



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Facultad de Ciencias

GRADO EN FÍSICA - FÍSICA ELECTRÓNICA

DEL CUBATA AL RON CON SEMICONDUCTORES

Autores:

Diego Ismael García Tripiana

Marta Pérez Serrano

Inmaculada Montiel Estévez

Alberto Mochón Paredes

Nicolás Pancorbo Leiva

Grupo B

Índice

1. Introducción	1
2. Fundamento teórico	1
2.1. Fotocatálisis	2
3. Metodología	5
4. Resultados y discusión.	8
4.1. Análisis de los materiales 1D	8
4.2. Análisis de los materiales 2D	10
4.3. Análisis de los materiales 3D	11
4.4. Tiempo de vida medio	13
4.5. Análisis de la eficiencia de reacciones Redox	14
4.6. Tiempo de limpieza del tinte.	15
5. Conclusión	16
Referencias	17

Resumen

En este informe se estudia el fenómeno de la fotocátalisis, con la finalidad de que se de la desintegración de colorantes en el agua. Se realiza un estudio de los procesos físicos necesarios, centrándonos en el semiconductor. Posteriormente, se ha obtenido, entre distintos materiales y distintas estructuras, cuales producen la mejor eficiencia en el proceso. Consiguiendo, como mejor resultado el Germanio en 2-Dimensiones de grosor $30nm$. Con este material se ha conseguido una eficiencia del 17,74 % y se ha obtenido que tardaría aproximadamente 16,52 *min* en limpiar unos 300g de tinte.

1. Introducción

Alguna vez te has visto en la situación de tener que beberte un cubata que no te gusta, ya sea por haberte gastado en el un "ojo de la cara" o porque tu primo te lo ha preparado con lo poco que le quedaba de botella. Por mucho hielo que le echas, un whisky-naranja no se puede terminar. Podríamos preguntarnos si es posible echar el tiempo atrás, pero como estudiantes de física que no han cursado la asignatura de relatividad, la solución más viable es la de separar los dos líquidos, o por lo menos, la de recuperar el whisky.

Como buenos físicos, comenzaremos con el modelo más sencillo o mejor dicho con el que ya ha sido estudiado. Entonces, nos centraremos en estudiar la descontaminación del agua. En concreto, la mezcla de agua con colorante *Naranja de metilo*, utilizado en las fábricas de textiles. Este tinte se forma con moléculas orgánicas que pueden degradarse con reacciones redox sencillas. Esto significa que podemos hacer desaparecer estas moléculas covirtiendolas en otras sin dejar residuos contaminantes.

Este proceso se lleva acabo mediante fotocátalisis, un proceso en el que intervienen un semiconductor y una fuente de fotones. Existen numerosos artículos sobre el tema, se han realizado estudios sobre las características que deben tener los semiconductores (1), así como el beneficio de añadir ultrasonido en el método (2).

En este informe de prácticas, nos centraremos en estudiar el proceso físico que ocurre en el semiconductor y que explica el porque se generan las reacciones necesarias en la disolución. Clasificaremos de entre todos los semiconductores dados en el simulador utilizado, los que den lugar a una eficacia del proceso mayor, es decir, se escogerá el más adecuado. Además, se estudiará la eficiencia de las reacciones Redox para los materiales escogidos, así como el tiempo de limpieza para el material con mayor eficiencia.

2. Fundamento teórico

La interfaz producida entre una solución acuosa y un semiconductor iluminado presenta características interesantes que pueden llevar a aplicaciones como la separación de ciertos elementos disueltos en el agua de la misma solución.

Para poder entender este hecho tenemos que remontarnos a las características básicas de un semiconductor. Al calcular los posibles estados de energía disponibles en la red cristalina de los semiconductores, se obtiene que existe un gap de energía en el cual no puede haber estados. Esto hace que se produzca una estructura de bandas, en la cual la de menor energía (más ligada) se llama banda de valencia, y es la que tiene los electrones ligados a los átomos de la red. Mientras que la banda de mayor energía (menos ligada) se llama de conducción, puesto que son estados a los que acceden electrones que están ligados

a la red pero que pueden moverse libremente por ella. La existencia de este gap es la que proporciona a estos materiales la característica de poder ser aislantes o conductores, y existen multitud de efectos asociados a esto.

Otro concepto importante es el de la energía de Fermi, la cual se define como la energía necesaria para que el nivel de ocupación de estados electrónicos sea 0,5 ($f(E_F) = 1/2$). Cuando estamos a temperatura de $0K$, podemos considerar que todos los estados electrónicos están ocupados hasta este valor de energía, por la forma de la función de Fermi. Además, en este nivel de energía subyace la explicación de como se comportará nuestro semiconductor, si transportará o no electrones con respecto a la solución acuosa que ponemos en contacto, como se verá próximamente. E_F se encuentra dentro del gap de energía casi siempre, haciendo que sea mayor que el máximo de la banda de valencia (E_V) y menor que el mínimo de la banda de conducción (E_C)

Continuando con el estudio de los semiconductores, es habitual llamar a la ausencia de electrones como otra partícula, llamada hueco, las cuales tienen carga opuesta y propiedades muy parecidas, haciendo mucho más fácil el tratamiento matemático que conlleva su estudio. Definimos la densidad de electrones (n) y huecos (p) como:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (1)$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (2)$$

Si consideramos un semiconductor intrínseco que no tiene ningún tipo de impurezas ($n = p = n_i$), se puede extrapolar la cantidad constante:

$$np = n_i^2 = N_C N_V e^{\frac{E_g}{kT}} = cte \quad (3)$$

Donde E_g es $E_V - E_C$, representa el ancho del gap.

2.1. Fotocatálisis

Una vez conocemos la estructura básica de los semiconductores, somos capaces de estudiar más a fondo el efecto que nos concierne, la fotocatalisis. Se trata de un método usado para descontaminación o desinfección de agua. Consiste en la excitación de un semiconductor mediante radiación electromagnética para que en su superficie se den lugar las reacciones de degradación o eliminación de contaminantes, como se muestra en la figura 1. Ya que para que se den las reacciones es necesario que exista un exceso de portadores en la superficie, el cuál, se crea con la generación de pares electrón-hueco.

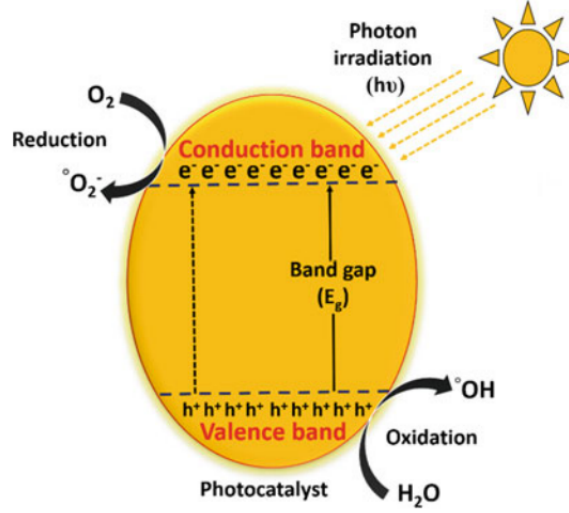


Figura 1: Esquema sobre el proceso de fotocátalisis en semiconductores

En primer lugar nos centraremos en explicar las reacciones químicas que tienen lugar en la disolución. En nuestro caso, nuestro objetivo es la degradación del tinte llamado *Naranja de metilo*. Una de las posibles formas de degradación de esta molécula (ver figura 2) es mediante el ataque de radicales hidroxilo¹, $OH\cdot$, a los anillos aromáticos.

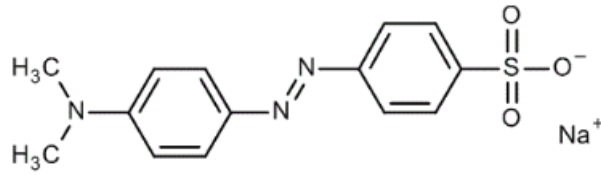
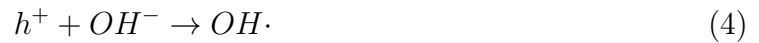


Figura 2: Molécula del colorante Naranja de metilo. Imagen descargada de a referencia (?).

Dejando para otro tipo de trabajos el estudio concreto de como se produce esta degradación. Nos centraremos en las reacciones que se generan en la superficie, ecuaciones (5) y (4).



Tal y como se intuye, nos centraremos en la reacción 4. Estas reacciones son del tipo redox, por lo que podemos definir un nivel de fermi intrínseco, E_{Fd} , el cuál utilizaremos más adelante. Este se relaciona directamente con el potencial redox, ϵ que para el caso del radical $OH\cdot$, según la referencia (2), es:

$$q\epsilon = E_{Fd} = -2,80(eV) \quad (6)$$

¹Un radical es un compuesto con un enlace libre para poder unirse a cadenas orgánicas, en concreto el radical hidroxilo es muy reactivo.

Por tanto, nuestro objetivo es conseguir un exceso de huecos en la superficie para que se de la reacción 4 y de lugar a la degradación del tinte.

Cuando la superficie del semiconductor se pone en contacto con la disolución se produce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra, es decir, se igualan ambos niveles de fermi, $E_{Fs} = E_{Fd}$. En el caso de la disolución, el movimiento de cargas se hace mediante los iones disueltos, por lo que la disolución contiene muchísimos más portadores de carga (más estados disponibles) que el semiconductor, esto hace que el cambio en energía sea mucho más apreciable en el semiconductor y se pueda considerar E_{Fd} fijo. Además, observamos que el potencial en la interfase se mantiene constante, dado a que este potencial solo depende de la composición de la disolución. Por lo que, las bandas se doblarán desde el nivel de equilibrio hasta el nivel en el que se encontraban antes del contacto con el líquido, tal y como se observa en la figura 3.

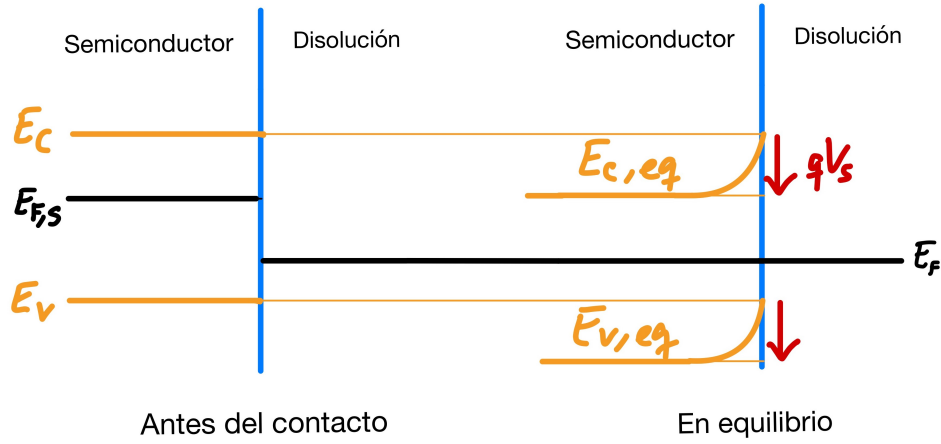


Figura 3: Esquema donde se explican los niveles de energía antes y después del contacto entre el semiconductor y la disolución

En nuestro caso trabajaremos con $E_{Fs} > E_{Fd}$. Por tanto, las bandas al tener que bajar para alcanzar el equilibrio se doblarán hacia arriba, creando una barrera de potencial para los electrones, lo que se traduce en una fuerza que atrae a los huecos a la superficie. En el caso $E_{Fs} < E_{Fd}$, son los electrones los que se van a mover hasta la superficie dando lugar a reacciones de reducción, también muy utilizadas para la degradación de contaminantes, pero que no utilizaremos en este informe.

La altura de la barrera será $qV_s = E_F - q\epsilon$, la zona espacial dentro del semiconductor donde la banda se encuentra curvada se llama región de carga espacial, W . Lo que caracteriza esta zona es que la densidad de electrones varía con la posición según la expresión:

$$n(x) = N_d e^{-\frac{|q|\Phi(x)}{kT}} \quad (7)$$

Donde en el equilibrio, $\Phi(x)$ coincide con Φ_d . Por tanto, gracias a la región de carga, obtenemos el gradiente de campo eléctrico que hace que el exceso de portadores pueda migrar hacia la disolución.

Finalmente, solo nos queda por explicar como se va a dar la generación del exceso de portadores del semiconductor. De todos los fotones incidentes, debido a las propiedades ópticas del material, solo un porcentaje de ellos serán absorbidos y podrán dar lugar a la generación de pares electrón-hueco. Además, existe otro fenómeno que ocurre cuando se absorben fotones. Puede darse el caso de que la energía sea absorbida por la red cristalina en forma de fonones, los cuales dispersarán la energía en forma de calor por todo el material. Por tanto, teniendo en cuenta estos procesos. Podemos definir la probabilidad de que, al absorber el fotón, este invierta su energía en la generación de un par electrón-hueco, como la eficiencia cuántica.

Esta propiedad depende del material y de la longitud de onda del fotón incidente, sin embargo, en este trabajo se realizará la aproximación de que esta es 0 cuando la energía del fotón incidente es menor que la energía del gap y constante e igual a 1 cuando es mayor. Por esta razón es conveniente que los semiconductores que realicen esta tarea tengan una energía de gap relacionada con la luz visible ($1,654 - 3,226$)eV o ultravioleta, para que puedan ser utilizados con energía solar.

3. Metodología

Se simulan en nanohub las bandas de un semiconductor, obteniendo así su energía de gap (E_{gap}) y su nivel de energía de Fermi (E_{fs}). En el simulador utilizado se pueden estudiar los siguientes semiconductores: Si, Ge, Ga, GaAs, InAs, AlGaAs, SiGe. Para cada uno de estos materiales se simulan redes 3D, 2D y 1D periódicas. Además, para cada una de las geometrías se pueden variar ciertos parámetros, estos se recogen a continuación:

- Redes 3D periódicas: fracción molar.
- Redes 2D periódicas:
- Redes 1D periódicas:

Se selecciona el material más óptimo para cada geometría, en base a los siguientes criterios:

1. El nivel de Fermi del semiconductor tiene que ser mayor al de la disolución. $E_{fs} > E_{fd} = -2,80\text{eV}$
2. E_{gap} ha de ser lo más pequeño posible, puesto que esto hará que sea más fácil que un fotón incidente sea absorbido por el semiconductor.
3. Las transiciones entre la banda de valencia y de conducción tendrán que ser directas, las transiciones indirectas son descartadas porque la absorción de fotones es menos eficiente con lo que no se van a estudiar.

Una vez obtenido el material más óptimo para cada geometría se obtiene la eficiencia de reacción, es decir, la eficiencia con la que un fotón interacciona con la disolución y crea una reacción redox que "limpia" el agua. Para ello, se han tenido en cuenta tres procesos: la absorción, la recombinación y reacción con la disolución, es decir, el fotón que llega al semiconductor primero tendrá que ser absorbido. Si es absorbido tendrá una posibilidad

de recombinarse. Si no se recombina, habrá una probabilidad de que reaccione con la disolución.

Para obtener esta eficiencia se ha realizado una simulación, en la que se emiten fotones con longitud de onda proveniente de una distribución de probabilidad a partir de la distribución de Planck normalizada, figura 4. Se utiliza esta distribución ya que los fotones son emitidos por el Sol, aproximándose a un cuerpo negro en nuestro caso.

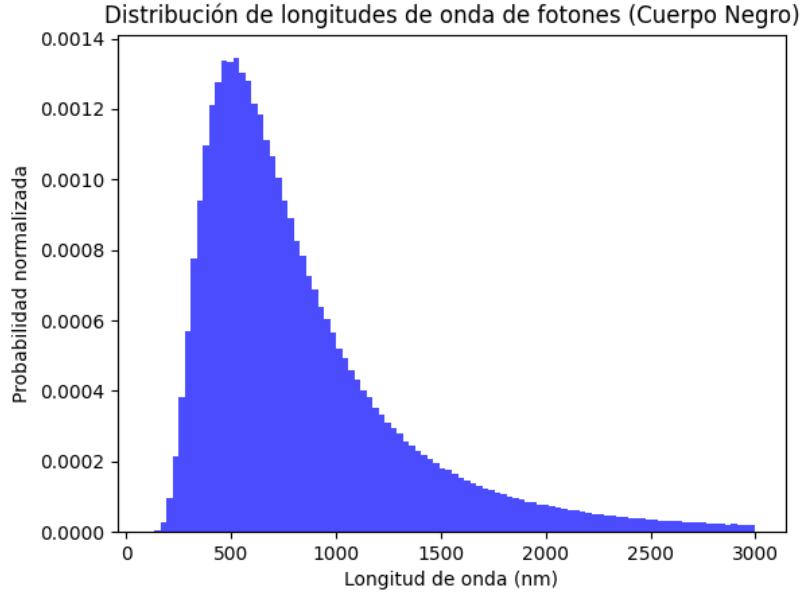


Figura 4: Distribución de Planck

El programa utilizado mide la eficiencia fotocatalítica según la siguiente expresión (8):

$$\frac{\text{N}^{\circ} \text{ de fotones que reaccionan}}{\text{N}^{\circ} \text{ de fotones emitidos}} \quad (8)$$

Para la probabilidad de absorción es necesario el cálculo del coeficiente de absorción α (9), obtenida de (3).

$$\alpha = A^*(h\nu - E_G)^{1/2} \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (9)$$

Donde h es la constante de Planck, q es la carga del electrón, m_h^* es la masa efectiva del hueco, m_e^* es la masa efectiva del electrón, n es el coeficiente de refracción del material, c es la velocidad de la luz en el vacío y ν es la frecuencia del fotón emitido.

Para calcular las masas efectivas necesarias para el coeficiente A^* se tomaron los datos de las bandas de conducción y valencia de los distintos materiales. Se realizó un ajuste de mínimos cuadrados alrededor del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la de conducción, utilizándose un polinomio de segundo grado, ya que los extremos de las

bandas se pueden aproximar a una parábola. Con las expresiones obtenidas se calculó la masa efectiva de electrones y huecos. El resto de valores son constantes universales o del material.

Una vez calculado el coeficiente de absorción, se calcula la probabilidad de absorción con la siguiente expresión (10):

$$P_A = 1 - e^{-\alpha x} \quad (10)$$

Donde x es la longitud en la que se absorbería el fotón, que está entre 0 y W .

Una vez el hueco es generado a una profundidad x este llegará a la superficie siguiendo el potencial o se recombinará por el camino. La probabilidad de recombinación dada por la expresión (11) donde en este caso t sería el tiempo que tarda en llegar a la superficie y τ el tiempo de vida medio para el hueco (τ_p) que dependerá de cada material.

$$P = 1 - e^{t/\tau} \quad (11)$$

Para calcular el tiempo de llegada consideraremos que la barrera de potencial tiene forma de parábola con lo que tendríamos $V = \frac{V_s}{W^2}x^2$. En nuestro caso vamos a considerar que la región de carga espacial es $W=100\text{nm}$ como valor típico (1). Ahora que conocemos el potencial y por lo tanto el campo eléctrico sustituimos en 12 siendo μ_n la movilidad de los huecos. $E = -\frac{dV}{dx} = -2bx$, considerando $\langle v \rangle = v = \frac{dx}{dt}$ y integrando obtenemos la expresión para el tiempo de llegada 13.

$$\langle v_n \rangle = -\mu_n E \quad (12)$$

$$t_{llegada} = \frac{\ln(W/x_0)}{2\frac{V_s}{W^2}\mu_n} \quad (13)$$

Ahora que el hueco está en la superficie este podrá reaccionar y contribuir a la limpieza del agua o recombinarse. Para simular este proceso se ha realizado un proceso iterativo en el que se considera un tiempo inicial $t=0$ y un paso $dt = \tau_{reaccin}/100$ se va calculando a cada paso la probabilidad de reacción y recombinación aplicando la fórmula 11. La probabilidad de recombinación depende del tiempo de vida medio del hueco y la probabilidad de reacción de un tiempo característico de reacción que en este caso consideraremos igual para todos los materiales $\tau_{reaccion} = 250\text{ns}$ (4).

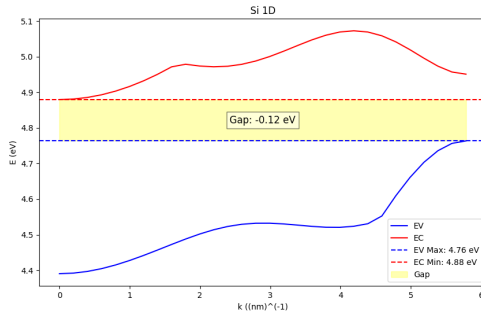
Finalmente la eficiencia se calcula con la expresión 8. De igual forma podemos calcular el porcentaje de fotones que no son absorbidos (NA), el porcentaje de huecos que se recombinan antes de llegar a la superficie (R) y el porcentaje de huecos que no reaccionan (NR). Cabe destacar que aunque R y NR representan el mismo proceso que es el de recombinación de pares hacemos una diferenciación entre estos dos porque R depende de τ_p y del potencial de la barrera V_s y NR depende de τ_n y $\tau_{reaccion}$. De esta forma podremos ver de forma más directa los efectos que tiene el potencial de barrera en la eficiencia.

4. Resultados y discusión.

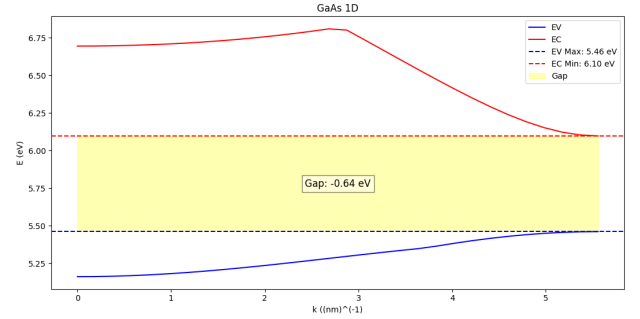
4.1. Análisis de los materiales 1D

Se ha estudiado la posibilidad de utilizar hilos cuánticos o nanohilos para producir la fotocatalisis. Para ello se han analizado diferentes materiales y las diferentes geometrías que nos permitía el simulador. El principal problema a la hora de utilizar estos materiales es su escala. Como veremos más adelante la mayoría de las configuraciones encontradas que dan una energía de fermi superior a $\epsilon = E_{Fd} = -2,80(eV)$ con un gap bien definido tienen dimensiones muy pequeñas. Las geometrías estudiadas fueron el hilo circular semiconductor rodeado de aislante, el cuadrado o rectangular.

En primer lugar estudiamos el hilo circular, para los tres semiconductores estudiados Si, GaAs y Ge se encontró que para diámetros menores a 0,8 nm no se apreciaba ningún gap en la simulación y para mayores tampoco aparecía. En las figuras 5 y 6 podemos ver las energías de Gap para cada uno de los materiales estudiados así como sus bandas de conducción y valencia. En primer lugar mencionar que en el caso del Ge es probable que el Gap que vemos sea en realidad un fallo del simulador, ya que pese a que se observa una banda prohibida entre las bandas esta tiene una anchura de $E_G = 0,05$ eV la cual es excesivamente pequeña. En cuanto al silicio y al GaAs, el primero tiene un Gap menor, sin embargo su nivel de fermi esta en $E_f = 4,82$ eV, bastante por debajo del GaAs $E_f = 5,78$ eV. Además el Si presenta un gap indirecto mientras que el GaAs es directo, por lo que en esta geometría el mejor material para nuestro propósito es el GaAs.



(a) Si



(b) GaAs

Figura 5: Representación de la zona prohibida para nanohilos circulares de diámetro $D = 0,8$ nm.

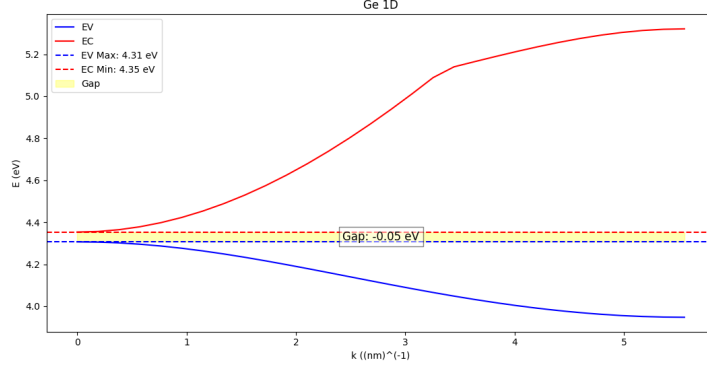


Figura 6: Representación de la zona prohibida para un nanohilo circular de diámetro $D = 0,8$ nm de Ge.

Estudiamos ahora la geometría cuadrada. En este caso estudiamos una sección transversal de $0,5\text{nm} \times 0,5\text{nm}$. Para el caso del silicio encontramos que el material presentaba 3 bandas prohibidas distintas por lo que no estudiaremos este material. Los resultados de los otros dos semiconductores pueden verse en la figura 7. En este caso es evidente que el GaAs vuelve a ser un mejor material para nuestro estudio, su nivel de Fermi se encuentra mucho más arriba que el del Germanio y además su energía de gap es bastante menor. Ambos materiales presentan en este caso gap directo así que no influye en la selección.

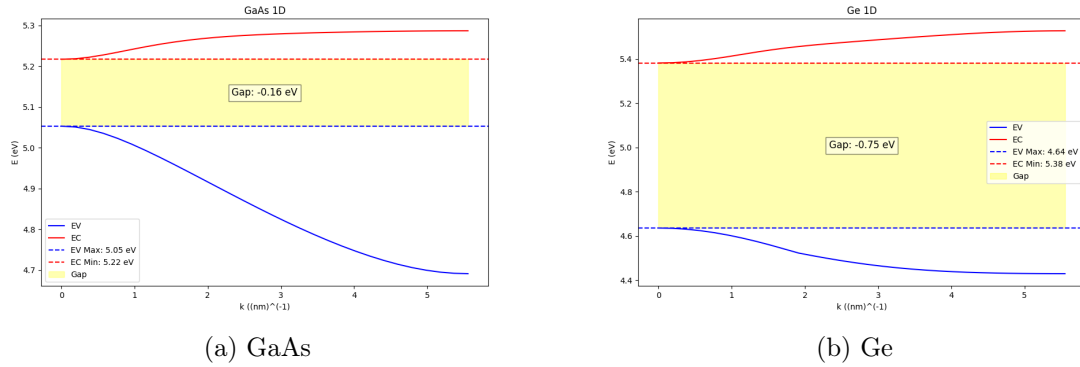
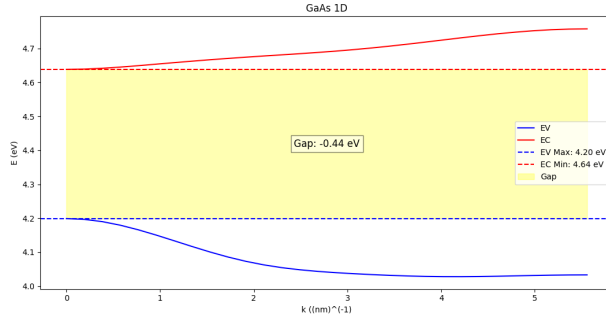
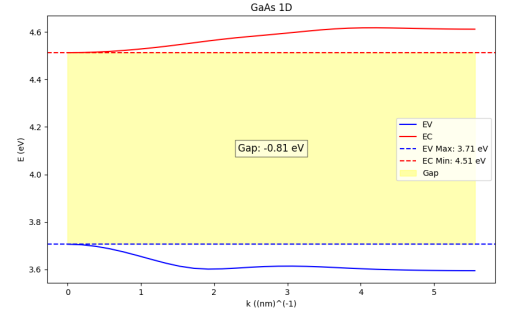


Figura 7: Representación de la zona prohibida para nanohilos cuadrados de sección transversal $0,5\text{nm} \times 0,5\text{nm}$.

Por último analizamos nanohilos rectangulares. En este caso no encontramos una combinación para la cual el Si tuviera una banda prohibida por lo que una vez más no aparece. En la figura 8 podemos ver los resultados obtenidos para el GaAs, para el cable de menor sección transversal se obtiene una banda prohibida más estrecha y un nivel de fermi más alto. Por su parte, en la figura 9, vemos que para el Ge el hilo con mayor sección transversal tiene una energía de gap mayor pero un nivel de fermi bastante más alto, lo cual nos beneficia. Puesto que para ambos materiales las bandas prohibidas son muy pequeñas elegimos aquel que tenga un nivel de fermi más alto, el GaAs con sección transversal $0,5\text{nm} \times 0,8\text{nm}$.

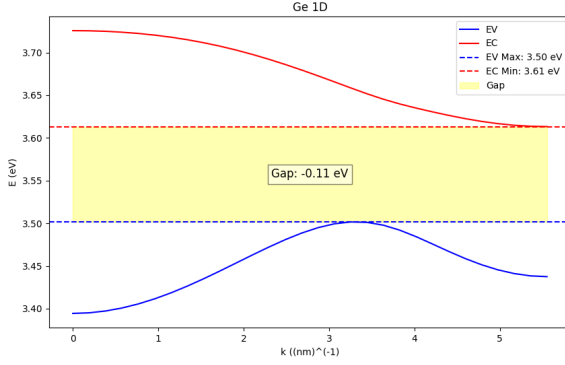


(a) Sección transversal 0,5nm×0,8nm

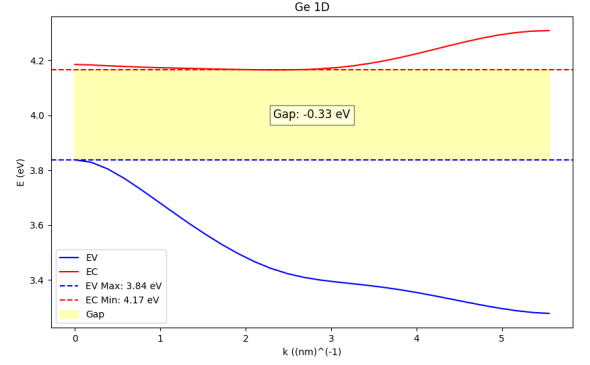


(b) Sección transversal 0,5nm×1,0nm

Figura 8: Representación de la zona prohibida para nanohilos rectangulares de GaAs



(a) Sección transversal 0,5nm×0,8nm



(b) Sección transversal 0,5nm×1,0nm

Figura 9: Representación de la zona prohibida para nanohilos rectangulares de Ge

En la tabla 1 podemos ver los valores del nivel de fermi y ancho del Gap de los hilos que hemos considerado más apropiados durante esta sección. De entre ellos, el que utilizaremos más adelante sera el GaAs circular de diámetro $D = 0,8$, ya que es el más apropiado de entre los estudiados para la fotocatalisis.

	E_f (eV)	E_G (eV)	Transición
GaAs $D = 0,8$	5,78	0,64	Directa
GaAs 0,5×0,5	5,22	0,16	Directa
GaAs 0,5×0,8	4,42	0,44	Directa

Cuadro 1: Propiedades de los semiconductores.

4.2. Análisis de los materiales 2D

Se han realizado simulaciones redes 2D-periódicas para los tres materiales estudiados, Si, Ge y GaAs para para estudiar cual sería más eficiente. En el caso bidimensional el único parámetro que se puede variar es el grosor (W) de la capa 2D que se puede variar desde

un mínimo de 0.5 nm a 30 nm. Se ha encontrado que todas las transiciones son directas (ver algunos ejemplos en la figura 10) y que E_f esta por encima de -2.8 eV sin importar la W elegida, además conforme aumentamos W, E_f y E_g disminuyen. Los resultados vienen recogidos en las tablas 2, 3 y 4. El material que cumple mejor con nuestros requisitos es el Ge con W=30nm ya que es el que tiene el gap más pequeño.

W (nm)	$E_f(eV)$	$E_G(eV)$
0,5	0,88	2,67
1	0,59	1,64
10	0,56	1,16
30	0,55	1,03

Cuadro 2: E_f y E_G para el Si con distintos grosores W

W (nm)	$E_f(eV)$	$E_G(eV)$
0,5	1,31	2,32
5	1,15	1,27
15	1,15	0,92
30	1,14	0,90

Cuadro 3: E_f y E_G para el Ge con distintos grosores W

W (nm)	$E_f(eV)$	$E_G(eV)$
1	0,97	2,20
5	0,72	1,62
15	0,67	1,55
30	0,66	1,54

Cuadro 4: E_f y E_G para el GaAs con distintos grosores W

4.3. Análisis de los materiales 3D

Se han realizado simulaciones en redes 3D-periódicas para todos los materiales para buscar la energía del gap en cada uno de ellos, variando en algunos su fracción molar. El objetivo del estudio de E_{gap} es encontrar el material en el que este valor sea más pequeño, puesto que los fotones que superen esta energía serán más. Además, también se busca que el E_{fs} sea superior a $E_{fd} = -2,80eV$ y que la transición en el gap sea directa. Los resultados se recogen en la tabla 5. Se observa que el material que mejor cumple estos requisitos es el *GaAs*, no es el material con E_{gap} mínimo, pero es el único que además tiene transición directa y su E_f es mayor al de la disolución. Es decir, en esta tabla el material más óptimo sería el *GaAs* con $\alpha = 0,5$. Se muestra una figura de las bandas y el gap del *GaAs* en la figura 11.

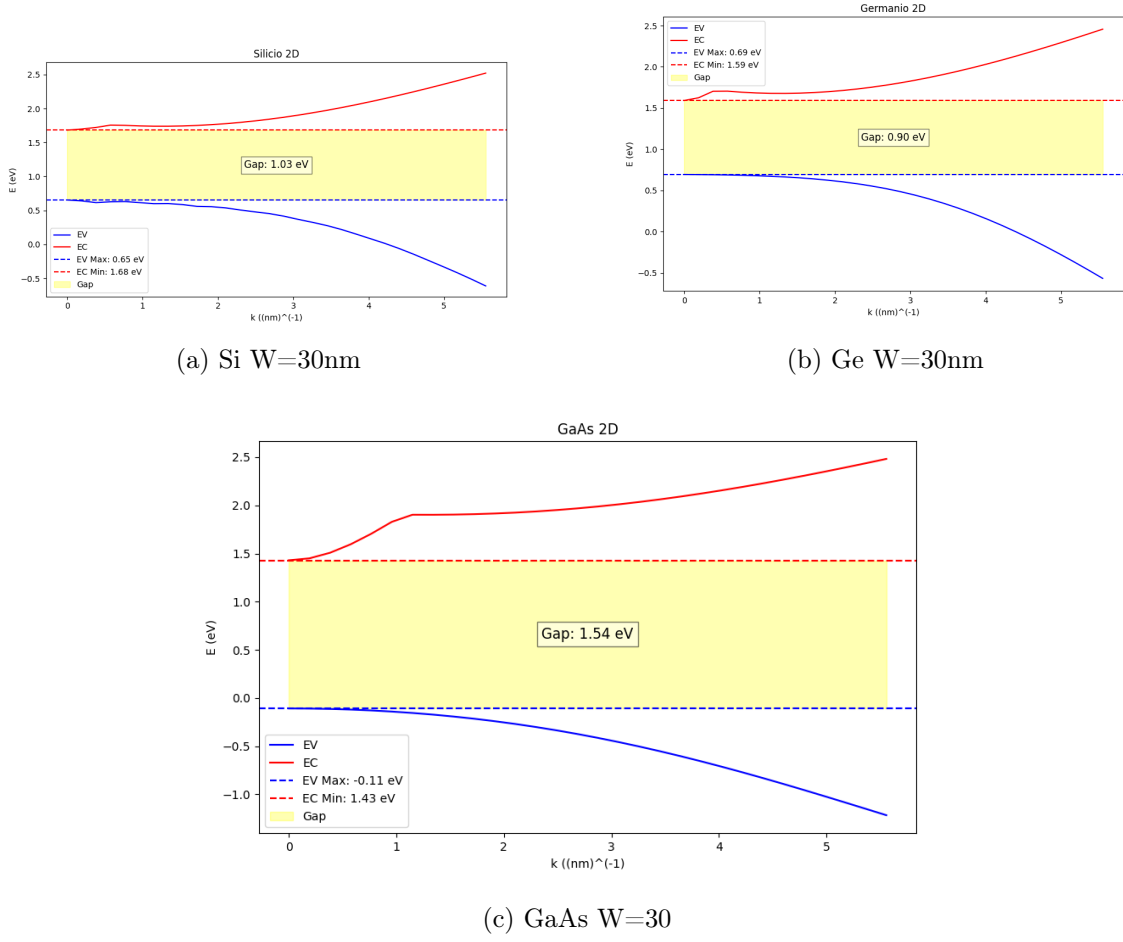


Figura 10: Representación de la zona prohibida para materiales 2D.

Material	Fracción Molar	$E_{gap}(eV)$	$\lambda(nm)$	E_F	Transición
AlGaAs	0,5	3,59	345,40	-8,295	Directa
AlGaAs	0,1	3,08	402,60	-8,2	Directa
AlGaAs	1	4,21	294,54	-8,465	Directa
GaAs	0,5	1,42	873,24	0,71	Directa
Ge	0,5	0,68	1823,53	1,11	Indirecta
InAs	0,5	2,79	444,44	-7,835	Directa
Si	0,5	1,13	1097,35	0,565	Indirecta
SiGe	0,5	1,01	1227,72	0,905	Indirecta

Cuadro 5: E_{gap} y su λ asociada para distintos materiales 3D.

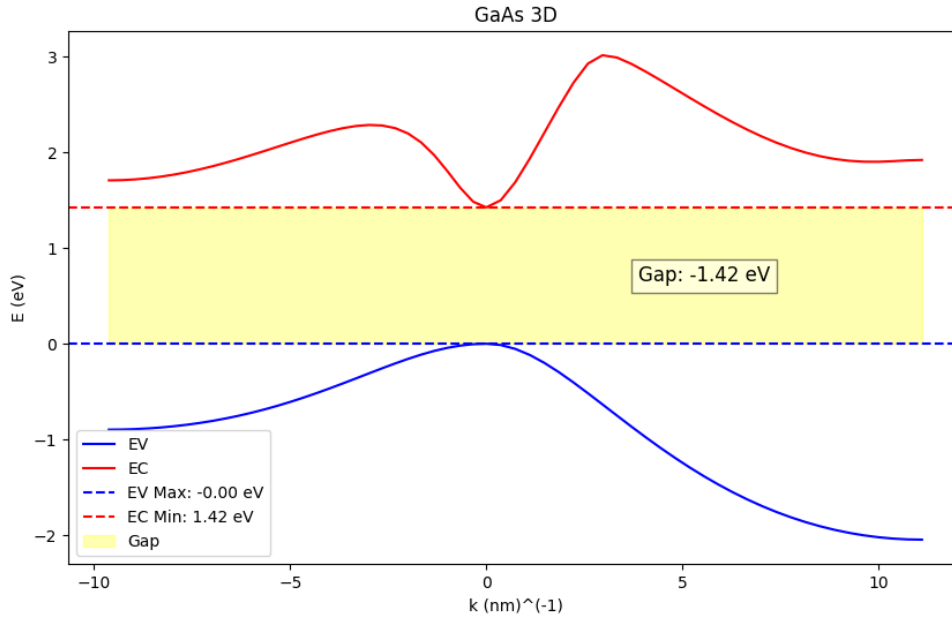


Figura 11: Representación de la zona prohibida de una red de *GaAs* 3D

4.4. Tiempo de vida medio

La eficiencia de la reacción que estamos buscando depende del tiempo de vida medio de los portadores, puesto que para que puedan darse, los huecos deben llegar y permanecer en la superficie el tiempo suficiente para que puedan reaccionar. Sin embargo, como se menciona en (4), el tiempo que toma en llegar a la superficie es muy probablemente inferior al tiempo de vida medio. Por tanto, al haber encontrado discrepancias en diversas referencias en cuanto al valor del tiempo de vida medio de los huecos generados en los semiconductores estudiados, se realizó un barrido de simulaciones con diferentes tiempos de vida medios. Los valores en los textos se encuentran entre los picosegundos y las centenas de nanosegundos (entre los 10^{-12} s y los 10^{-7} s). Obteniendo el siguiente gráfico para el silicio en 3D (12), se puede observar que para tiempos demasiado pequeños se obtiene que prácticamente todos los huecos que se generan acaban recombinándose antes de poder llegar a la superficie y reaccionar. Esta probabilidad de recombinación disminuye exponencialmente hasta ser aproximadamente 0 a partir de $\tau_p \approx 10^{-12}$, obteniendo el mismo resultado para todos los porcentajes si aumentamos el tiempo a partir de este.

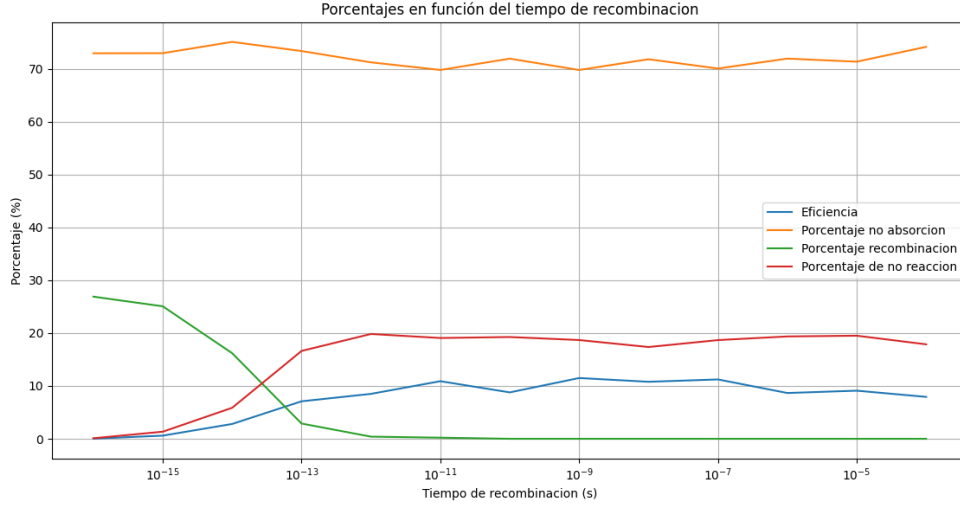


Figura 12: Porcentaje de diferentes sucesos posibles en función del tiempo de vida medio.

Este resultado pone en evidencia la acción y existencia del potencial que se crea cuando se juntan el semiconductor y la disolución, obteniendo que para prácticamente todo el rango que tomemos de las referencias obtendríamos el mismo resultado.

4.5. Análisis de la eficiencia de reacciones Redox

Una vez seleccionados los semiconductores más apropiados para cada dimensión se estudió la eficiencia con la que se producirían las reacciones Redox en dichos materiales. Para ello se realizó una simulación que considera las probabilidades de generación de un par electrón-hueco, su recombinación y la eficiencia cuántica. En la tabla 6 podemos ver los datos usados para realizar la simulación para cada material. Los tiempos de vida medios y movilidades se han obtenido de la referencia (5), mirando la figura 12 se puede ver que sus valores coinciden con la zona en la que el porcentaje de recombinación es 0.

	<i>GaAs3D</i>	<i>Ge2D</i>	<i>GaAs1D</i>
B	0,2	0,2	0,2
$\tau_p(s)$	10^{-7}	10^{-3}	10^{-8}
$\tau_{reaccion}(s)$	$250 \cdot 10^{-9}$	$250 \cdot 10^{-9}$	$250 \cdot 10^{-9}$
$E_B(eV)$	3,51	3,94	8,58
$E_{gap}(eV)$	1,42	0,9	0,64
n	4	4	4
$\mu(m^2/V \cdot s)$	0,86	0,18	0,86
$W(nm)$	100	30	0,8

Cuadro 6: Constantes utilizadas para el cálculo de η

En la tabla 7 se muestran las eficiencias obtenidas a partir de la simulación. Se puede ver que para el material 1D la absorción es prácticamente nula, sus porcentajes de no absorción, NA , son muy grandes. Esto se debe a que al ser un material de grosor de nanómetros la mayoría de los fotones no son absorbidos en su mayoría siguiendo la ecuación

10. Esto después conlleva a que la eficiencia es muy reducida. En cuanto a la probabilidad de que no reaccione, NR , es mayor que η , es decir como el tiempo de vida medio (10^{-8} ns) es menor que el tiempo de reacción ($250 \cdot 10^{-9}$ ns) la mayoría de los pares se recombinan.

Se observa que el NA más pequeño sucede en el material 3D, puesto que es el que tiene el mayor grosor, sin embargo, es comparable al valor de NA del material 2D. Esta diferencia de NA no compensa la diferencia de NR entre estos dos materiales, siendo que para el Ge 2D todos los fotones que se absorben también reaccionan, puesto que al ser $\tau_p \sim > \tau_{reaccion}$ (tabla 6) esta probabilidad se hace prácticamente nula.

Por tanto, se puede concluir que el mejor material entre todos los estudiados es el Ge 2D con un grosor de 30 nm, puesto que es el de mayor η de entre los 3 elegidos.

	η (%)	NA (%)	NR (%)
GaAs 3D	7,0266	78,1154	14,8580
Ge 2D	17,7431	82,2569	0,00
GaAs 1D	0,0234	99,4188	0,5602

Cuadro 7: Eficiencia de fotocátalisis.

4.6. Tiempo de limpieza del tinte.

A continuación se hará un análisis de la eficiencia real que tendría la limpieza del tinte naranja de metilo. La constante solar o irradiancia solar total nos dice la cantidad de energía por m^2 y s que llega a la atmósfera terrestre, esta es $K_{\odot} = 1361 W/m^2$. Se calcula la cantidad de fotones a los que corresponde esta energía, para ello, aproximamos la energía de los fotones a los del pico de la distribución de Planck ($500nm$) para que el cálculo no se complique demasiado. La energía de un fotón en esta longitud de onda es de:

$$E_{\text{fotón}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} \approx 3,9756 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Es decir, el número de fotones que inciden en el material por s y m^2 será de:

$$\text{Número de fotones que inciden} = \frac{K_{\odot}}{E_{\text{fotón}}} = \frac{1361 \text{ W/m}^2}{3,9756 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 3,424 \times 10^{21} \text{ fotones/m}^2 \cdot s$$

A este resultado se le aplica la eficiencia obtenida en el apartado anterior para el Ge 2D, por tanto:

$$N^{\circ} \text{ huecos que reaccionan} = N^{\circ} \text{ de fotones que inciden} \cdot \eta \approx 6,0752 \times 10^{20} \text{ fotones/m}^2 \cdot s$$

El número de Avogadro es de $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$, es decir, la limpieza de una mol del tinte naranja de metilo con una placa de Ge de $1m^2$ tardaría:

$$t = \frac{N_A}{N^{\circ} \text{ fotones que reaccionan}} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{6,0752 \times 10^{20} \text{ fotones/m}^2 \cdot s} = 991,24 s/mol$$

El peso molecular del colorante es de $299,28g/mol$, es decir, el semiconductor tardaría aproximadamente 16,52 min en limpiar unos 300g de tinte en la disolución.

5. Conclusión

El proceso de la fotocátalisis depende mayoritariamente de la absorción en el material y del tiempo de vida medio de los portadores deseados. Debido a esto, los materiales 1D no son eficientes dado que sus pequeñas dimensiones hacen que la luz atraviese el material en un gran porcentaje.

Por otro lado los materiales 2D han presentado ventajas frente a los demás. La principal ha sido que conforme el grosor aumenta la energía de gap disminuye lo cual hace que la absorción sea mayor. Además se ha encontrado un buen comportamiento para todos los materiales ya que todas las transiciones son directas y todos presentaban la características que acabamos de comentar respecto a la absorción.

Aunque la probabilidad de no absorción es menor para el GaAs 3D que para el Ge 2D, esta es compensada por la probabilidad de no reacción del material 2D, puesto que es 0 debido a que su tiempo de vida media $\tau_p = 10^{-3}$ es mucho mayor al del material 3D. Esto hace que en definitiva el material con mejor eficiencia es el Ge 2D con $\eta = 17,7431\%$.

Además, se ha calculado que una placa de Ge de superficie $1m^2$ y grosor $30nm$ tardará en torno a 16,52 min en limpiar $1mol$ de tinte de metilo naranja.

A pesar de haber obtenido estos resultados, este modelo es una simplificación probablemente demasiado precipitada de la realidad debido a la cantidad de aproximaciones que se han realizado. Pensamos que el estudio teórico de la fotocátalisis como se ha realizado en este trabajo es interesante, pudiendo entender el proceso casi en su totalidad. Sin embargo, no tienen por qué ajustarse a la realidad.

En conclusión, hubiese sido más sencillo echar el tiempo atrás.

Referencias

- [1] Candal, Roberto J, Sara A Bilmes y Miguel A Blesa: *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. Red CYTED VIII-G, 2001.
- [2] CHÁVEZ SÁNCHEZ, CARLOS ALBERTO: *Estudio de la actividad fotocatalítica de colorantes en nanopartículas de cobre en ZnO*. 2018.
- [3] Pankove, Jacques I: *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.
- [4] Zhang, Liwu, Hanan H. Mohamed, Ralf Dillert y Detlef Bahnemann: *Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13(4):263–276, 2012, ISSN 1389-5567. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556712000457>.
- [5] *Properties of Si, Ge, and GaAs at 300K*, 2004. <https://eesemi.com/sigegaas.htm>.
- [6] *Dispositivos semiconductores*. <https://www.pveducation.org/es/>.
- [7] Green, Martin A.: *Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(11):1305–1310, 2008, ISSN 0927-0248. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808002158>.



Figura 13: Nosotros bebiéndonos el whisky naranja después de intentar separarlo metiéndole germanio.