con Oro A	0.8nm Con Oro A
Control B	0.2nm Control B	0.4nm Control B	0.6nm Control B	0.8nm Control B
Con oro B	0.2nm Con oro B	0.4nm Con oro B	0.6nm Con oro B	0.8nm Con oro B
	1.0nm de oro	1.2nm de oro	1.4nm de oro	1.6nm de oro
Control A	1.0nm Control A	1.2nm Control A	1.4nm Control A	1.6nm Control A
Con Oro A	1.0nm Con Oro A	1.2nm Con Oro A	1.4nm Con Oro A	1.6nm Con Oro A
Control B	1.0nm Control B	1.2nm Control B	1.4nm Control B	1.6nm Control B
Con oro B	1.0nm Con oro B	1.2nm Con oro B	1.4nm Con oro B	1.6nm Con oro B
	2.5nm de oro	5.0nm de oro	10.0nm de oro	20.0nm de oro
Control A	2.5nm Control A	-	10.0nm Control A	-
Con Oro A	2.5nm Con Oro A	-	10.0nm Con Oro A	-
Control B	-	5.0nm Control B	-	20.0nm Control B
Con oro B	-	5.0nm Con oro B	-	20.0nm Con oro B

Tabla 29: Tabla de el nombre de todas las muestras, mostrando las características de comparación principales

6.1 Absorbancia UV-Visible

A cada una de las muestras se caracterizaron mediante absorbancia UV-Visible (sección 5.3), esto con el fin de poder caracterizar los niveles de energía de absorción y poder visualizar el cambio debido a las nanopartículas de oro.

Para las muestras del grupo A tenemos.

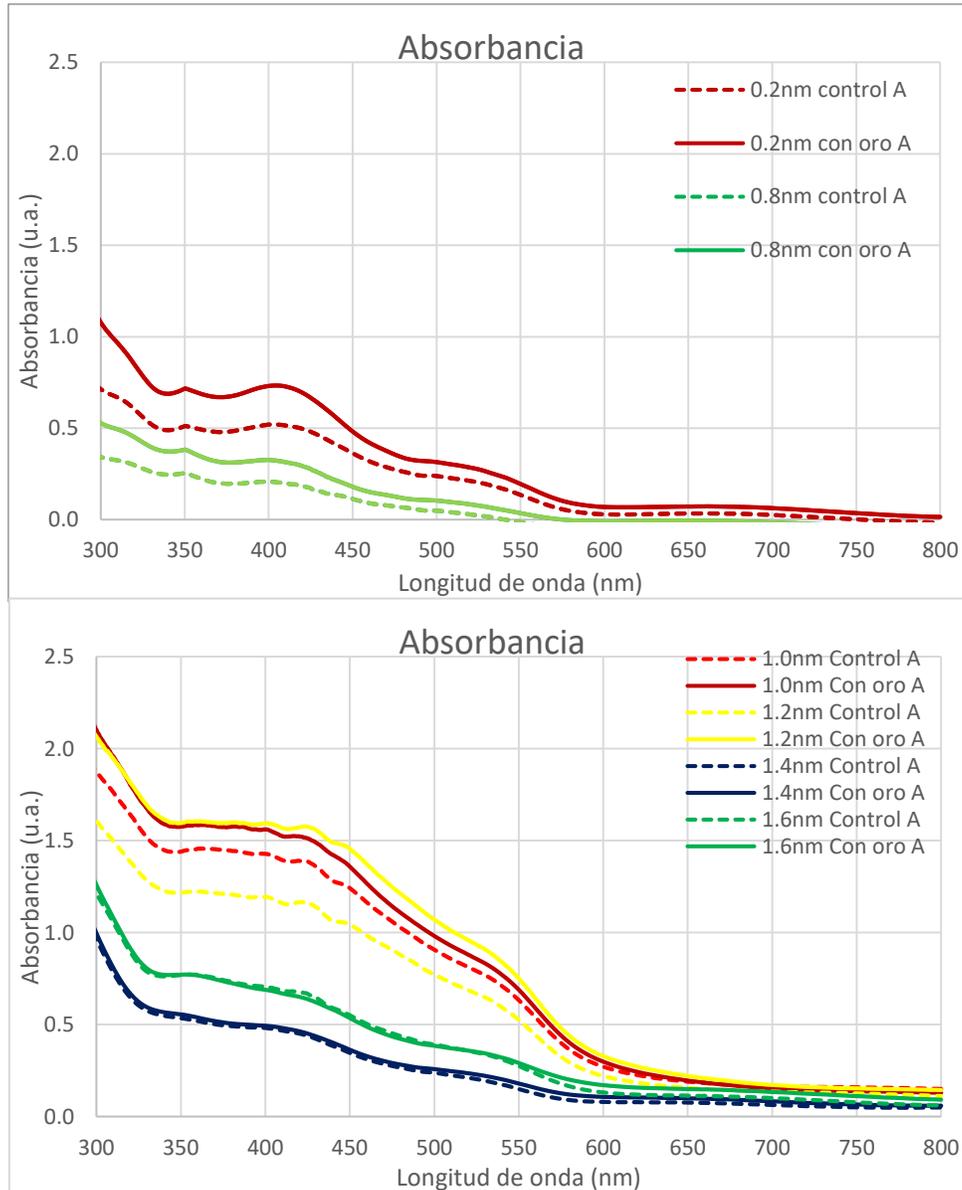


Figura 30: Gráficos de absorbancia UV-Vis en muestras del grupo A de 0.2nm a 1.6nm de depósito de oro, se puede observar el cambio de absorbancia gracias a las nanopartículas de oro, Observación: el grosor de la hematita no es igual para todas las muestras, pero si entre parejas de muestras.

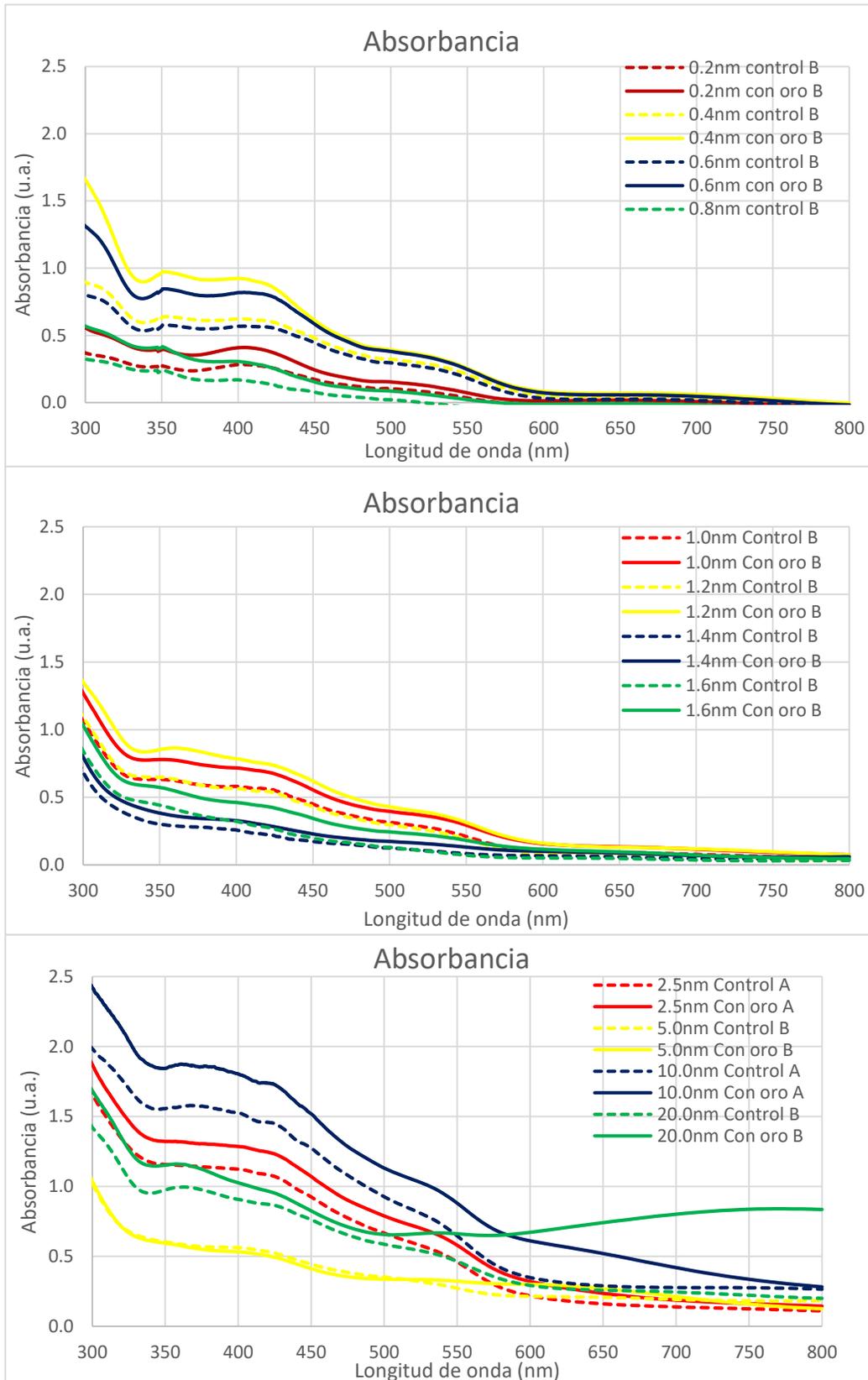


Figura 31: Gráficos de absorbancia UV-Vis en muestras del grupo B de 0.2nm a 1.6nm y muestras del grupo A y B de 2.5nm a 20.0nm de depósito de oro, se puede observar el cambio de absorbancia gracias a las nanopartículas de oro, Observación: el grosor de la hematita no es igual para todas las muestras.

6.2 Caracterización de espesor de hematita mediante absorbancia UV-Vis y micrografía SEM

Con el fin de obtener una aproximación del espesor de la hematita, se midieron los espesores por imágenes SEM (Figura 32) de algunas de las muestras de hematita y mediante extrapolación con la absorbancia UV-Vis, se obtuvieron el resto de los espesores esperados mostrados en la Tabla 33.

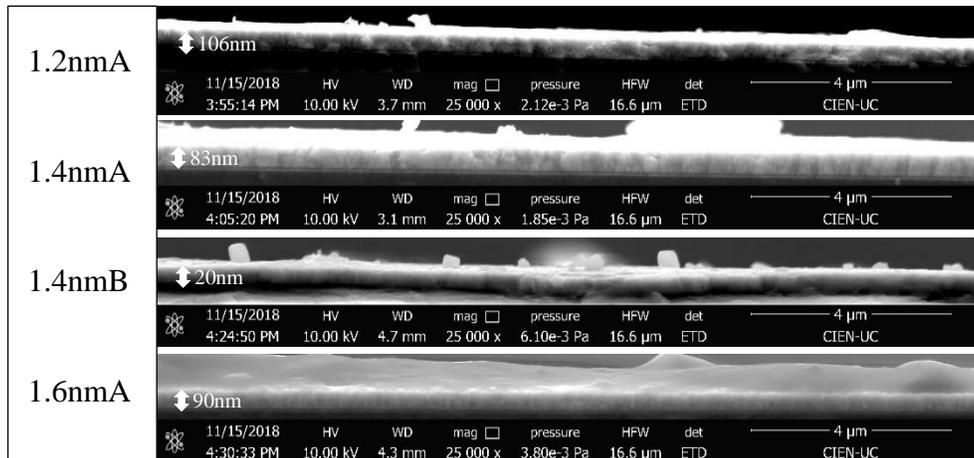


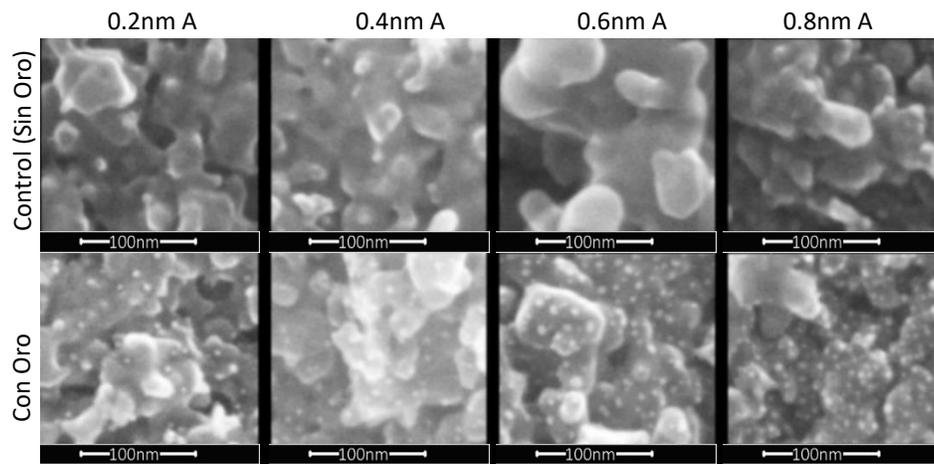
Figura 32: Imágenes SEM para medición de espesor de muestras de hematita

0.2nm control A	70 nm	0.2nm control B	36 nm
0.4nm control A	100 nm	0.4nm control B	80 nm
0.6nm control A	95 nm	0.6nm control B	74 nm
0.8nm control A	19 nm	0.8nm control B	8 nm
1.0nm Control A	125 nm	1.0nm Control B	76 nm
1.2nm Control A	115 nm	1.2nm Control B	74 nm
1.4nm Control A	65 nm	1.4nm Control B	31 nm
1.6nm Control A	86 nm	1.6nm Control B	43 nm
2.5nm Control A	112 nm	5.0nm Control B	74 nm
10.0nm Control A	129 nm	20.0nm Control B	100 nm

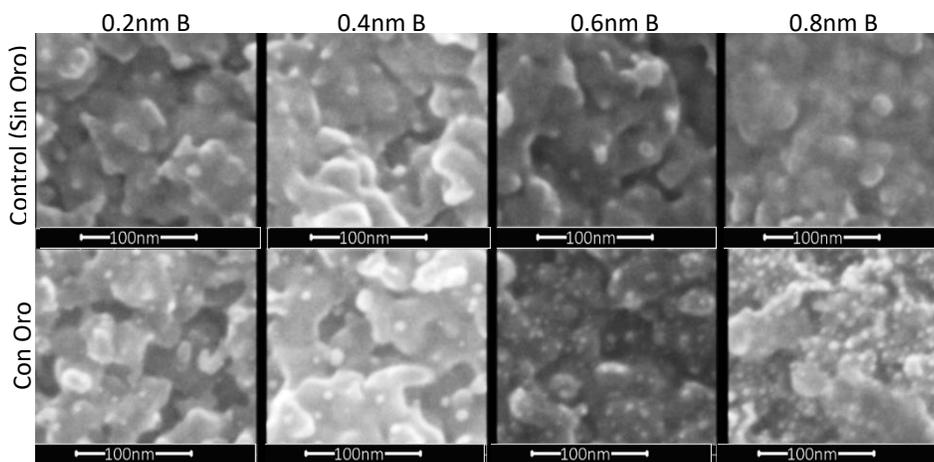
Tabla 33: Tabla de espesores aproximados de las muestras de hematita de control.

6.3 Microscopia SEM

Con el fin de poder visualizar los recubrimientos de nanopartículas de oro, se realizó microscopia SEM al conjunto de muestras, además nos permite tener una visualización de la distribución de las nanopartículas sobre la hematita.



Nanopartículas de tamaño entre 5nm a 10nm



Nanopartículas de tamaño entre 5nm a 10nm

Figura 34: Imágenes SEM de muestras del grupo A y B de 0.2nm a 0.8nm de control en contraste con su análoga con nanopartículas de oro, se puede observar las nanopartículas de oro.

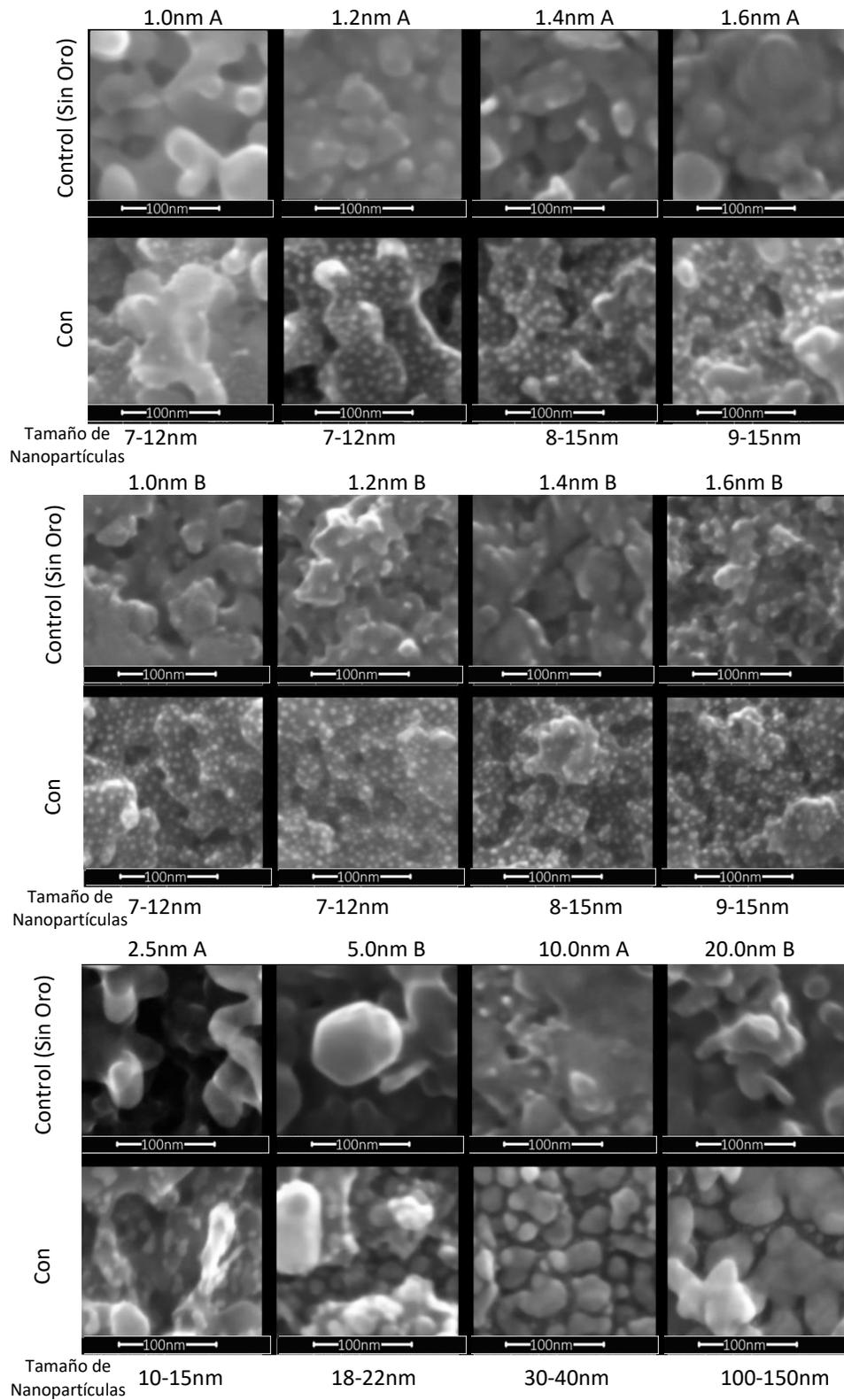


Figura 35: Imágenes SEM de muestras del grupo A y B de 1.0nm a 20.0nm de control en contraste con su andóga con nanopartículas de oro, se puede observar las nanopartículas de oro.

6.4 Fotocorriente

Los electrodos fotocatalizadores fabricados fueron caracterizados midiendo su rendimiento bajo iluminación solar (Sección 4), cada grafico se compara la muestra de control con su par con nanopartículas de oro.

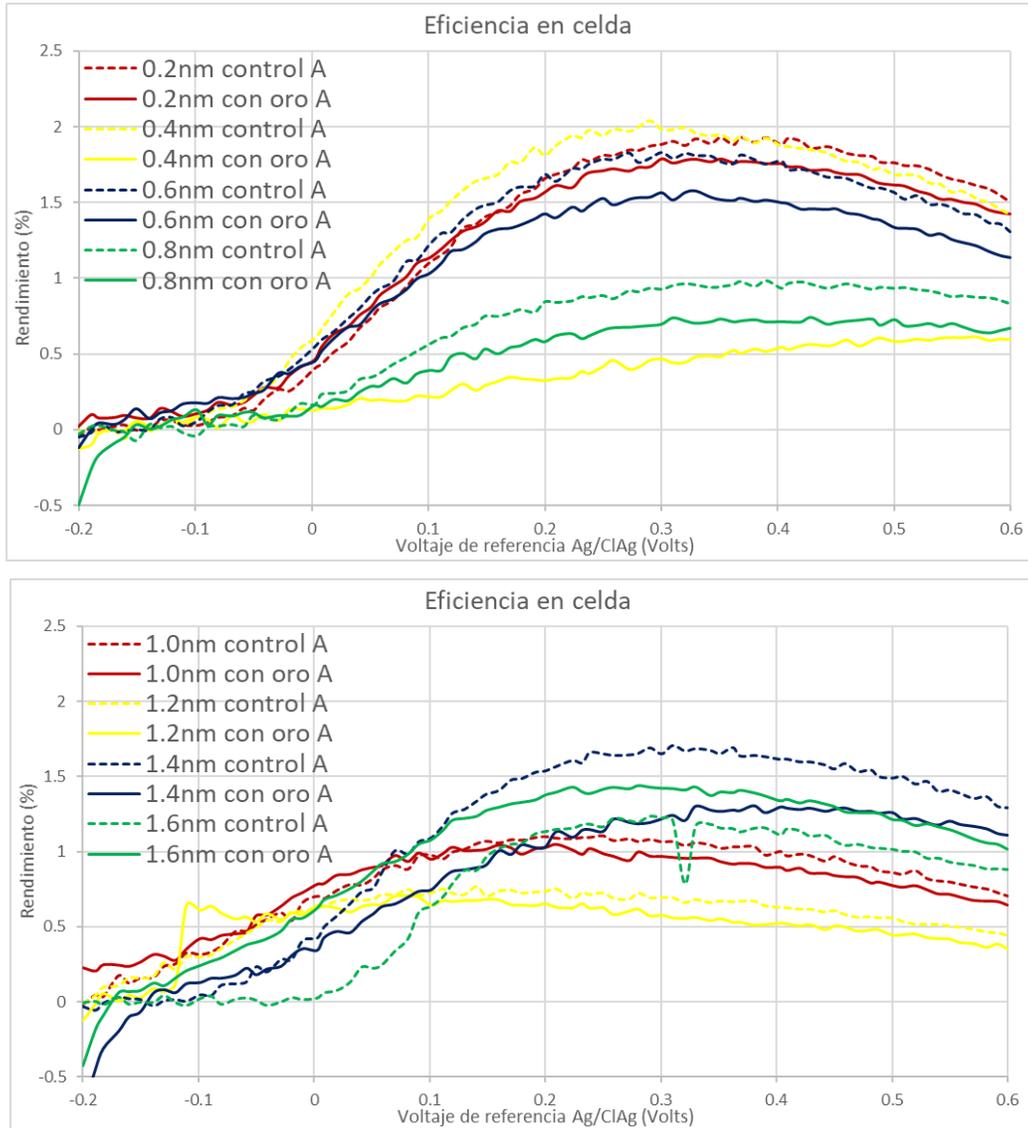


Figura 36: graficas de eficiencia de fotocatalizador en un simulador solar para las muestras del grupo A de 0.2nm a 1.6nm de oro y sus respectivas muestras de control.

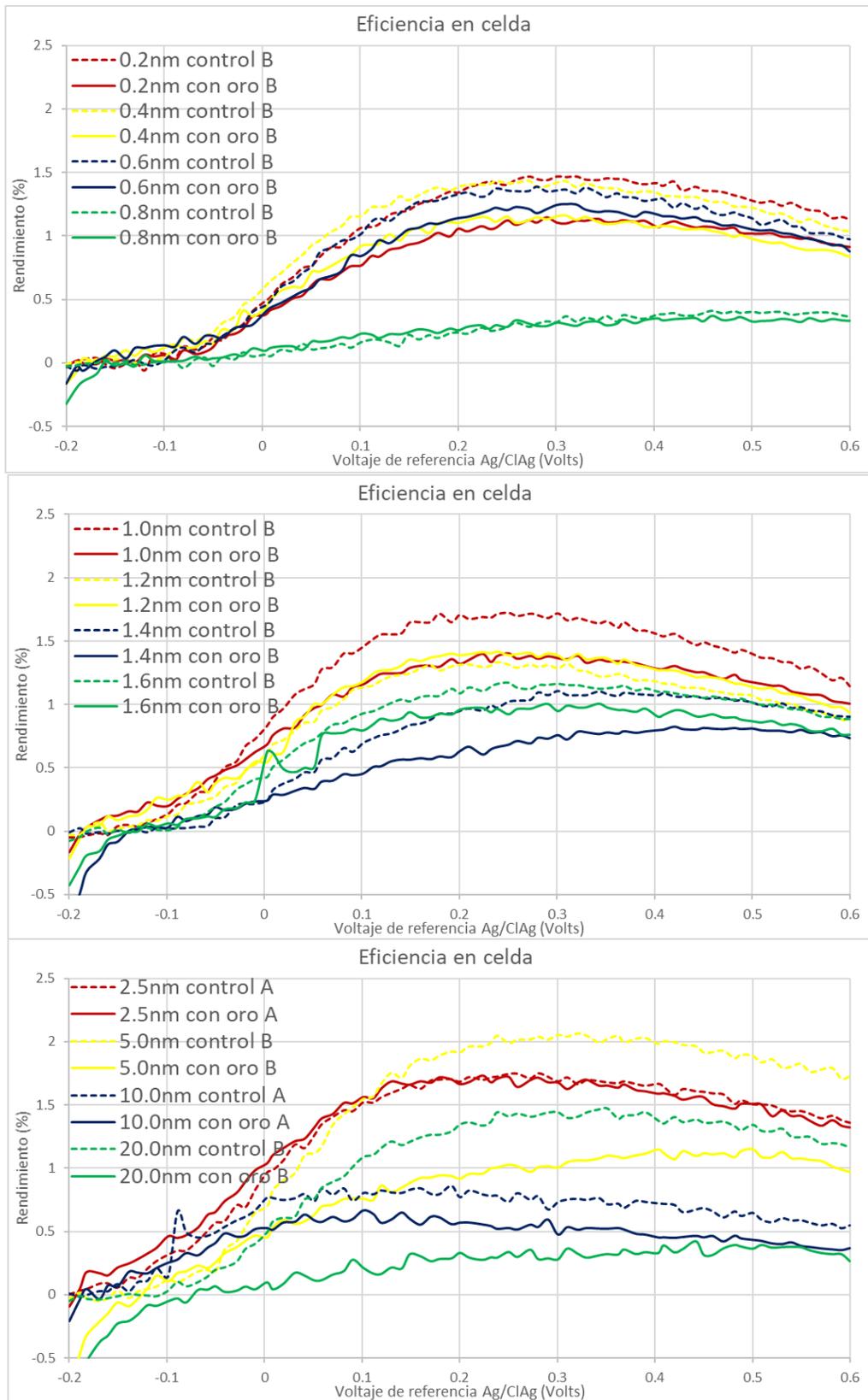


Figura 37: graficas de eficiencia de fotocatalizador en un simulador solar para las muestras del grupo A y B de 0.2nm a 20.0nm de oro y sus respectivas muestras de control.

6.5 IPCE

Con el fin de resolver la finalidad de las nanopartículas, se realizó medición de eficiencia de conversión de fotón a electrón (IPCE) (sección 5.4), donde cada medición consistió en varias mediciones de rendimiento para cada longitud de onda, para así, cada medición presentada se comparó cada muestra con oro y su control.

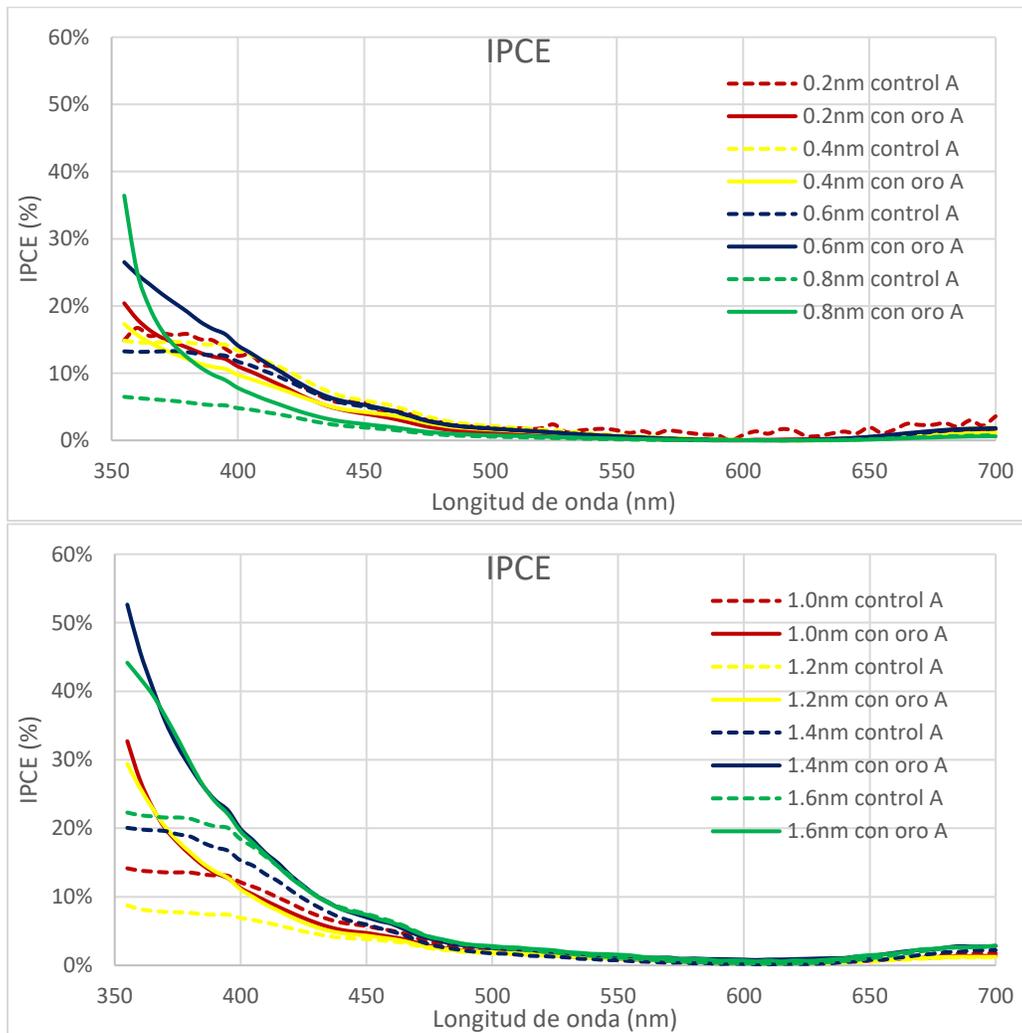


Figura 38: Gráficos de resultados IPCE para el grupo A de 0.2nm a 1.6nm.

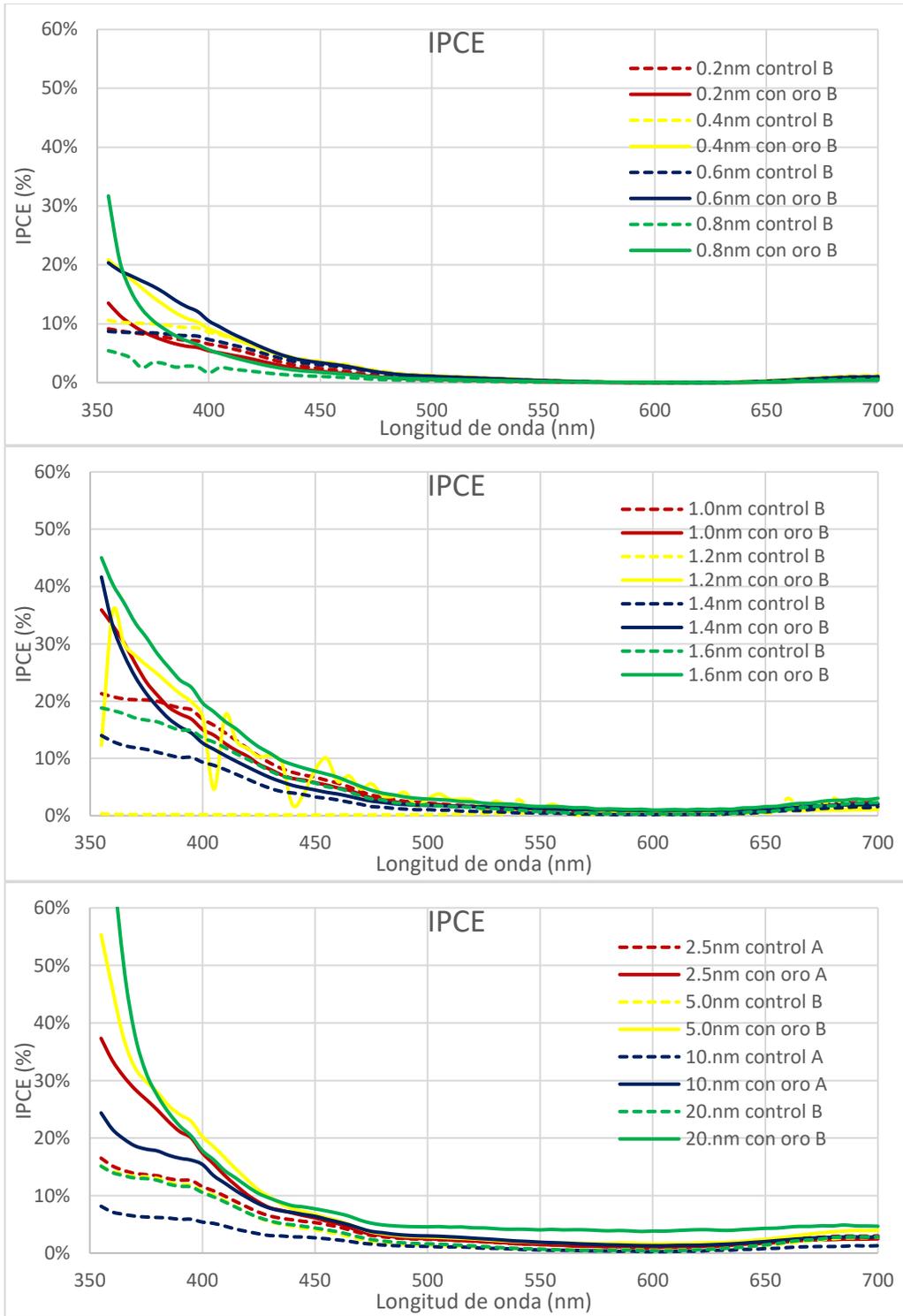


Figura 39: Gráficos de resultados IPCE para el grupo A y B de 0.2nm a 20.0nm

6.6 Fotocorriente a diferentes irradiancias

Con el fin de explicar la diferencia de comportamiento de los resultados de IPCE (6.5) y de fotocorriente (6.4), se realizó mediciones de fotocorriente con diferentes niveles de irradiancia por atenuación, a consecuencia de, la baja irradiancia en la muestra en IPCE, comparado con la medición de fotocorriente, así, a una de las muestras se realizó fotocorriente atenuada a su versión de control y con oro.

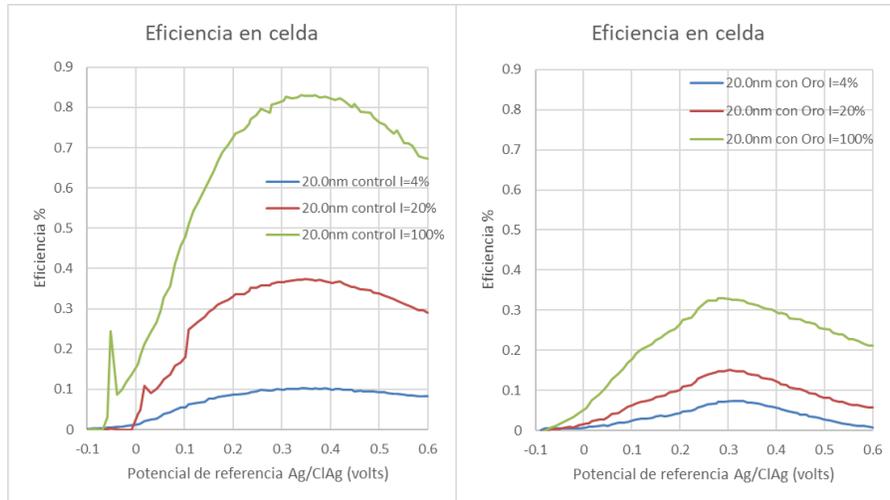


Figura 40: Gráficos de medición de corriente de una muestra en la celda de fotocorriente con una pendiente de voltaje, en cada rutina se realizó una medición con irradiancia medida de 100 %, 20 % y 4 %, además a cada grafico se restó con su correspondiente medición en oscuridad, en complemento se agregó dos mediciones calculadas suponiendo un comportamiento lineal de la corriente respecto a la irradiancia.

Los resultados mostrados en la Figura 40 dejan en evidencia que, las muestras de control y la con oro no tienen un comportamiento lineal respecto a corriente medida en la celda, respecto al flujo de irradiancia. Esto quiere decir que ambas muestras tienen una mejor respuesta a la iluminación de menor intensidad (20.0nm control I = 4 % y 20.0nm con oro I = 4 %). Comparando la muestra de control con la con oro, podemos ver que el fenómeno de mejor respuesta en poca iluminación se expresa una mejor relación en los ensayos realizados con recubrimiento con oro, esto debido a, que hay una mejor relación comparando la medición atenuada respecto a la que debería tener si le comportamiento fuera proporcional a la intensidad.

7 Discusión

Mediante los resultados obtenidos, se pudo observar varios patrones en las propiedades de los fotocatalizadores de hematita, esto debido al recubrimiento de nanopartículas de oro, los comportamientos están expuestos a continuación.

7.1 Relación espesor de hematita y eficiencia

Con el fin de comparar los espesores de hematita con su rendimiento como fotocatalizador, se realizó el siguiente gráfico. Se compara las eficiencias máximas de las muestras de control y los espesores calculados para cada una de las muestras de control.

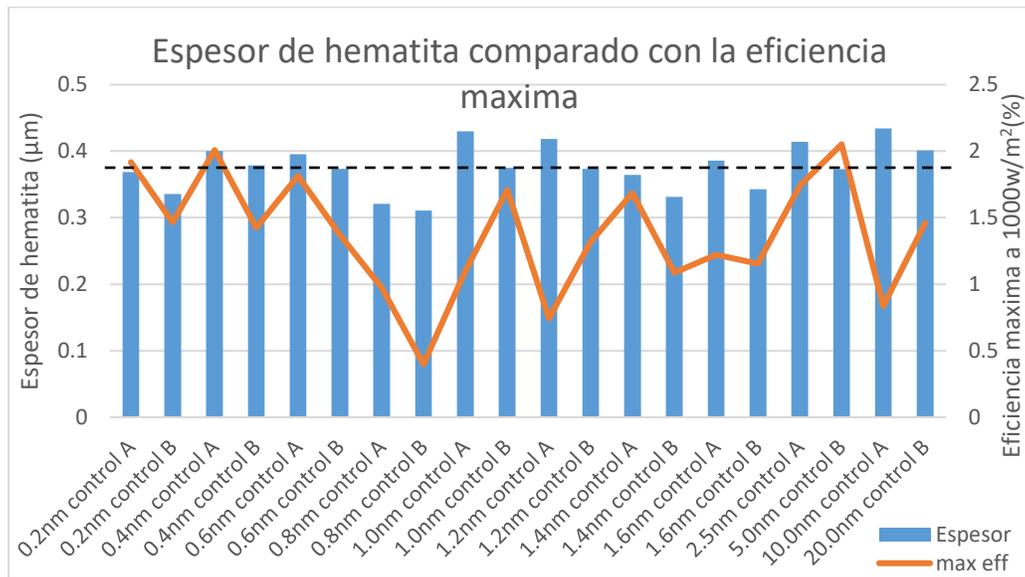


Figura 41: Gráfica de comparación de espesor de hematita respecto a la eficiencia máxima obtenida en el experimento de fotocorriente, además se agregó una línea punteada que indica aproximadamente el espesor donde se obtiene mejores eficiencias.

Respecto a los valores expuestos en el gráfico anterior, se puede evidenciar una leve relación de espesor de hematita y la eficacia como fotocatalizador [13]. El comportamiento más visible es la existencia de un espesor ideal para la eficiencia (marcado como línea segmentada), según muestran los resultados subir o bajar de ese valor tendrá como consecuencia, una reducción de eficiencia máxima.

7.2 Tamaño de nanopartículas en la superficie del fotocatalizador

A partir de un análisis en las imágenes, para obtener el tamaño de nanopartículas de oro (sección 5.5), se obtuvieron los diámetros medios de las nanopartículas de oro y el porcentaje de muestra cubierto por partículas.

Mediante el siguiente el grafico se puede observar el tamaño medido de nanopartículas.

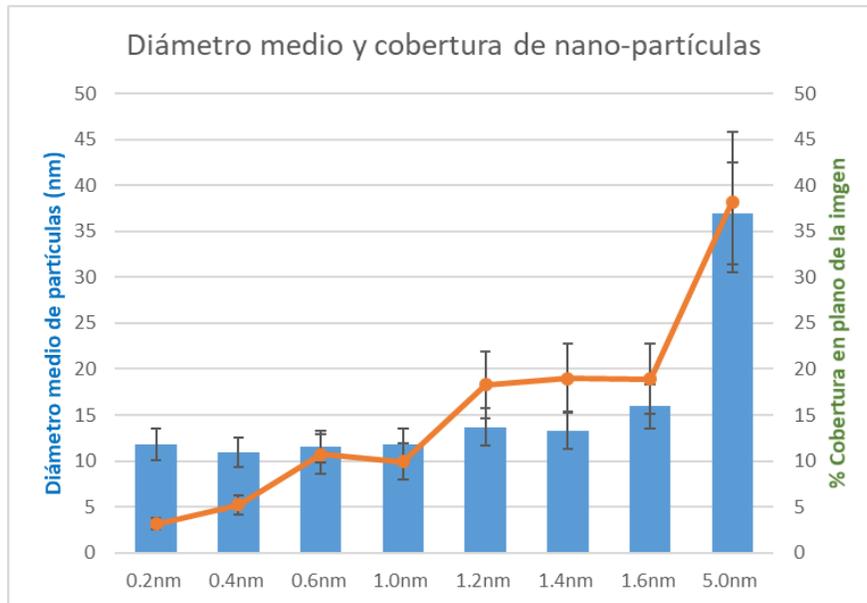


Figura 42: grafica de distribución de diámetros medios de partículas de oro y razón de región ocupada en el área visible para muestras con recubrimientos de 0.2nm a 1.6nm.

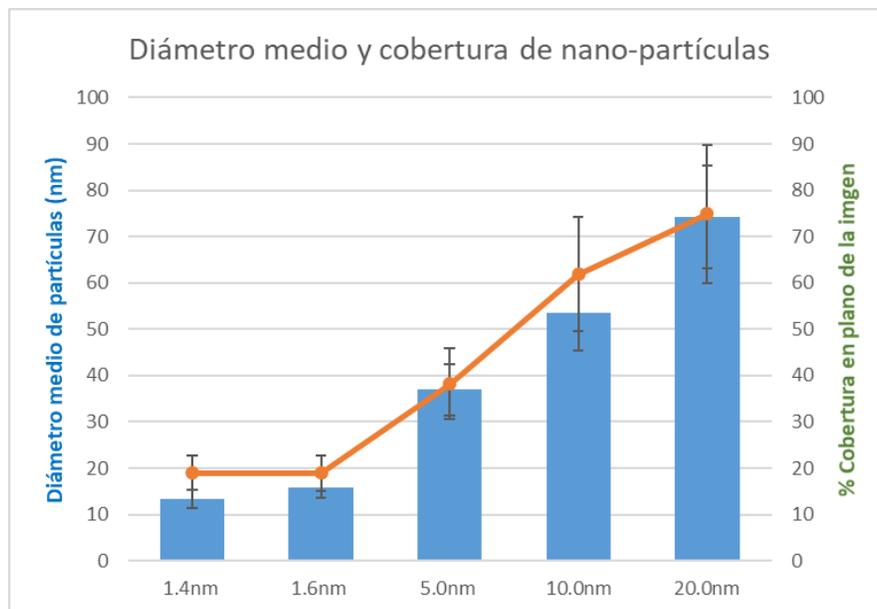


Figura 43: grafica de distribución de diámetros medios de partículas de oro y razón de región ocupada en el área visible para muestras de recubrimientos de oro de 1.6nm a 20.0nm.

De las gráficas expuestas se puede concluir varios puntos.

- Para recubrimientos menores a 1.6 nm, los tamaños medios de partículas de oro son similares para las muestras analizadas, solo varía la razón de recubrimiento visible.
- Para recubrimientos mayores a 1.6 nm, los tamaños de partículas de oro crecen a medida que se incrementa el espesor de recubrimiento, al mismo tiempo que, la razón de cobertura se desacelera hasta alcanzar los 5.0nm.
- Para depósitos de 10.0 nm y 20.0 nm se puede observar como el tamaño de partícula y la razón de cobertura se incrementa significativamente.

Con estos resultados se pueden comparar con los restos de los estudios, esto con el fin de, relacionar los tamaños de partículas y la modificación en otras técnicas de caracterización, tales como: absorbancia UV-VIS, Fotocorriente e IPCE.

7.3 Resultado de absorbancia UV-VIS en hematita producto de nanopartículas de oro.

Iniciando esta discusión con los resultados de la absorbancia UV-VIS y la modificación de hematita con nanopartículas de oro, a continuación, tenemos las gráficas de la diferencia de UV-VIS de cada muestra con nanopartículas de oro y su respectivo control.

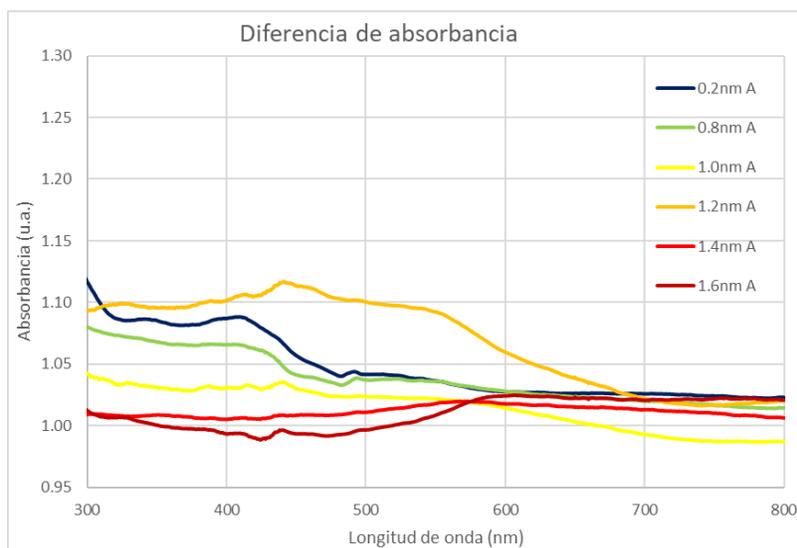


Figura 44: Gráfica de razón de diferencia en muestras de hematita respecto a su correspondiente modificada con recubrimiento de oro. Esta gráfica es de muestras con recubrimiento de 0.2nm a 1.6nm del grupo A, las muestras 0.4nm A y 0.6nm A no se graficaron debido a la saturación de las mediciones.

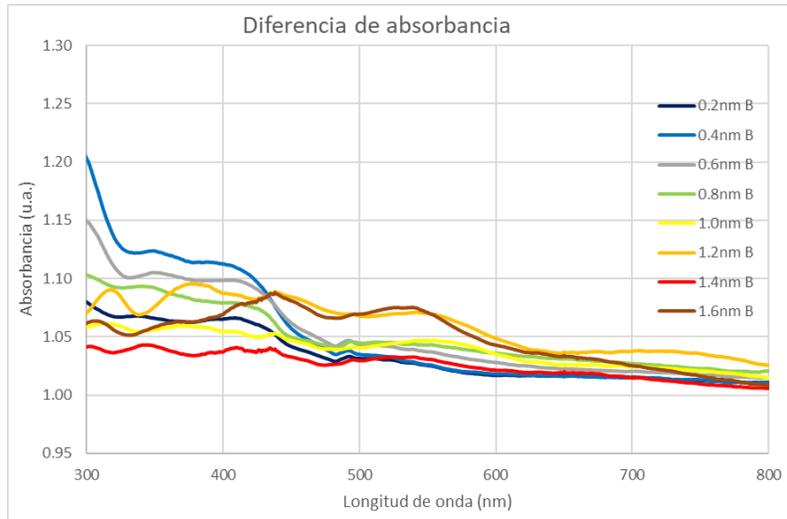


Figura 46: Grafica de razón de diferencia en muestras de hematita respecto a su correspondiente modificada con recubrimiento de oro. Esta grafica es de muestras con recubrimiento de 0.2nm a 1.6nm del grupo B.

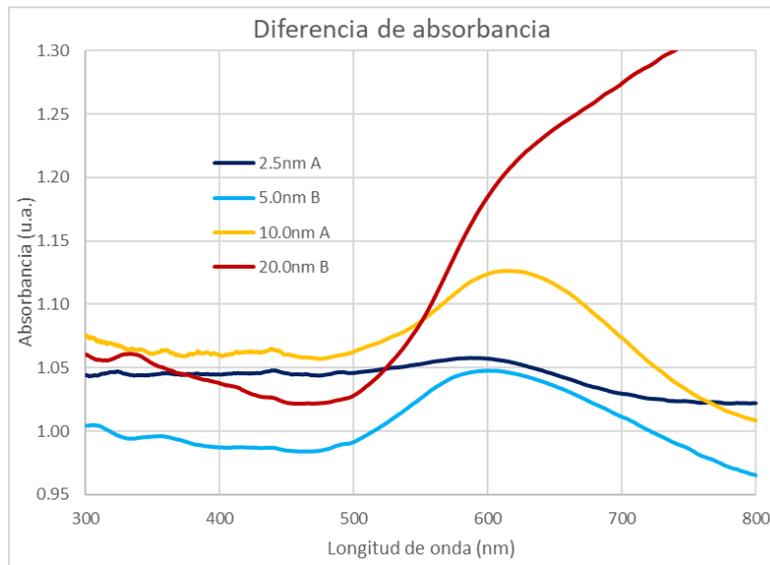


Figura 45: Grafica de razón de diferencia en muestras de hematita respecto a su correspondiente modificada con recubrimiento de oro. Esta grafica es de muestras con recubrimiento de 2.5nm a 20.0nm del grupo A y B.

De lo expuesto se puede observar que en todas las muestras la absorbancia aumenta, para el caso de las muestras de mayor espesor hay un incremento en las longitudes de onda 600 nm a 650 nm, esto está acorde con presencia de resonancia plasmónica [9]. En las demás longitudes de onda hay una fuerte dependencia del estado y estructura de la hematita, el cual es difícil de considerar debido al método de fabricación, además para longitudes de onda sobre 500 nm, se observa un incremento fuertemente marcado con depósitos de oro de 2.5 nm a 20.0 nm, si comparamos con

los resultados de tamaños de partículas (7.2) se puede relacionar este incremento debido a partículas de mayor tamaño.

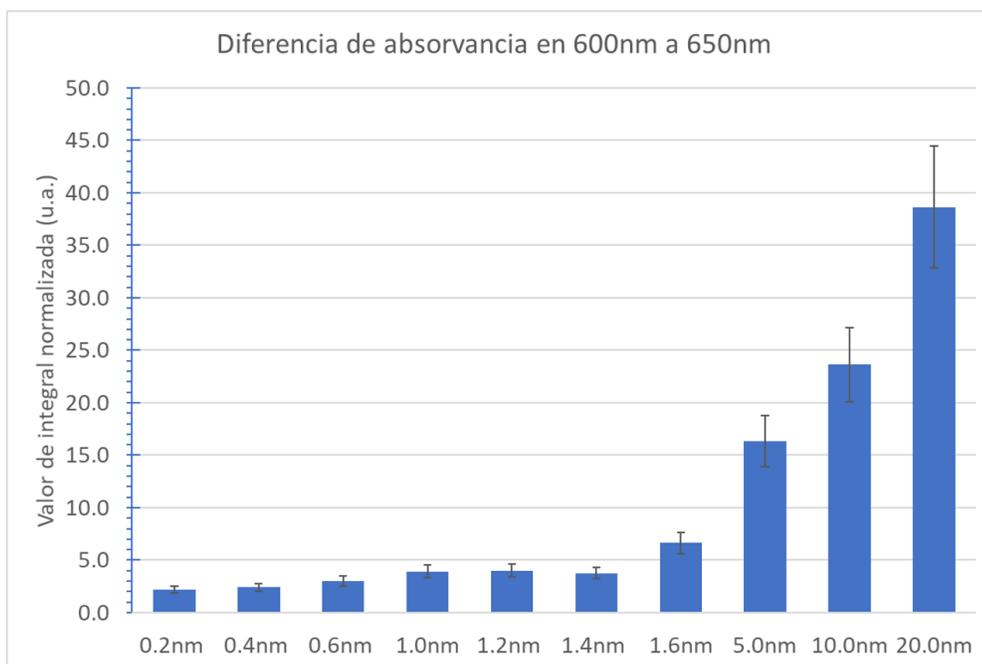


Figura 47: grafico que está representado la suma de los valores de la variancia de absorción en longitudes de onda de 600nm a 650nm para todos los espesores.

De el grafico de la figura 47, se puede ver como el efecto del oro nano-particulado incrementa la absorvancia en la porción de 600nm a 650nm del espectro visible. Donde se puede apreciar como los que las nanopartículas de las muestras 5.0nm, 10.0nm y 20.0nm tienen un fuerte efecto.

7.4 Modificación de producción de fotocorriente frente a simulador solar

Con la modificación de nanopartículas de oro, el fotocatalizador vio reducida su capacidad de fotocatalizador en las mediciones.

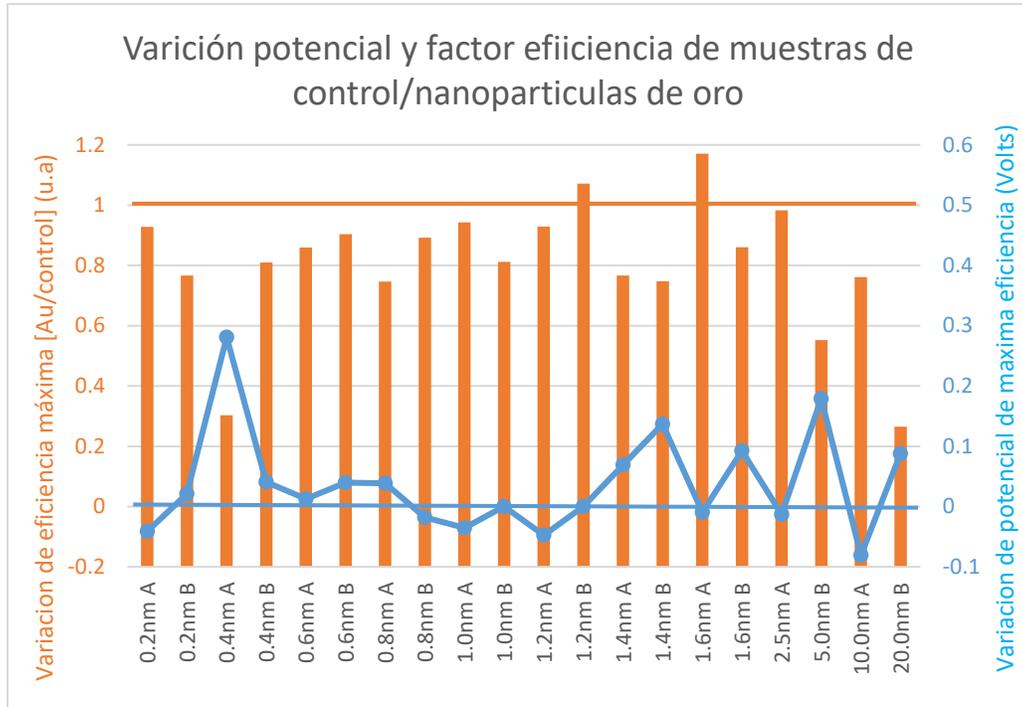


Figura 48: grafica de comparación de factor eficiencia máxima y potencial de eficiencia máxima, donde las columnas naranjas muestran el factor comparación de muestras de control con muestras con nanopartículas de oro y la línea celeste muestra el potencial Ag/ClAg en que ocurre, además se agregaron líneas para la variación 0 del potencial y relación 1:1 de fotocorriente de las muestras de control y con oro.

En el gráfico de comparación se pueden observar varios comportamientos, dentro los cuales.

- Se puede observar que en la mayoría de los casos la eficiencia en condiciones de medición (4) fue reducida.
- Para el caso de muestras que redujeron su eficiencia, también se modificó el potencial de eficiencia máxima.
- Para el caso de las muestras de 10.0 nm y 20.0 nm el recubrimiento de nanopartículas y tamaño de estas mismas es bastante más elevado teniendo un comportamiento distinto a las de menor tamaño.

Agregando a lo anterior, cabe resaltar que en un estudio posterior (6.6) de pudo observar que en la muestra de 20.0 nm tenía un mejor comportamiento como fotocatalizador a irradiancias más bajas.

7.5 Modificación de espectroscopía IPCE

Los cambios más importantes con la inclusión nanopartículas de oro son visualizados con la medición IPCE, en los siguientes gráficos se puede apreciar la diferencia de los valores promedio de IPCE de muestras control respecto a la modificada con nanopartículas de oro para cada longitud de onda.

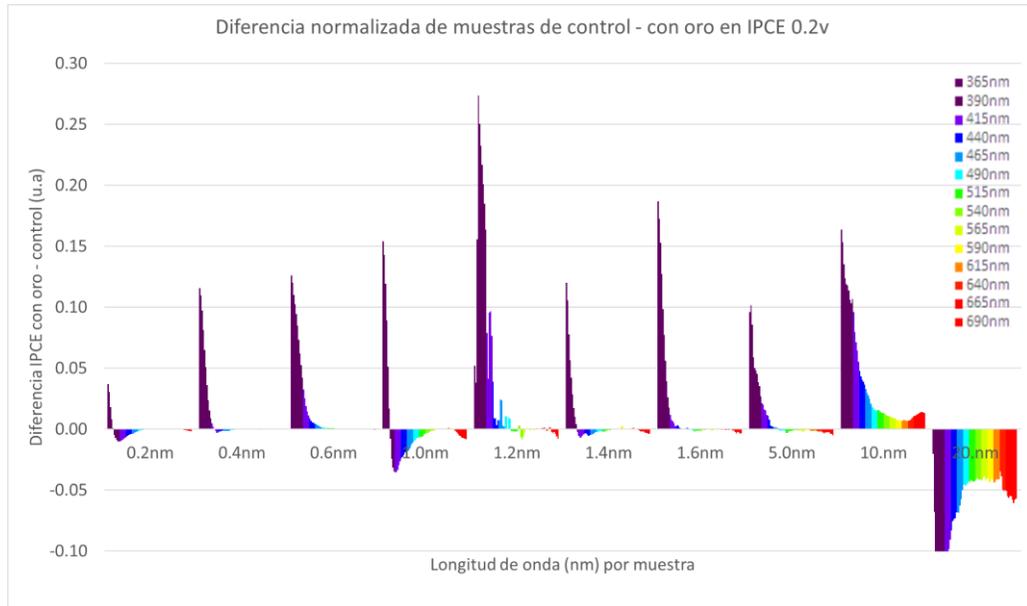


Figura 49: grafica de Diferencia de variación IPCE con 0.2 V de voltaje de referencia en la celda. Cada color representa el factor de cambio en fotocorriente producto de las nanopartículas de oro. Para el promedio de muestras A y B, para cada espesor de depósito de oro exceptuando casos de 5.0nm a 20nm, los valores mostrados es la división de los valores IPCE para las longitudes de onda expresadas entre las muestras con oro y de control.

Para el caso de factor variación IPCE con voltaje de electrodo de referencia de 0.2 V, se puede observar en la Figura 49 que todas las muestras con depósitos menores a 10nm de oro, los valores de IPCE en longitudes de ondas cercanas a 350nm se ve un incremento importante, dando entender un fuerte aumento de conversión en fotocorriente producto de las nanopartículas de oro, para el caso de 20nm de oro se ve que la fotocorriente decae y llegando incluso a invertir el flujo de corriente para las condiciones de medición ensayadas. Para el caso particular de 10nm de depósito se puede observar una mejora en la medición IPCE importante en un ancho de banda mayor, que los valores de las otras muestras, además se puede observar que en los grupo de “0.2nm, 0.4nm, 0.6nm” y “1.0nm, 1.2nm, 1.4nm, 1.6nm” tienen una ganancia creciente de los factores de variación IPCE, es probable que este fenómeno se deba un proceso propio del depósito de oro mediante e-beam,

más específicamente la temperatura de sustrato, ya que cada evaporación inicia con los espesores más delgados, dejando en consecuencia que los depósitos con espesores mayores podrían tener una temperatura de sustratos mayor debido al mayor tiempo del equipo calentando por el proceso de evaporación.

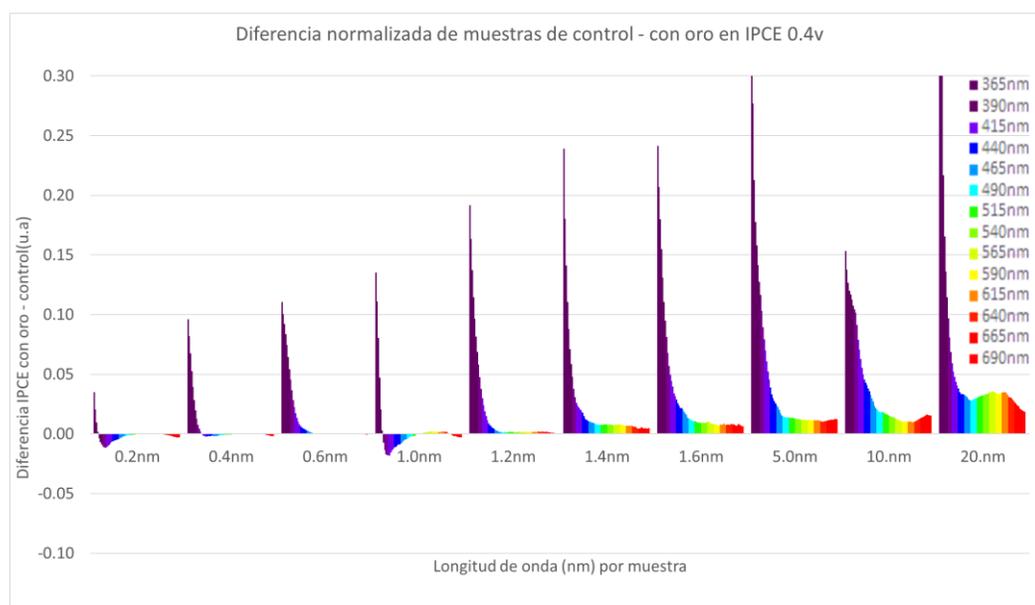


Figura 50: grafica de Diferencia de variación IPCE con 0.4 V de voltaje referencia en la celda, para el promedio de muestras A y B, para cada espesor de depósito de oro exceptuando casos de 5.0nm a 20nm, los valores mostrados es la división de los valores IPCE para las longitudes de onda expresadas entre las muestras con oro y de control.

En el caso de la Diferencia de variación de IPCE para potenciales de 0.4 V (Figura 50) difiere del caso de menor potencial de celda 0.2 V en las muestras de mayor espesor de depósito, donde 1.2nm y 1.6nm tienen una mejora en longitudes de onda mayores a 400nm, a diferencia del caso de 0.2 V, además para las muestras 5.0nm, 10.0nm y 20.0nm tienen una importante mejora comparada con el caso de 0.2 V, en especial la muestra de 20.0nm, que no logró mostrar corriente en IPCE para 0.2 V, indicándonos que se agregó demasiado oro, cambiando así el potencial necesario para permitir la reacción.

8 Conclusiones

En consecuencia, de los resultados discutidos en la sección 7, se pueden derivar varias conclusiones.

8.1 Fabricación de nanopartículas de oro en superficie de hematita

Se pudo comprobar que se logró fabricar y modificar, como se deseó, muestras de hematita con nanopartículas de oro en su superficie, mediante las imágenes expuestas en la sección 6.3 se pudieron ver y caracterizar los tamaños de nanopartículas, además de poder relacionar los experimentos de muestras con oro y de control. Así, se logró caracterizar la morfología y cantidad de nanopartículas de oro en las muestras.

8.2 Mejora en absorción de radiación debido a las nanopartículas de oro

Para las muestras estudiadas, se logró un aumento considerable en las absorbancias cercanas a los 600nm, mostrados en los resultados UV-VIS (Sección 7.3), donde las muestras de espesores superiores a 5.0nm mostraron el aumento de absorbancia característica, debido al fenómeno de la resonancia plasmónica, a consecuencia de las nanopartículas de oro sobre hematita [9].

8.3 Mejora de absorbancia de radiación y fotocorriente en longitudes de onda de 350nm a 700nm

Mediante los resultados experimentales y dependiendo de los tamaños de nanopartículas, se pudo observar una mejora en la eficiencia de IPCE (sección 7.5). Donde las muestras de espesores delgados de oro, muestran una mejora exclusivamente para longitudes de onda cercanas a 350nm, en cambio para muestras de mayor espesor, llega a mejorar la conversión para longitudes de onda de 350nm a 700nm, incluyendo una gran mejora para radiación cercana a 350nm. Las muestras con mayor mejoría, como se ve en este experimento, es la de 20.0nm de espesor de oro, donde en el caso de IPCE para 0.4V, tiene una mejoría significativa en todas las longitudes de ondas, además de presentar una relación con la absorbancia cercana a los 600nm, correspondiente a la resonancia plasmónica [9].

8.4 Las consecuencias del modificar las muestras para mejorar de eficiencia en fotocorriente

Una fuerte conclusión de las muestras obtenidas es, la dificultad de incrementar la eficiencia de un fotocatalizador, según se muestra en los análisis de los resultados (Sección 7), se pudo mejorar la absorbancia y IPCE, pero la fotocorriente bajo iluminación solar no mejoró, agregando los resultados del mismo experimento pero con lampara atenuada (Sección 6.6), se tiene que como posible causa de baja de eficiencia, la recombinación de pares electrón-hueco, que para este caso, dando a concluir que, paradójicamente incrementar la eficiencia de focalizador en IPCE y bajas intensidades, tiene consecuencias negativas para un uso más “normal” como fotocatalizador, dado que al incrementar la potencia luminosa absorbida por las muestras, no se pueden utilizar el mayor número de los portadores de carga, saturándose y solo produciendo mayor recombinación, una opción para mejorar la recombinación, es buscar un material, que tenga una brecha energética mayor, pero a su vez será poco eficiente debido a tener una brecha más energética. De lo anterior da como posible trabajo a futuro, mejorar sistemas similares, que se debe mejorar el delicado equilibrio de los niveles de potenciales y movilidades de los portadores de carga, donde si la naturaleza nos permite utilizar unos materiales con tales características, configuración, resistencia a la corrosión, además la capacidad de fabricarlo en la estructura que más eficiencia produzca, nos permitirá controlar la reacción de fotolisis y otros procesos más, permitiendo uno mejor uso de una energía libre de gases contaminantes como resultado.

9 Implementación de equipamiento para medición de eficiencia de conversión de fotón a electrón

Con el propósito de una mejor caracterización de las propiedades de los electrodos fotocatalizadores, se implementó un dispositivo de medición de eficiencia cuántica para celdas solares y fotocatalizadores, se desarrolló un sistema de medición mejorando el montaje previo que permitía medir la producción eléctrica y fotocatalizadores mediante un simulador solar.

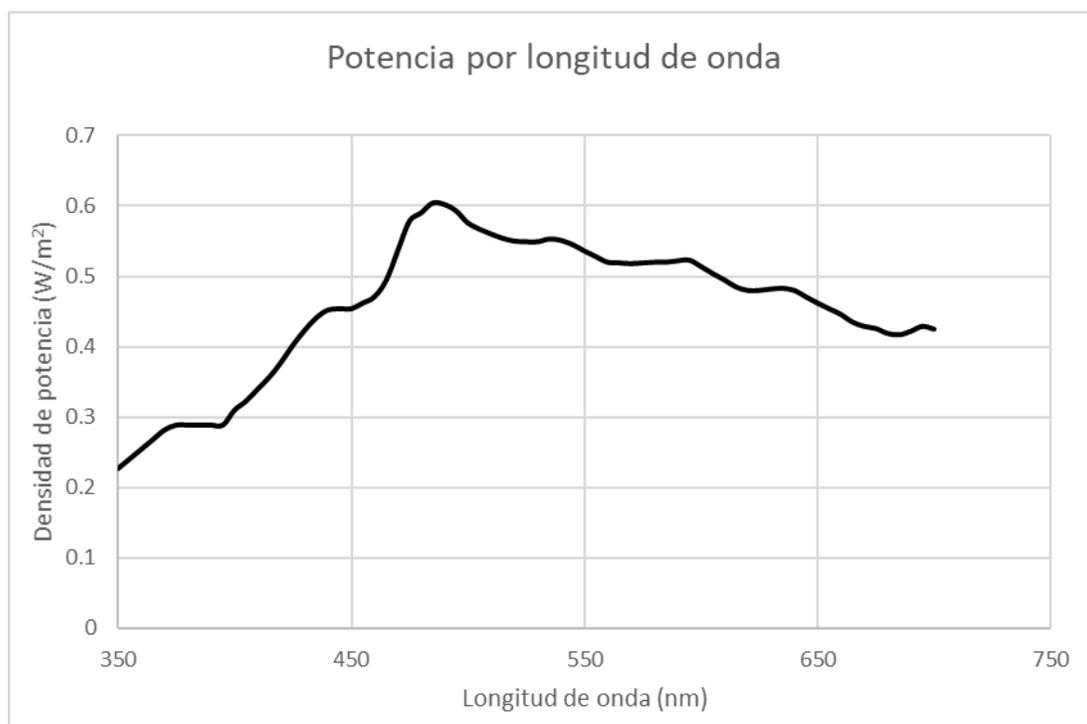


Figura 51: grafica de calibración de potencia de salida del monocromador bajo el montaje de IPCE

El nuevo sistema fue desarrollado utilizando un monocromador, al cual se le añadió: una lámpara simuladora solar; un sistema de control nuevo; un potenciostato y un software que manejará de forma unificada los sistemas. Además, todo se calibró midiendo la potencia de salida para cada longitud de onda (Figura 51). Todo esto con el propósito de estimular las muestras con un haz de luz monocromático y analizar su respuesta. De esta forma se puede realizar un grupo de mediciones de fotocorriente en un barrido de potencial para diferentes longitudes de onda.

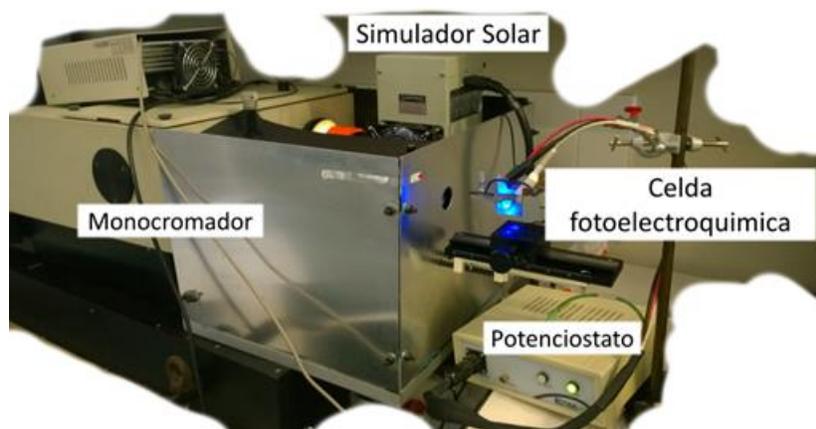


Figura 52: montaje de sistema de medición de fotocorriente según longitud de onda, se puede apreciar las distintas partes funcionando, en este caso el monocromador tiene una salida de 400 nm (azul fuerte).

10 Implementación de evaporador E-Beam

El depósito de materiales sobre sustratos, es una necesidad en el estudio de la física de superficies, donde la cantidad de material, la forma de adherirse y como se forman capas de los distintos materiales, es fundamental para formar dispositivos y realizar los ensayos deseados, ya sean eléctricas, ópticas, mecánicas, magnéticas, químicas o termodinámicas. La técnica de evaporación por E-Beam, permite evaporar una gran cantidad de materiales en espesores muy controlados, además permite realizar múltiples capas de distintos materiales en un mismo ciclo de vacío.

La evaporación por E-beam consiste en el calentamiento superficial de un material, mediante un haz de electrones en alto vacío (10^{-6} Torr), el haz de electrones es dirigido a la superficie del material mediante la combinación de campos magnéticos estáticos y dinámicos, Además es acelerado por un potencial de alta energía (10KV), los electrones son emitidos mediante un filamento de tungsteno que es cuidadosamente calentado para controlar la corriente de emisión.

Durante la tesis se trabajó en la instalación e implementación del evaporador e-beam, Esto fue en los laboratorios de física de materiales y superficies de la universidad.

10.1 Funcionamiento de un cañón de electrones

La emisión de electrones es un proceso físico que se puede llevar a cabo mediante distintos métodos, para el caso de la evaporación por haz de electrones se debe entender distintas etapas: el circuito eléctrico, la generación termoiónica de electrones, aceleración de electrones y la desviación de electrones mediante un campo magnético.

El sistema eléctrico consiste en dos fuentes eléctricas, una de corriente flotante (FPS) y otra de alto voltaje respecto a tierra (HVPS). La corriente generada por el módulo FPS, estará encargado de calentar controladamente el filamento de tungsteno y en conjunto a la fuente de alto voltaje, se logrará una emisión de electrones acelerados.

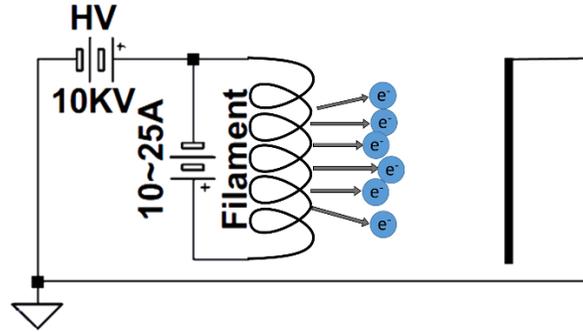


Figura 53: esquema eléctrico de filamento emisor de electrones, donde se puede apreciar la fuente de alto voltaje, que se encarga de acelerar los electrones, y la fuente de corriente de filamento, que está a cargo de ajustar la corriente de electrones acelerados.

Gracias a la acción del sistema FPS, el filamento de tungsteno se calentará y comenzará a emitir electrones, la emisión ocurre debido a la gran cantidad de energía que adquieren los electrones en el metal, donde se incrementa la probabilidad de que algún electrón superficial supere la energía mínima para que escape del metal. Debido a la acción de la HVPS los electrones liberados serán acelerados por el potencial presente en el sistema, para este caso el sistema está diseñado para que se forme un haz de electrones en una sola dirección.

Finalmente, los electrones serán desviados hacia el pocillo donde se encuentra el material a calentar, la desviación es producida por 3 partes del cañón de electrones, imanes permanentes estáticos, imanes permanentes de ajuste y unas electro-bobinas de barrido. Este sistema magnético está encargado de dirigir el haz de electrones en el punto deseado.

10.2 Funcionamiento del sistema de evaporación E-Beam

Un evaporador e-beam es un dispositivo encargado de derretir y evaporar materiales mediante calentamiento por haz de electrones, esta tarea se puede llevar a cabo gracias a la operación de un conjunto de subsistemas. Se puede mencionar una fuente de alto voltaje, una fuente de alta corriente en voltaje flotante, filamento emisor y sistema de guiado de haz. Además de los sistemas de medición de evaporación, aspiración y enfriamiento.

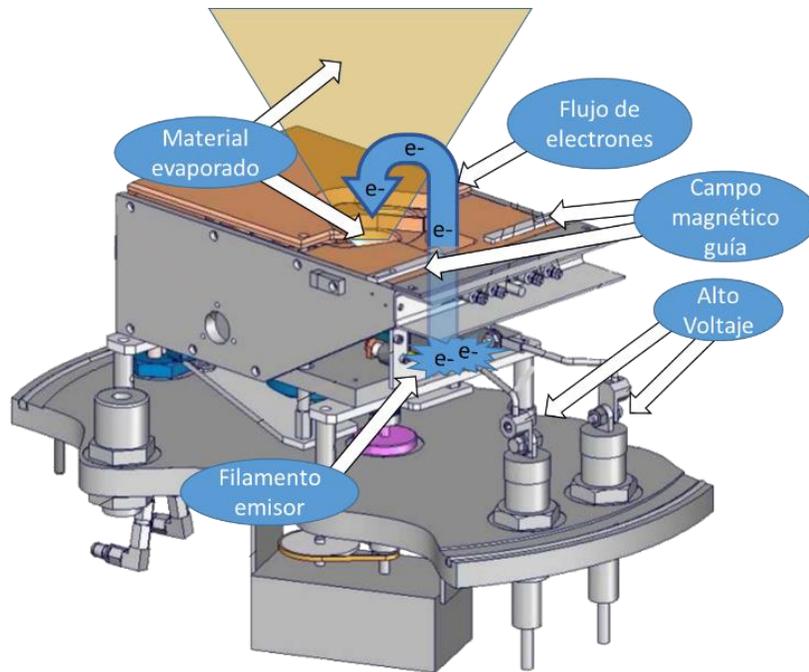


Figura 54: Esquema de funcionamiento del cañón de electrones del evaporador [12].

La fuente de alto voltaje utilizada consistió en un sistema de amplificación de voltaje continuo mediante conmutación, la cual a partir de corriente trifásica amplifica a una sola fase continua de 10 KV, con una capacidad de corriente de 600mA, resultando una potencia máxima de 6 kW, debido al funcionamiento mismo del cañón de electrones, el potencial es constante en todo momento de la emisión de electrones y la corriente es ajustada mediante la fuente de alta corriente.

La fuente de alta corriente utilizada consistió, en un sistema de amplificación de corriente flotante que produce una diferencia de potencial pequeña entre dos bornes, donde la referencia de estos últimos es el voltaje de la fuente de alto voltaje, esta fuente se conectó a los terminales del filamento de emisión.

El filamento emisor es el encargado de liberar electrones, para ser utilizados en el calentamiento de materiales, el funcionamiento consiste en la emisión termoiónica ajustada por la corriente producida en la fuente de alta corriente, donde la cantidad de electrones emitida dependerá de la temperatura del filamento, gracias al calentamiento de este, y la energía de los electrones está determinada por el potencial aplicado por la fuente de alto voltaje.

El sistema de guiado del haz está encargado de guiar el haz en la trayectoria hacia los materiales a evaporar, está compuesto por magnetos permanentes y electroimanes, funcionando en conjunto logran dirigir el haz, además de barrer la zona deseada de la muestra.

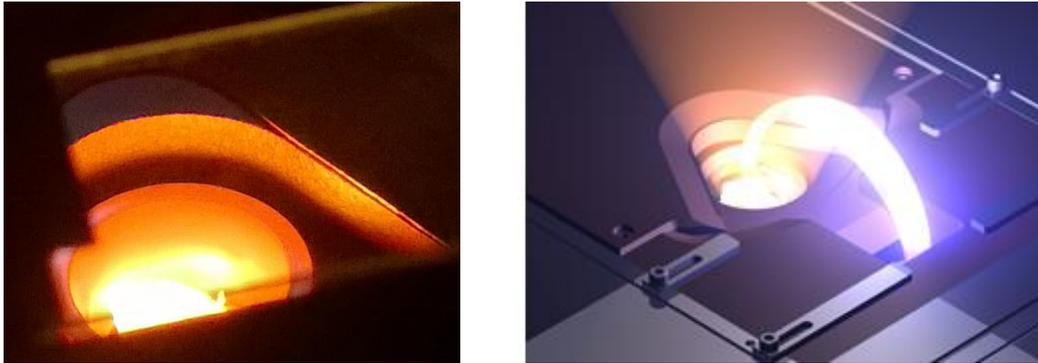


Figura 55: A la izquierda se puede ver una foto de un material siendo calentado para su evaporación y a la derecha se ilustra cómo sería el flujo de electrones hacia el pocillo de evaporación [15].

10.3 Características técnicas del e-beam

El evaporador e-beam implementado funciona en una cámara de vacío BALZERS, capaz de llegar a presiones de 10^{-7} mBar mediante aspiración mecánica y por difusión. El evaporador es capaz de emitir desde 1 mA hasta 600 mA en 10 KV, además permite introducir 6 diferentes materiales en un mismo ciclo de vacío.

10.4 Implementación

El punto de partida para la implementación del evaporador es la cámara de vacío, esta se obtuvo a partir de una cámara de vacío de un viejo evaporador BALZERS cuya capacidad de vacío es 10^{-7} mBar de presión, gracias a que tenía el tamaño adecuado no fue necesario hacer modificaciones mayores para el montaje del cañón de electrones y el resto de los componentes. Además, se instaló la electrónica necesaria en un rack, donde fue posible realizar la instalación eléctrica y conexiones entre los diferentes dispositivos y subsistemas.

10.4.1 Propiedades del cañón

El cañón utilizado en el E-Beam es un “SuperSource2 T M PopTop E-Beam Turret Source Model STIH-270-2PT” de “Temescal” dentro de sus características se puede mencionar, capacidad para 6 materiales distintos, cerrado por tapa neumática

para evitar la contaminación cruzada, refrigeración líquida de chasis y bobinas internas para el control del haz.

10.4.2 Instalación del cañón

El cañón de electrones fue montado sobre piezas hechas a medida sobre la base de la cámara de vacío, de esta forma el cañón queda suspendido y centrado. Además, se realizó las conexiones, donde se mencionan conexión de refrigerante, alimentación eléctrica del filamento, alimentación de bobinas guías de haz, conexión a interruptores, operador mecánico de giro y alimentación de sistema neumático.

La conexión de agua refrigerante se realizó mediante una conexión pasante de vacío que conectó el cañón a un sistema de refrigeración por recirculación, además se agregó un medidor de flujo y un interruptor de seguridad fue conectado al sistema de control como interlock “H₂O”.

La alimentación eléctrica del filamento fue instalada mediante conexiones pasantes de vacío, las cuales fueron conectadas a la fuente de alta corriente mediante un sistema de protección para evitar cualquier contacto accidental con los cables, además la fuente de alta corriente es alimentada por un grupo de cables (señales, alimentación y alta corriente) a la fuente de alto voltaje en el rack.

Las conexiones eléctricas de las bobinas guías se instalaron a través de un enchufe pasante de vacío, el cual fue conectado al dispositivo de control de barrido del haz “SuperSwepp 64”, que este a su vez se conecta a la fuente de alto voltaje como interlock “POS”.

Los interruptores fueron conectados por medio de una unión eléctrica pasante de vacío, estos interruptores son encargados de indicar la posición de la tapa de los pocillos de evaporación, uno interruptor indica la posición de cerrado y el otro la posición de apertura, el interruptor de cerrado se conectó al sistema de control como interlock nombrado “AUX” y el interruptor de apertura se conectó al sistema de selección de pocillo de material en el rack.

El operador mecánico se conectó por medio de un eje rotatorio pasante de vacío, este está encargado de girar y seleccionar el pocillo de material a calentar con el haz, este es accionado por un motor y un sistema de control de giro conectado a la unidad de selección de material en el rack.

La alimentación neumática se conectó mediante tubería pasante de vacío, esta está encargada de abrir y cerrar la tapa de pocillos de materiales, esta fue conectada a una válvula neumática controlada por el sistema de selección de material y a una fuente de aire a presión.

10.4.3 Instalación de porta substratos y selector de sustrato

Para poder evaporar materiales se debe usar sustratos posicionados estratégicamente al interior de la cámara, con el objetivo de obtener tasas de evaporación consistentes y además de aprovechar de mejor manera los insumos del ciclo de evaporación. Además, se implementó una barrera que permite evaporar distintos materiales o espesores en distintos sustratos para el mismo ciclo de vacío, mediante la evaporación individual de cada sustrato.

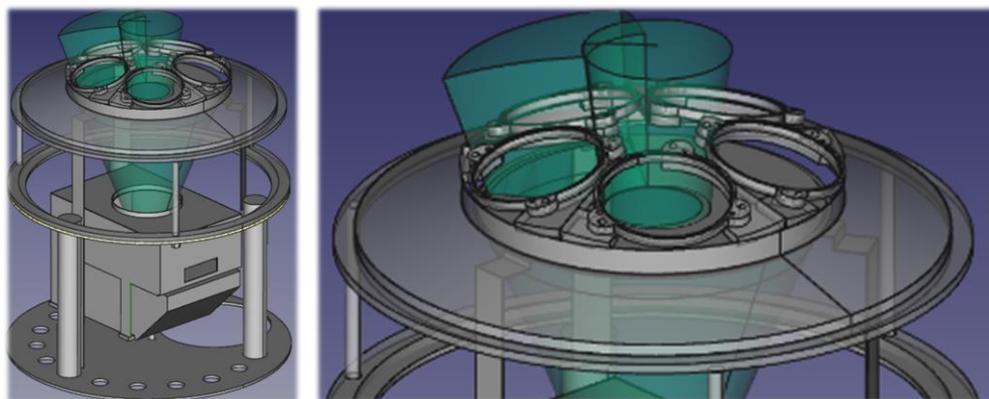


Figura 57: Diseños de piezas y montaje al interior de la cámara del evaporador, se puede apreciar el cono de evaporación y los porta muestras.

Se implementó un sistema de soporte de sustratos que consiste en un soporte principal, que puede contener 5 sub-soportes, donde cada uno puede contener un



Figura 56: se pueden apreciar los porta muestras circulares conteniendo varias muestras y además montados en el soporte principal.

substrato redondo de 4 pulgadas cada uno, además se fabricaron 5 porta muestras de forma circular, con el objetivo de montar muestras más pequeñas.

10.4.4 Instalación del sistema eléctrico y refrigeración

Para el correcto funcionamiento del evaporador se debió agregar conexiones eléctricas propias del e-beam, sistemas de control, medición de depósito, alimentación eléctrica, selector de material y mecanismo de refrigeración.

Todos los sistemas de evaporación están conectados según el siguiente esquema.

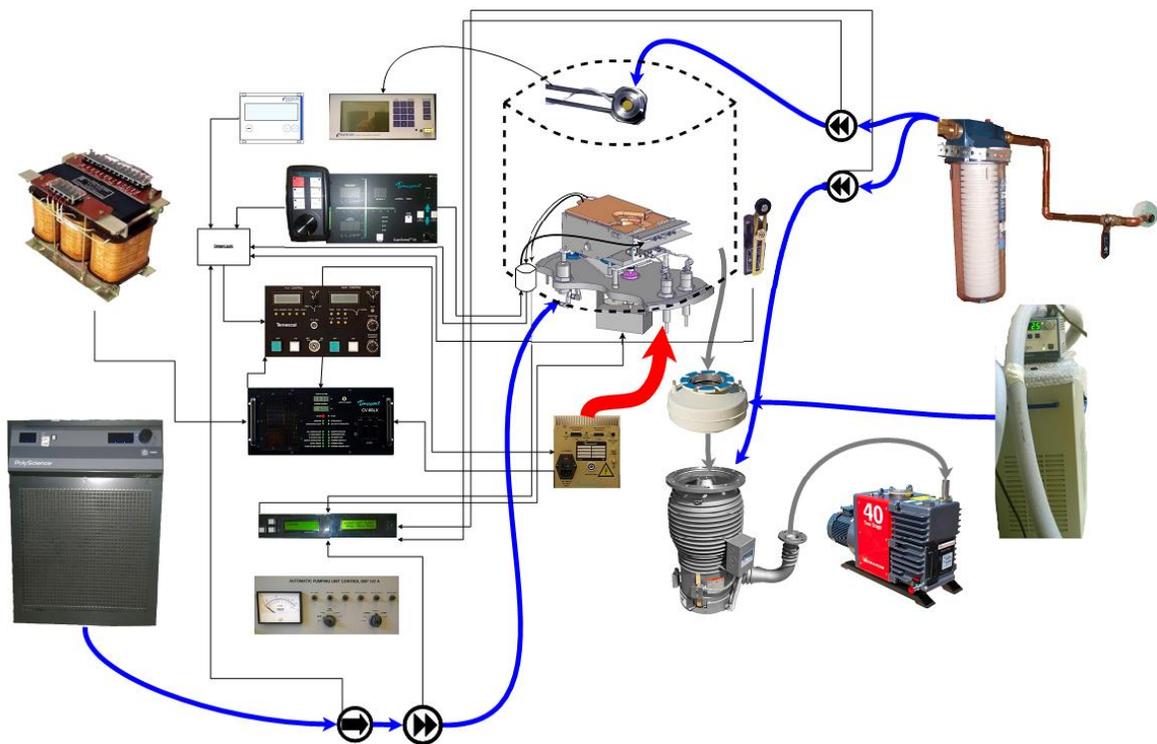


Figura 58: Esquema de conexiones eléctricas y de refrigerante conectadas al sistema de evaporación.

10.4.4.1 Implementación de selector de material

Con el objetivo de seleccionar el pocillo de material, se implementó un sistema de selección basando en una placa arduino uno, donde este encargado de girar adecuadamente el selector de pocillos solo cuando el pistón neumático de la tapa ha sido activado, además está encargado de recordar la posición actual.

A continuación, se puede apreciar un esquema del armado del circuito.

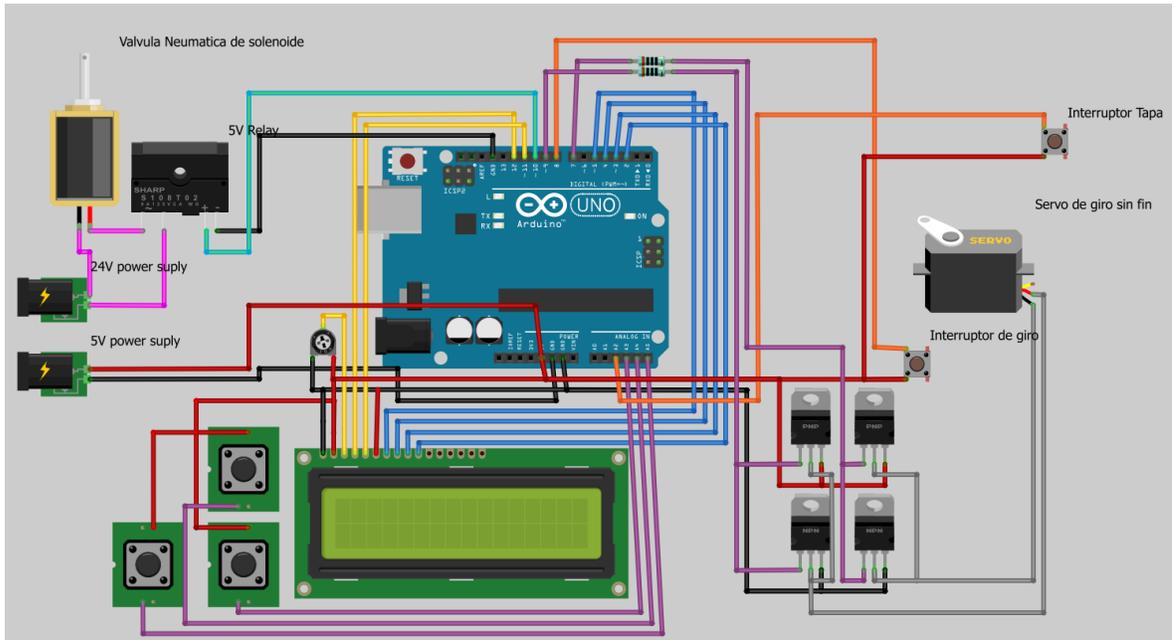


Figura 59: esquema de circuito de selección de material.

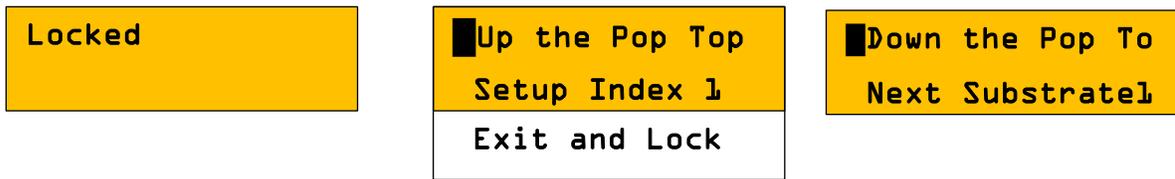


Figura 60: imágenes de la pantalla del selector de material.

La interfaz de usuario se verá de la siguiente manera.

Donde la jerarquía del menú va de izquierda a derecha, primero la pantalla se desbloquea pulsando los 3 botones al mismo tiempo durante 3 segundos, luego para cambiar el pocillo se debe seleccionar la opción “Up the Pop Top”, y luego se selecciona “Next Substrate1” hasta que el número sea la selección deseada (solo girará en un sentido, para números menores se deberá sobrepasar el número 6 para que reiniciar la cuenta), para volver se selecciona “Down the Pop Top” y bajará un nivel de menú, en caso de necesitar reasignar el pocillo actual (por falla o manipulación manual) se debe seleccionar “Setup Index N” donde permitirá seleccionar el número del pocillo actual. Finalmente se debe seleccionar el menú “Exit & Lock” así volverá estar bloqueado.

El código implementado en arduino C está adjunto en anexo (sección 12.1.2)

10.4.4.2 Implementación de medidor de flujo de agua

Con el propósito de poder medir los flujos de agua, se implementó un sistema de monitoreo basado en una placa arduino uno y 3 sensores de flujo, este medirá el flujo de líquido refrigerante y mostrará los flujos en una pequeña pantalla.

A continuación, se muestra un esquema de conexiones del circuito de flujo de agua.

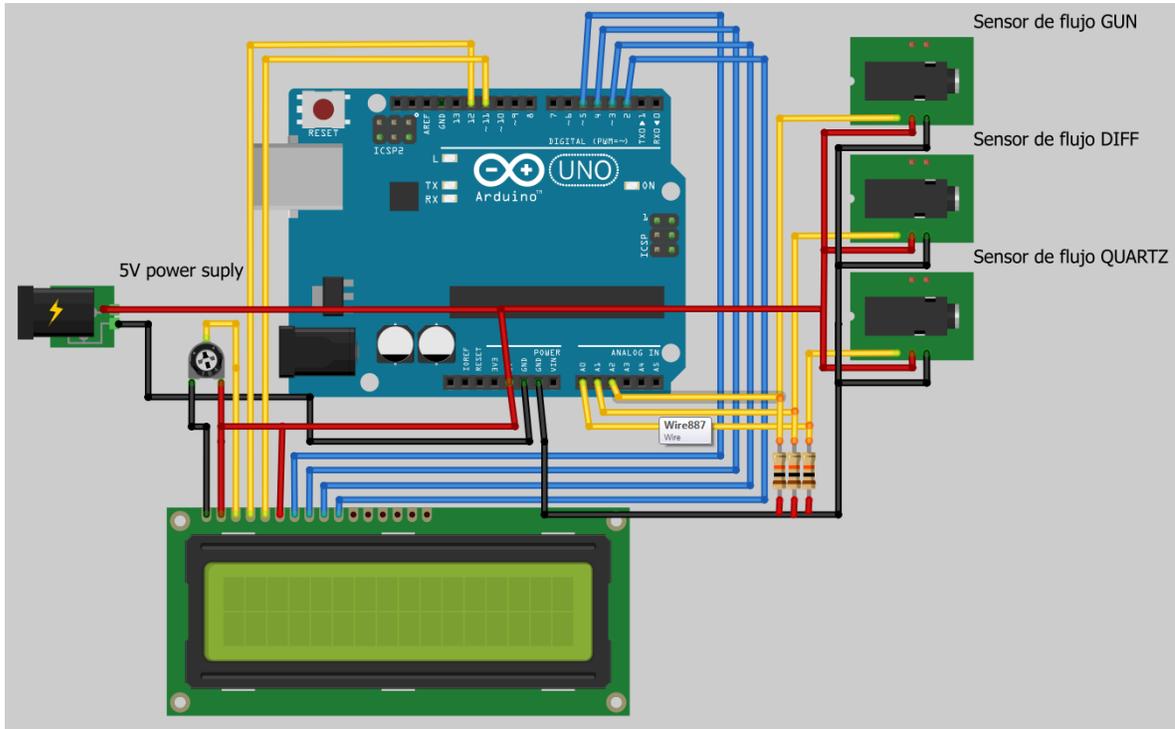


Figura 61: esquema eléctrico de conexiones a arduino el sistema de medición de flujo de agua.

e-Gun	DIFF	QUART
560K	150k	60k

Figura 62: Información de flujos de refrigerante mostradas en pantalla.

Donde se podrá observar el flujo de líquido en unidades arbitrarias

El código implementado en arduino C está adjunto en anexo (sección 12.1.3)

10.4.4.3 Instalación de tierra

Todo el equipamiento asociado al evaporador se debió conectar fuertemente a tierra mediante una cinta de cobre de alta conductividad, directamente a la base del evaporador se conectó una cinta de cobre de 3 pulgadas de ancho para evitar

cualquier acumulación de carga en alguna parte del evaporador debido al gran flujo de electrones al chasis del cañón de electrones.

10.4.4.4 Instalación de interruptor de cierre de cámara

Para evitar accionamiento accidental del alto voltaje con la cámara del evaporador abierta se instaló un interruptor accionado por la apertura y cierre de la cámara del evaporador.

10.4.4.5 Instalación de bloqueador por alta presión

Con el objetivo de mantener la presión de operación del filamento se configuró e interconectó con el sistema de control del evaporador el medidor de vacío, donde se estableció que la presión de evaporación debe ser menor a 6×10^{-6} Torr.

10.4.4.6 Instalación de sistema de desviación del haz de electrones

El haz de electrones deberá colisionar con el material que se desea calentar o evaporar, además deberá ser distribuido en un área determinada por cada material y en el formato en cual venga. Para ello se instaló una unidad de mapeo de haz de electrones “SuperSweep64”, la cual está conectada a las bobinas internas del cañón de electrones, esta unidad nos permitirá apuntar la zona de colisión de electrones y además permitirá generar un área de mapeo mediante oscilación en el eje longitudinal y lateral.

11 Referencias

- [1] kurzgesagt, «How to Build a Dyson Sphere - The Ultimate Megastructure,» 2018.
- [2] E. Palmer, «international business times uk,» 27 Abril 2015. [En línea]. Available: <https://www.ibtimes.co.uk/audi-creates-green-e-diesel-fuel-future-using-just-carbon-dioxide-water-1498524>.
- [3] «<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>,» hyperphysics. [En línea].
- [4] «http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?f%7Csearch_for=faraday+constant,» NIST. [En línea].
- [5] M. Merino y J. Pérez Porto, 2014. [En línea]. Available: <https://definicion.de/semiconductor/>.
- [6] «mpoweruk,» [En línea]. Available: http://www.mpoweruk.com/images/solar_spectrum_ext.gif.
- [7] M. Grätzel, «Photoelectrochemical cells,» *NATURE*, pp. 338-344, 2001.
- [8] R. H. Ritchie, «Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films,» *Physical Review*, vol. 106, n° 5, p. 874–881, 1957.
- [9] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Gratzel y S. Warren, «Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of Fe₂O₃ Electrodes for Water Splitting,» *Nano Lett*, n° 11, pp. 35-43, 2011.
- [10] A. B. Murphy, P. R. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne y J. A. Glasscock, «Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 31, pp. 1999-2017, 2006.
- [11] C. Baumanis, J. Z. Bloh, R. Dillert y D. Bahnemann, «Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol,» *J. Phys. Chem. C*, p. 25442–25450, 2011.
- [12] Temescal, *SuperSource2TM manual*.
- [13] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula y A. Mendes,

«Hematite photoelectrodes for water splitting: evaluation of the role of film thickness by impedance spectroscopy,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 16515-16523, 2014.

[14] L. Yuanyuan, «<http://www.renewableenergyworld.com>,» 17 Octubre 2016. [En línea]. Available:

<http://www.renewableenergyworld.com/articles/2016/10/china-announces-new-renewable-energy-tariff-surcharge-subsidy-catalogue.html>.

[15] Ferrotec, «<http://www.ferrotec.com.sg>,» [En línea]. Available:

<http://www.ferrotec.com.sg/markets/thinFilm.html>.

12 Anexo

12.1 Código Fuente

12.1.1 Código Arduino C++ para control monocromador

```
#define COM Serial
#define Lec A0
#define Salida PORTD
#define maxSpeed 475
#define lowSpeed 1500
#include <EEPROM.h>

byte estados[8]={
B00010000,
B10010000,
B10000000,
B11000000,
B01000000,
B01100000,
B00100000,
B00110000};

unsigned long Posicion;
unsigned long Meta;
unsigned long AUX;
unsigned long MaxStep;
byte i;
char e,j;
char out[4];
byte spt;
int relax;
unsigned int Velocidad;
unsigned int auxVel;
unsigned long AuxTime;
int Diff;
int repeat;
unsigned char input[14]= "-GS:  ";

void setup() {
  DDRD = B11110000;
  DDRB = B00010000;
  COM.begin(250000);
  dataLoad();
  Meta=Posicion;
  MaxStep = 2000000;
  Velocidad=lowSpeed;
  i=0;
}
void dataLoad(){
  AUX = EEPROM.read(3);
  AUX<<=8;
  AUX = AUX | EEPROM.read(2);
  AUX<<=8;
```

```

    AUX = AUX | EEPROM.read(1);
    AUX<<=8;
    AUX = AUX | EEPROM.read(0);
    Posicion=AUX;
}
void dataWrite() {
    AUX = EEPROM.read(3);
    AUX<<=8;
    AUX = AUX | EEPROM.read(2);
    AUX<<=8;
    AUX = AUX | EEPROM.read(1);
    AUX<<=8;
    AUX = AUX | EEPROM.read(0);
    if (AUX != Posicion){
        AUX = Posicion;
        EEPROM.write(0, (AUX & B11111111));
        AUX>>=8;
        EEPROM.write(1, (AUX & B11111111));
        AUX>>=8;
        EEPROM.write(2, (AUX & B11111111));
        AUX>>=8;
        EEPROM.write(3, (AUX & B11111111));
    }
}
void Lectura() { // -GS:XXXX-S:X
    i = 0;
    input[0]=' ';
    input[1]=' ';
    input[2]=' ';
    input[3]=' ';
    input[4]=' ';
    input[5]=' ';
    input[6]=' ';
    input[7]=' ';
    input[8]=' ';
    while (Serial.available () > 0){
        input[i] = Serial.read();i++;
        if (i > 14){i=0;}
        mover();
    }
    COM.flush();
    if(i>3){
        if(input[0]=='-' && input[1]=='G' && input[2]=='S' &&
input[3]==':'){//SET GOAL
            Meta = 0;
            AUX = input[4];//4
            AUX = AUX<<24;
            Meta = Meta | AUX;
            AUX = input[5];
            AUX = AUX<<16;
            Meta = Meta | AUX;
            AUX = input[6];
            AUX = AUX<<8;
            Meta = Meta | AUX;
            AUX = input[7];
            Meta = Meta | AUX;
        }
}

```

```

        else if(input[0]=='-' && input[1]=='M' && input[2]=='S'
&& input[3]==':'){//SET POSICION-CALIBRAR
            Posicion = 0;
            AUX = input[4];//4
            AUX = AUX<<24;
            Posicion = Posicion | AUX;
            AUX = input[5];
            AUX = AUX<<16;
            Posicion = Posicion | AUX;
            AUX = input[6];
            AUX = AUX<<8;
            Posicion = Posicion | AUX;
            AUX = input[7];
            Posicion = Posicion | AUX;
        }
        else if(input[0]=='-' && input[1]=='S' && input[2]==':'){
            //SET SPEED
            Velocidad =0;
            AUX=input[3];
            AUX=AUX<<8;
            //Velocidad = Velocidad | AUX;
            AUX=input[4];
            //Velocidad = Velocidad | AUX;
        }
        else if(input[0]=='S' && input[1]=='T' && input[2]=='O'
&& input[3]=='P'){//STOP
            Meta=Posicion;
        }
        else if(input[0]=='S' && input[1]=='E' && input[2]=='T'
&& input[3]=='F' && input[4]=='N'){
            MaxStep = Posicion;
        }
        else if(input[0]=='S' && input[1]=='E' && input[2]=='T'
&& input[3]=='S' && input[4]=='T'){
            Posicion = 0;
            Meta=0;
        }
    }
}
mover();
}
void moverWait(){
    if (Meta != Posicion){
        Diff = micros()- AuxTime;
        delayMicroseconds (Velocidad-Diff);
        AuxTime=micros();
        if (Posicion < Meta ){
            Posicion+=1;
        }
        else if (Posicion > Meta){
            Posicion-=1;
        }
        else{
            Velocidad = lowSpeed;
        }
    }
    if (Meta != Posicion){
        Salida = estados[Posicion%8];
        relax=0;
    }
}

```



```

    }
    else if (Salida != B00000000){
        Salida = B00000000;
        dataWrite();
        delayMicroseconds(25);
    }
    else
    {
        // Salida = estados[Posicion%8];
        delayMicroseconds(25);
    }
}

}

void Escritura() { // _Mvvvvv_Sv_XvvvvvXXXX
    COM.flush();
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write('_');
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write('M');
    moverWait();
    AUX = Posicion;
    out[0] = AUX & B11111111;
    AUX >>= 8;
    out[1] = AUX & B11111111;
    AUX >>= 8;
    out[2] = AUX & B11111111;
    AUX >>= 8;
    out[3] = AUX & B11111111;
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write(out[0]);
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write(out[1]);
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write(out[2]);
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write(out[3]);
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write('_');
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write('S');
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    auxVel = Velocidad;
    auxVel = auxVel / 10;
    e = auxVel & B11111111;
    COM.write(e);
    moverWait();
    while (COM.availableForWrite() < 2) { moverWait(); }
    COM.write('_');
}

```

```

moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write ('X');
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
AUX = MaxStep;
out[0]= AUX & B11111111;
AUX>>=8;
out[1]= AUX & B11111111;
AUX>>=8;
out[2]= AUX & B11111111;
AUX>>=8;
out[3]= AUX & B11111111;
COM.write(out[0]);
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write(out[1]);
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write(out[2]);
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write(out[3]);
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write ('X');
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write ('X');
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write ('X');
moverWait ();
while (COM.availableForWrite ()<2) {moverWait ();}
COM.write ('X');
moverWait ();
}
void loop() {
  while(1){
    mover ();
    Escritura ();
    Lectura ();
    e=0;
    while (e++!=127) {
      mover ();
    }
  }
}
}

```

12.1.2 Código Arduino C++ para selector de material

```
#include <LiquidCrystal.h>
#include <EEPROM.h>
LiquidCrystal lcd(12,11,5,4,3,2);
int pinMotorF=9;
int pinMotorR=7;
int pinClick=8;
int pinB0 = A3;
int pinB1 = A4;
int pinB2 = A5;
int pinTOP = A2;
int A=0;
int i =0;
int ic=0;
int Exit = 0;
int R0=0;
int R1=0;
int R2=0;
int RESP=0;
int subtrateIndex=1;
int menu = 0;
int menuS = 0;
int auxTop=0;

void setup() {
  // put your setup code here, to run once:
  subtrateIndex =EEPROM.read(0);
  if(subtrateIndex<=0 ||subtrateIndex>=7) {
    subtrateIndex=1;
  }
  EEPROM.write(0, subtrateIndex);
  lcd.begin(16,2);
  pinMode(pinMotorF,OUTPUT);
  pinMode(pinMotorR,OUTPUT);
  pinMode(pinClick,INPUT);
  Serial.begin(9600);
}
void Locked() {
  lcd.setCursor(0,0);
  lcd.print("Locked          ");
  lcd.setCursor(0,2);
  //1....."
  lcd.print("          ");
}
void LCDprint(int aa,int bb,int cc){

if(cc==0){lcd.setCursor(0,0);lcd.print((char)255);lcd.setCursor(0,2);
lcd.print(" ");}
  if(cc==1){lcd.setCursor(0,0);lcd.print("
");lcd.setCursor(0,2);lcd.print((char)255);}
  if(cc==2){lcd.setCursor(0,0);lcd.print("
");lcd.setCursor(0,2);lcd.print((char)255);}
  if(aa==0){
    if(cc==0 || cc==1){
      lcd.setCursor(1,0);
      lcd.print("-UP THE TOP POP");
    }
  }
}
```

```

        lcd.setCursor(1,2);
            //"1....."
        lcd.print("-SETUP INDEX ");
        lcd.print(subtrateIndex);
        lcd.print(" ");
    }
    if ( cc == 2){
        lcd.setCursor(1,0);
        lcd.print("-SETUP INDEX ");
        lcd.print(subtrateIndex);
        lcd.print(" ");
        lcd.setCursor(1,2);
            //"1....."
        lcd.print("-EXIT & LOCK ");
    }

}

else if(aa==1){
    if(bb==0){
        lcd.setCursor(1,0);
        lcd.print("-DOWN THE TOP P");
        lcd.setCursor(1,2);
            //"1....."
        lcd.print("-NEXT SUBTRATE");
        lcd.print(subtrateIndex);
    }
    if(bb == 1 ){
        lcd.setCursor(1,0);
        lcd.print("-NEXT SUBTRATE");
        lcd.print(subtrateIndex);
        lcd.setCursor(1,2);
            //"1....."
        lcd.print("-EXIT & LOCK ");
    }
}

else if(aa==2){
    lcd.setCursor(0,0);
    lcd.print("    BUSY    ");
    lcd.setCursor(0,2);
        //"1....."
    lcd.print(" WAIT PLASE ... ");
}
else if(aa==3){
    lcd.setCursor(0,0);
    lcd.print("SET INDEX NOW ");
    lcd.setCursor(0,2);
        //"1....."
    lcd.print(" INDEX: ");
    lcd.print(subtrateIndex);
        lcd.print("    ");
}
}
}

```

```

void unLocked() {
  Exit = 1;
  menu=0;
  menuS=0;
  while(Exit!=0) {
    if(auxTop == 0) {
      LCDprint(0,0,menuS);

    }
    else{
      LCDprint(1,0,menuS);
    }
    waitButon();
    if (RESP == 1) {
      menuS++;
      if(auxTop==1 && menuS>=2) {
        menuS=1;
      }
      if(auxTop==0 && menuS>=3) {
        menuS=2;
      }
    }
    if (RESP == 2) {
      menuS--;
      if (menuS <0) {
        menuS=0;
      }
    }
    if (RESP == 4) {

      if(auxTop==1) {
        if(menuS + menu==0) {
          LCDprint(2,0,0);
          digitalWrite(10,LOW);
          while(analogRead(pinTOP)>100) {
            delay(10);
          }
          delay(250);
          auxTop =0;
        }
        if(menuS + menu==1) {
          LCDprint(2,0,0);
          digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
          digitalWrite(pinMotorR,LOW);

          i=0;
          Serial.print("primer ciclo\n");
          while(digitalRead(pinClick)==0 ) {
            i++; // para bajar la velocidad del motor
            delayMicroseconds(50);
            digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
            delayMicroseconds(50);
            digitalWrite(pinMotorF,LOW);
          }
          delay(10);
          i=0;

```

```

Serial.print("segundo ciclo\n");
while(digitalRead(pinClick) !=0 ){
    i++;
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,LOW);
}
delay(10);
while(digitalRead(pinClick)==0 ){
    i++;
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,LOW);
}
delay(10);
while(digitalRead(pinClick) !=0 ){
    i++;
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
    delayMicroseconds(50);
    digitalWrite(pinMotorF,LOW);
}
digitalWrite(pinMotorF,HIGH);
digitalWrite(pinMotorR,HIGH);
delay(100);
digitalWrite(pinMotorF,LOW);
digitalWrite(pinMotorR,LOW);
Serial.print("fin ciclo\n");
subtrateIndex++;
if(subtrateIndex>=7){
    subtrateIndex=1;
}
EEPROM.write(0, subtrateIndex);
}
}
else{
    if(menuS + menu==0){
        LCDprint(2,0,0);
        digitalWrite(10,HIGH);
        while(analogRead(pinTOP)<100){
            delay(10);
        }
        delay(250);
        auxTop =1;
    }
    if(menuS + menu==1){
        waitButon();
        while(RESP != 4){
            LCDprint(3,0,0);
            waitButon();
            if(RESP == 2){//UP
                subtrateIndex++;
                if(subtrateIndex<=0 ||subtrateIndex>=7){
                    subtrateIndex=1;
                }
            }
        }
    }
}
}

```

```

        }
        if (RESP == 1) { // DOWN
            substrateIndex--;
            if (substrateIndex <= 0 || substrateIndex >= 7) {
                substrateIndex = 6;
            }
        }
    }
    EEPROM.write(0, substrateIndex);
}
if (menuS + menu == 2) {
    Exit = 0;
}
}
menuS = 0;
}
}
}
void waitButon() {
    i = 0;
    RESP = 0;
    R0 = analogRead(pinB0);
    R1 = analogRead(pinB1);
    R2 = analogRead(pinB2);
    while ((R0 > 10 || R1 > 10 || R2 > 10) && i < 150) {
        delay(10);
        R0 = analogRead(pinB0);
        R1 = analogRead(pinB1);
        R2 = analogRead(pinB2);

        if (R0 > 10 && R1 > 10 && R2 > 10) {
            i++;
            if (i > 148) {
                RESP = 7;
            }
        }
        else if (R0 > 10 && R1 < 10 && R2 < 10) {
            RESP = 1;
            i = 0;
            Serial.print("DOWN\n");
        }
        else if (R0 < 10 && R1 > 10 && R2 < 10) {
            RESP = 2;
            i = 0;
            Serial.print("UP\n");
        }
        else if (R0 < 10 && R1 < 10 && R2 > 10) {
            RESP = 4;
            i = 0;
            Serial.print("ENTER\n");
        }
    }
}
}
}
void loop() {
    Locked();
    waitButon();
}

```

```

if (RESP == 7){
  delay(150);
  unLocked();

}
}

```

12.1.3 Código Arduino C++ para medidor de flujo de agua

```

#include <LiquidCrystal.h>

long bla=0;
int i =0;
int value;
int set =10;
int aux=0;

byte fo[]= {0,0,0,0};
byte sens[]= {A0,A1,A2,A3};
byte state[] = {0,0,0,0};
byte count01[] = {0,0,0,0};
byte count02[] = {0,0,0,0};
byte count03[] = {0,0,0,0};
byte count04[] = {0,0,0,0};
LiquidCrystal lcd(12, 11, 5, 4, 3, 2);

void setup() {
  lcd.begin(16, 2);
  // EBEA DIFF CRYG
  // 00 !! 00 !! 00 !!
  // S1 S2 S3 S4 ALL
  lcd.print(" EBEA DIFF CRYG ");
}
void escribir(byte *fo){
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print(" ");
  lcd.setCursor(0, 1);
  if(fo[0]<10){lcd.print(" ");}
  else
    lcd.print(" ");
  lcd.print(fo[0]);
  if(fo[1]<10){lcd.print(" ");}
  else
    lcd.print(" ");
  lcd.print(fo[1]);
  if(fo[2]<10){lcd.print(" ");}
  else
    lcd.print(" ");
  lcd.print(fo[2]);
  if(fo[3]<10){lcd.print(" ");}
  else
    lcd.print(" ");
  lcd.print(fo[3]);
  if (fo[0]>set && fo[1]>set && fo[2]>set && fo[3]>set ){
    lcd.print(" OK ");
  }
}

```

```

else
  lcd.print(" Err");
for (i = 0; i<4;i++){
  fo[i]=0;
}
}
void conteo(){
  for (bla =0 ;bla <270;bla++){
    for (i = 0; i<4;i++){
      analogRead(A5);
      value = analogRead(sens[i]);
      if(value > 500){
        if(state[i]==0){
          state[i]++;
          count01[i]++;
          count02[i]++;
          count03[i]++;
          count04[i]++;
        }
      }
      else{
        state[i] =0;
      }
    }
  }
}
void loop() {
  escribir(&count01[0]);
  conteo();
  escribir(&count02[0]);
  conteo();
  escribir(&count03[0]);
  conteo();
  escribir(&count04[0]);
  conteo();
}

```

12.2 Manual E-beam

Protocolo de Encendido de evaporador Blazers/Temescal

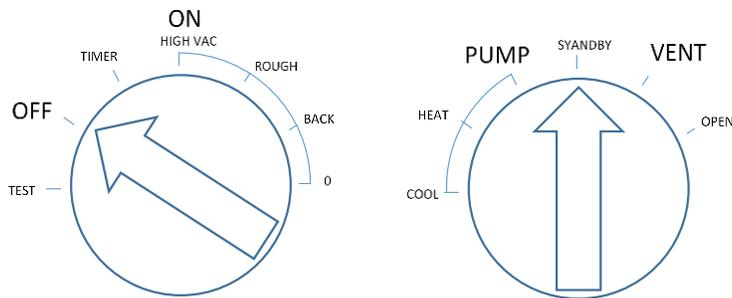
1 Verificación del apagado correcto de equipo

1.1 Fuente E-Beam

Todos los interruptores en apagado

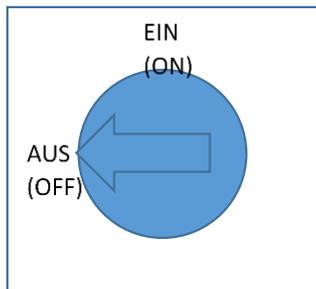
1.2 Sistema de vacío "AUTOMATIC PUMPING UNIT CONTROL"

El estado debe estar con las perillas en las siguientes posiciones

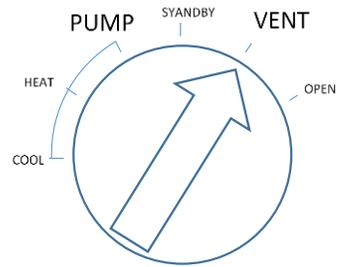


2 Pasos previos y verificación

2.1 Encender interruptor principal del sistema de vacío



- 1.1 En el caso de tener vacío la cámara se deberá ventear con nitrógeno gaseoso, para ello primero se deberá alimentar las líneas de nitrógeno, luego se deberá colocar las perillas del sistema de vacío en la posición que muestra la figura y además se deberá enchufar la válvula mediante el transformador que esta atrás del evaporador. Se debe soltar una de las ventanas para no generar sobre presión en la cámara para finalmente abrir la válvula de nitrógeno.



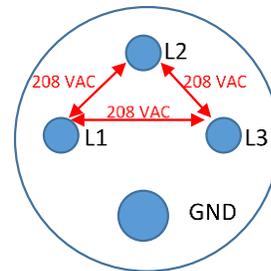
*se debe tener cuidado con la ventana que podría caer

- 1.2 Asegurar sustratos en posición correcta, crisoles en posición correcta y con material en buen estado (se pudo observar que luego de evaporar es posible que se dañe el material en los crisoles por el contacto con el aire).
- 1.3 Realizar limpieza de cañón y la cámara con la aspiradora y metanol.

1.4 Encender transformador 3 fásico para la fuente del e-beam (**SIN ENCENDER LA FUENTE DEL E-BEAM**)

- 1.4.1 Es altamente probable que algunos de los automáticos en la línea trifásica se desconecten debido al sobre consumo del régimen transitorio de encendido del transformador, se debe intentar hasta que ningún automático se corte.

- 1.4.2 Se puede verificar los voltajes de abastecimiento del transformador, estos deben ser 110V AC fase respecto a tierra y 208V AC de una fase a otra, con un margen de 10V.



Obs: la conexión carece de neutro

- 1.5 Encender sistema de monitoreo de flujo de agua y encender los mecanismos de refrigeración por agua

e-Gun DIFF QUART
560K 200k 60k

-Verificar valor 0 de flujo en ausencia de flujo

-Verificar los valores de los flujos

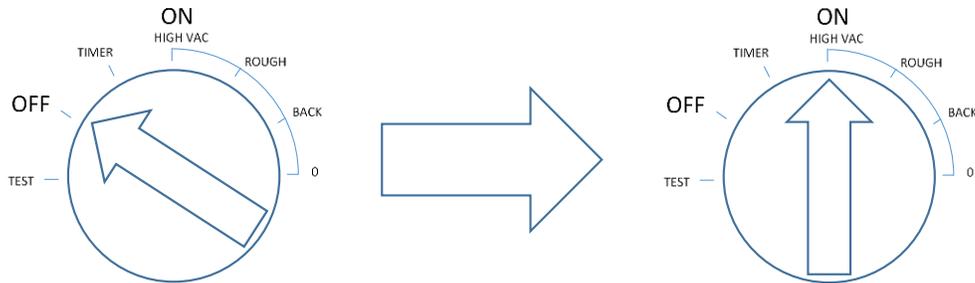
- El agua proviene del suministro de agua y mediante el chiller independientemente
- Los valores en el recuadro son los necesarios para el funcionamiento de los sistemas.
- se puede aplazar el encendido del chiller del “e-Gun”
- en caso de caer presión verificar que no haya goteras
- además se deberá encender del chiller de la ColdTrap

- 1.1 Verificar presión de la línea de aire comprimido y verificar la apertura de la llave de aire.
- 1.2 Verificar funcionamiento del cristal de cuarzo inyectando nitrógeno en dirección del cristal con la cámara abierta, se deberá observar tasa de deposición virtual en el monitor de deposición.
- 1.3 Asegurar funcionamiento del shutter, que las posiciones marcadas sean correctas.
- 1.4 Verificar correcta posición del “Chanchito” (cobertor del cañón) y recambio del vidrio ventana y espejo. (el chanchito puede ser removido por la parte posterior de la cámara cuidado que no se enrede con los cables)
- 1.5 Asegurar accesorios según sea necesario
 - 1.5.1 Escudo 1/5 de evaporación para distintos deposito, este se deberá instalar asegurándolo con 2 pernos, para ello se debe instalar sin el sujetador de sustratos ni el chanchito, teniéndose que instalar posterior mente.
 - 1.5.2 Enfriador gaseoso, para ello se debe remover algún tapón para liberar un “basePlate Slot”, de esta forma se podrá instalar el “feedthrough” que comunica con el gas frio en el exterior.
- 1.6 Asegurar limpieza de O-ring mediante un paño libre de polvo con metanol (nunca acetona)

- 1.1 Asegurarse que la cámara este cerrada correctamente.
- 1.1.1 Verificar no error en cristal de cuarzo con el monitor de deposición.
- 1.1.2 Verificar posición correcta del esqueleto (soporte de muestras) en la ventana se deberá ver horizontal, de lo contrario estará en posición incorrecta.

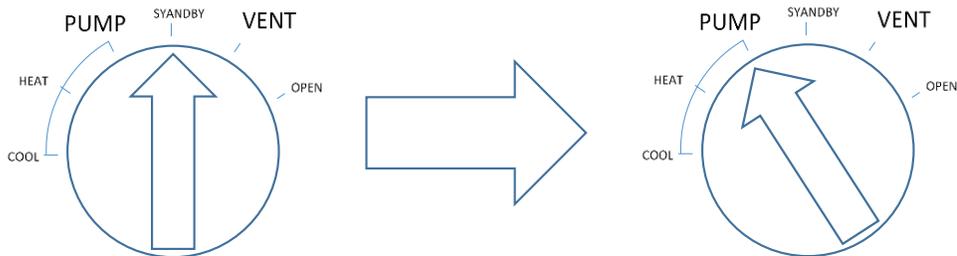
2 Inicio de procedimiento de vacío

2.1 Encender bombas de vacío

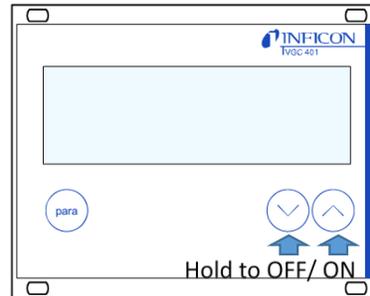
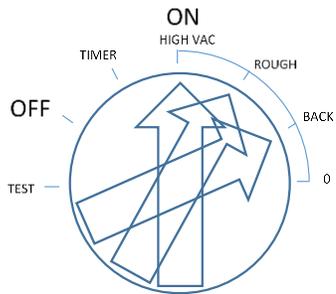


Obs. Las posiciones "HIGH VAC", "ROUGH", "BACK" y "0" son todas posiciones de ON, solo que seleccionan que sensor de vacío está indicado en el indicador en el tablero.

- 2.1.1 Es recomendable encender el agua de la bomba difusora en este momento, esta emitirá un ruido de interruptor al activarse.
- 2.2 Preparación de fuente de alto voltaje y fuente del filamento.
Se debe verificar las conexiones de alimentación y entre los equipos anexos
- 2.3 Esperar el sistema de aspiración
 - 2.3.1 Se debe esperar que la bomba difusora esté lista para operar, eso se indicara con el encendido de la luz DIFF PUMP en la unidad "AUTOMATIC PUMPING UNIT CONTROL..."
 - 2.3.2 Activar el sistema de aspiración moviendo la perilla.



Obs. La apertura de válvulas al interior del sistema de vacío será de forma automática, cuando el sistema termine el proceso automático se encenderá la luz "HIGH VAC." Del tablero, en el proceso automático se debe monitorear las presiones en distintas partes del sistema "HIGH VAC", "ROUGH" y "BACK" y además se debe complementar con la medición del gauge inficon que se debe encender en estos momentos, no antes.



1.1.1 Esperar que el vacío llegue al nivel deseado, este es aproximadamente $10e-6$ Torr

2 Encendido del Fuente de alto voltaje

2.1 Primero se debe girar la llave a la posición ON del tablero remoto de la fuente de alto voltaje.

2.2 Luego se enciende la fuente de alto voltaje mediante el interruptor principal "AC MAINS".

2.3 Encender el equipo SuperSweep 64 (en caso de reinicio no encender de nuevo).

2.4 Verificar luces visibles en el tablero, interlocks y luces de error.

2.5 Verificar que el botón OFF izquierdo del tablero remoto de la fuente de alto voltaje encienda la luz (HV READY), de no encender apretar el botón OFF o repetir el procedimiento de encendido de la fuente o apretar los botones OFF.

2.6 Encender el alto voltaje (H. V. CONTROL).

2.6.1 Verificar que la perilla protegida REM, LOCAL este en posición LOCAL.

2.6.2 Encender el alto voltaje con el botón ON izquierdo.

2.6.3 El alto voltaje se ajusta mediante la perilla protegida "H.V. ADJ", el margen admitido entre lecturas es un 5%, de ser mayor la fuente bloqueara el alto voltaje necesitando un reinicio del proceso.

2.6.4 Los voltajes admitidos son 0V – 10000V.

2.6.5 El alto voltaje se puede apagar apretando OFF izquierdo o automáticamente ante un fallo.

2.7 Encender la Corriente del filamento (GUN CONTROL).

2.7.1 Verificar que la perilla protegida REM, LOCAL este en posición LOCAL.

2.7.2 Verificar que la perilla "EM1, FIL1, POS" este en FIL1.

2.7.3 Verificar que la perilla "EMISSION CURRENT" este en 0.

2.7.4 Para encender la corriente de filamento se enciende mediante el botón ON derecho manteniéndolo apretado durante 2 segundos.

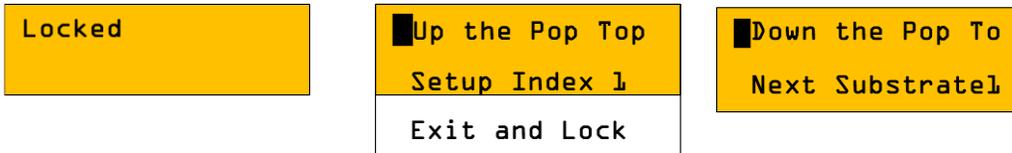
2.7.5 La corriente se puede apagar mediante el botón OFF derecho.

2.7.6 La corriente de emisión comenzara desde 4mA de la perrilla (aunque no reales)

3 Cambio de substrato o material en ciclo de vacío

3.1 Para el cambio de substrato se deberá girar la perilla Rotatory Cage de off a ON mirando al interior de la camará, tratando de identificar los números se deberá apagar el motor

1.1 Para el selector pocillos de material: La interfaz de usuario se verá de la siguiente manera. Donde la jerarquía del menú va de izquierda a derecha, primero la pantalla se desbloquea pulsando los 3 botones al mismo tiempo durante 3 segundos, luego para cambiar el pocillo se debe seleccionar la opción "Up the Pop Top", y luego se selecciona "Next Substrate1" hasta que el numero sea la selección deseada (solo girará en un sentido, para números menores se deberá sobrepasar el número 6 para que reiniciar la cuenta), para volver se selecciona "Down the Pop Top" y bajará un nivel de menú, en caso de necesitar reasignar el pocillo actual (por falla o manipulación manual) se debe seleccionar "Setup Index N" donde permitirá seleccionar el número del pocillo actual. Finalmente se debe seleccionar el menú "Exit & Lock" así volverá estar bloqueado.



1 Evaporación

- 1.1 Una vez lograda la emisión de electrones, mantener una corriente de emisión baja(1mA-5mA), para luego asegurar que el haz de electrones este dirigido correctamente, es decir que el haz este colisionando con el pocillo y no fuera de él, idealmente en el centro de este. En caso de no ser así, ajustar mediante el SuperSweep64 la posición Longitudinal y latitud, además de poder ajustar amplitud del movimiento y frecuencia.
- 1.2 Luego se deberá controlar la corriente de emisión, para ello primero se deberá ajustar el controlador/monitor de deposición en el material deseado previamente seleccionado mediante el paso **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, luego se debe ajustar el shutter en la posición que centre el agujero para una deposición únicamente en la balanza de cuarzo, posteriormente se deberá subir la corriente según el comportamiento de cada material, generalmente los materiales se derriten a los 20mA, para el caso de aluminio se debe mantener derretido por un tiempo previo a evaporar, debido a que se debe estabilizarse el material en el pocillo.
- 1.3 Evaporación, ahora se debe controlar la corriente según la tasa de evaporación mostrada en el controlador/monitor de deposición, los valores típicos son entre 30mA a 50mA, aunque cada material posee distintos valores.
- 1.4 Para evaporar se deberá abrir el Shutter completamente, y reiniciar el controlador/monitor simultáneamente, según la necesidad puede introducirse el paso **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** con el fin de evaporar distintos espesores de un o más materiales, además se debe asegurar la tasa de evaporación controlando la corriente.

2 Apagado

- 2.1 Una vez terminada la evaporación se deberá cerrar el Shutter y luego bajar la corriente de emisión (máximo a 5mA/min) hasta llegar a 2mA de emisión, donde se deberá esperar 5 minutos, luego se bajará la corriente hasta 0mA y se esperará otros 5 minutos para apagar el filamento, una vez la corriente en 0mA también se deberá apagar el alto voltaje.